

## Sintesis, Interaksi dan Karakterisasi Karboksimetil kitosan dengan ion Fe

Maria Erna

Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Riau, Kampus Binawidya km 12,5  
Pekanbaru, 28293, email: [bun\\_erna@yahoo.com](mailto:bun_erna@yahoo.com), Hp 08127613472

### ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis karboksimetil kitosan (KMK) dan dipelajari interaksinya dengan ion Fe. Berdasarkan analisis spektrum *FT-IR* KMK diketahui bentuk spektrumnya sama dengan referensi dan siap dipelajari afinitas pengikatannya dengan ion Fe. Hasil penelitian menunjukkan interaksi KMK dipengaruhi oleh konsentrasi awal Fe, pH, jumlah massa dan waktu interaksi. Makin besar konsentrasi awal Fe maka afinitas pengikatan makin besar dan sebaliknya makin besar massa KMK maka makin menurun afinitas pengikatannya. Sedangkan berdasarkan morfologi permukaan partikel KMK yaitu berdasarkan foto *SEM* terlihat permukaan partikel KMK sebelum berinteraksi dengan ion Fe berbentuk seratomikro (*microfiber*) dan setelah berinteraksi berubah menjadi bentuk bulat (*spherical*).

*Kata kunci: Afinitas pengikatan, Interaksi, Karboksimetil kitosan*

### ABSTRACT

It has been done synthesize carboxymethyl chitosan (CMC) and to study its interaction with Fe ions. Based on CMC *FT-IR* spectrum analysis, it shows that its spectrum shape is similar to references, and ready to learn its binding bonding affinity with Fe ions. This research results that CMC interaction is influenced by the initial concentration of Fe, pH, the number of mass, and the interaction time. The greater initial concentration of Fe yields greater binding affinity and conversely the greater mass of the CMC results the less its binding affinity. On morphology of particles surface using SEM images, particle surface of CMC before interacting with Fe ions is in the form of micro-fiber and after interacting with Fe ions changing to a spherical shape.

*Keyword: Binding affinity, Carboxymethyl chitosan, Interaction*

### PENDAHULUAN

Karboksimetil Kitosan (KMK) merupakan turunan kitosan yang berasal dari kitin yang diisolasi dari invertebrata laut (misalnya udang dan kepiting), darat, serangga, jamur serta ragi. Pada invertebrata, kitin berfungsi sebagai matriks penyusun eksoskeleton, sedangkan pada jamur berfungsi sebagai pembentuk dinding sel. Kitosan bersifat padatan, larut dalam asam asetat dan mudah didegradasi serta dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam bidang industri, kesehatan maupun kosmetik. Tetapi aplikasi kitosan terbatas sebab tidak larut dalam air (Fernandes,2004)



KMK mempunyai sifat yang penting yaitu larut dalam air, kapasitas pembentukan gel tinggi, toksisitas rendah dan biokompatibel baik, sehingga aplikasinya akan lebih luas (Xue, *et.al*, 2009). Contoh aplikasi KMK sebagai antimikroba, antioksidan, resin, adsorben, inhibitor korosi pada baja lunak dan digunakan sebagai bahan baku membran, masing-masing dilaporkan oleh Sun,L,*et.al* (2006), Sun,S, *et.al* (2008), Sun,S, *et.al* (2006), Wang, *et.al* (2008), Cheng, *et.al* (2007) dan Jing, *et.al* (2008). KMK banyak penggunaannya karena bersifat amphiprotik, hal ini sebabkan KMK mengandung gugus -COOH dan -NH<sub>2</sub> dalam molekulnya yang kaya akan pasangan-pasangan elektron bebas.

Interaksi KMK dengan ion Fe perlu dipelajari mengingat KMK berpotensi sebagai adsorben, sensor dan inhibitor korosi pada logam. Pada penelitian KMK disintesis dan interaksinya dengan ion Fe dipelajari berdasarkan nilai afinitas pengikatan dengan variasi konsentrasi awal ion Fe, nilai pH larutan, massa dan waktu interaksi. Karakterisasi interaksinya dipelajari dengan menggunakan *Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR)* dan bentuk morfologi permukaan partikel KMK dipelajari menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*.

## **METODE PENELITIAN**

Bahan yang digunakan adalah Kitosan (produksi laboratorium kimia analitik IPB dengan bahan baku dari limbah udang), Isopropanol, asam monokloroasetat, etanol, NaOH, HCl, dan serbuk Fe. Sedangkan alat-alat yang digunakan adalah oven, timbangan analitik, *Shaker*, *Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, pH meter, *Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS)* dan peralatan gelas yang umum dipakai.

KMK disintesis dengan cara mereaksikan Kitosan 1 g dengan NaOH 1,35 g dan pelarut (aquadest 2 mL + Isopropanol 8 mL) diletakkan dalam water bath 60°C. Kemudian tambahkan asam monokloroasetat 1,5 g yang telah dilarutkan kedalam isopropanol 2 mL dan direaksikan selama 4 jam. Reaksi dihentikan dengan menambahkan etanol 70% 20 mL. Padatan disaring dan dicuci dengan etanol 90% serta dikeringkan pada temperatur ruang.

Interaksi KMK dipelajari dengan mempersiapkan larutan induk Fe 1000 ppm dan larutan standar Fe (konsentrasi 1, 3, 6, 7 dan 9 ppm) serta disiapkan pH larutan Fe dengan variasi 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 9 yang diatur menggunakan NH<sub>4</sub>OH 1 M atau asam asetat 10%. Kemudian disiapkan massa KMK dengan variasi 1, 3, 5, 7 dan 10 (mg). Masing-masing larutan dengan variasi pH dan berat dibiarkan dengan waktu interaksi (variasi: 7,5; 15; 30; 60; 120 dan 240 menit) dengan menggunakan Shaker 200 rpm pada temperatur ruang. Kemudian larutan disaring dan filtratnya siap untuk dianalisa konsentrasi Fe dengan menggunakan AAS. Afinitas pengikatan KMK terhadap Fe ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m}$$

Keterangan;  $q$  = Afinitas pengikatan (ppm/mg)

$C_i$  = Konsentrasi awal Fe (ppm)

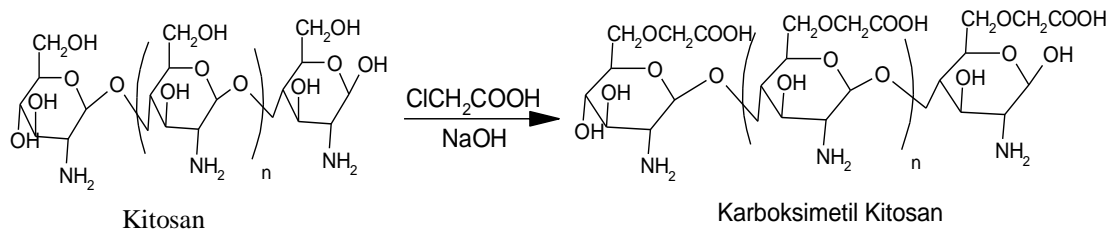
$C_f$  = Konsentrasi akhir Fe (ppm)

$m$  = Massa kitin atau turunannya (mg)

Analisis gugus fungsi yang terikat pada KMK dipelajari menggunakan *FT-IR* dan perubahan bentuk permukaan partikelnya dipelajari menggunakan *SEM*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

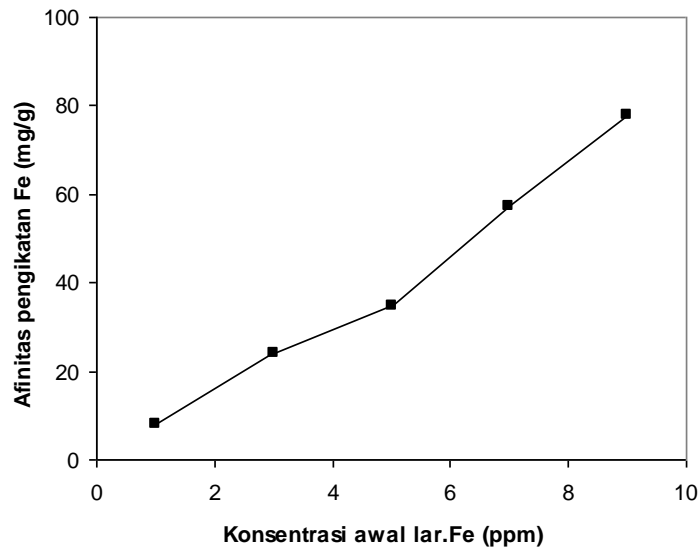
KMK disintesis dengan menggunakan metode yang dilaporkan oleh Pang (2007), yaitu dengan cara mereaksikan kitosan dengan asam monokloroasetat pada keadaan basa (NaOH). Skema reaksi pembentukan KMK dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Reaksi pembentukan karboksimetil kitosan

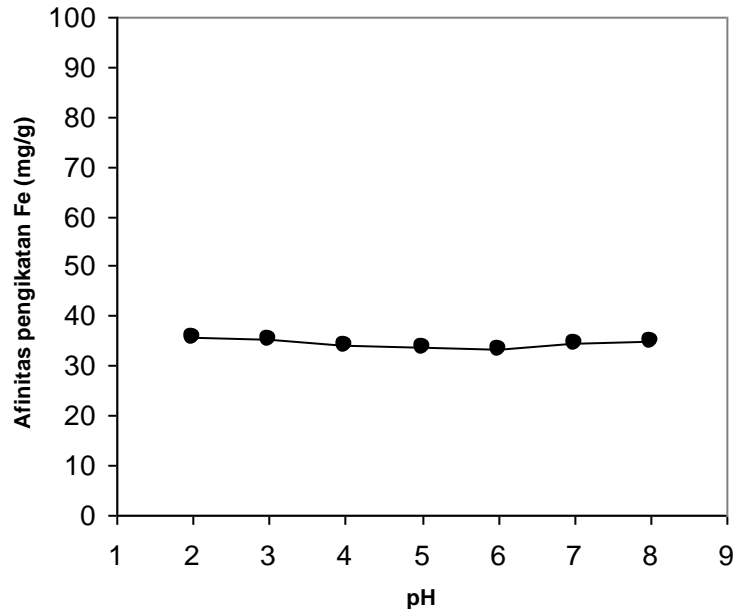
Interaksi KMK terhadap ion Fe dengan variasi konsentrasi ion Fe dapat dilihat pada Gambar 2. Terlihat semakin besar konsentrasi Fe maka afinitas pengikatannya

makin besar. Menurut Taboada, *et.al* (2003) hal ini disebabkan melimpahnya pasangan elektron bebas dari nitrogen gugus amino pada struktur KMK yang mampu mengikat ion logam. KMK berinteraksi dengan ion Fe membentuk senyawa kompleks melalui ikatan kovalen koordinasi. Ikatan kovalen terjadi karena pemakaian pasangan elektron secara bersama-sama.



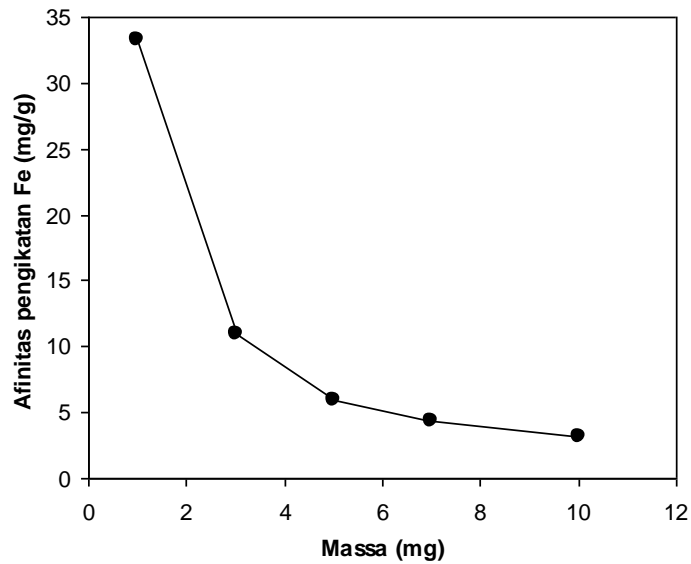
**Gambar 2.** Afinitas pengikatan KMK terhadap ion Fe dengan variasi konsentrasi Fe (massa KMK 1 mg, pH larutan Fe awal = 2 dan waktu interaksi 15 menit)

Gambar 3, menunjukkan afinitas pengikatan KMK terhadap ion Fe dipengaruhi oleh pH larutan Fe. Terlihat interaksi KMK dengan ion Fe tidak terlalu dipengaruhi pH, hal ini disebabkan karena KMK bersifat amphiprotik yaitu suasana asam lemah maka gugus  $-\text{NH}_3^+$  akan teradsorpsi dalam orbital-d dari Fe setengah penuh. Sedangkan dalam suasana basa lemah gugus fungsi  $-\text{COO}^-$  akan mengikat Fe yang bermuatan.



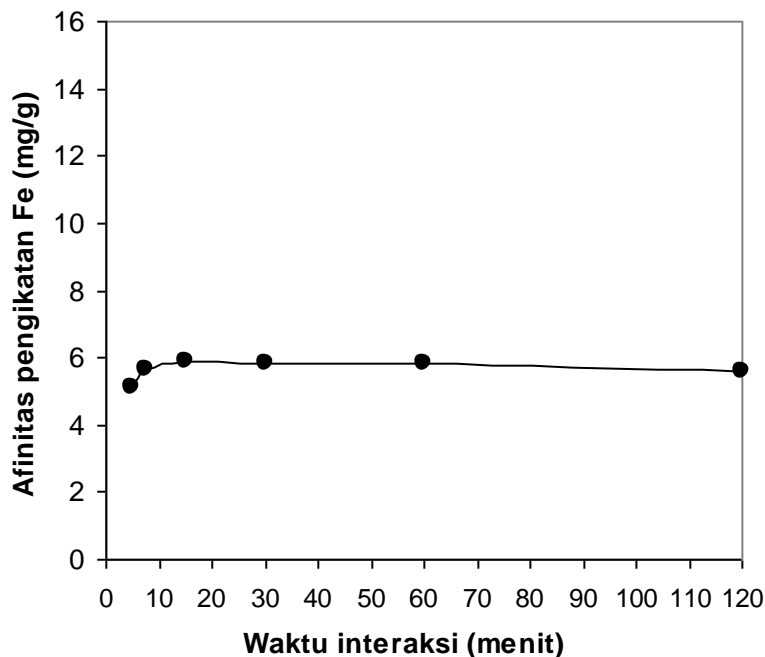
**Gambar 3.** Afinitas pengikatan KMK terhadap ion Fe dengan variasi pH (KMK 1 mg, konsentrasi awal Fe 5 ppm dan waktu interaksi 15 menit)

Afinitas pengikatan KMK terhadap ion Fe menurun dengan meningkatnya jumlah massa KMK, fenomena ini dapat dilihat pada Gambar 4. Hal ini terjadi karena pada jumlah massa tinggi terbentuk ikatan hidrogen intermolekul KMK yang akan mengurangi kemungkinan berinteraksi dengan ion Fe. (Xue, *et.al*, 2009). Ada tiga kemungkinan ikatan hidrogen intermolekul yang terjadi pada KMK yaitu ikatan H---N pada gugus amida, H---O pada gugus hidroksil dan H-----O pada gugus karbonil.



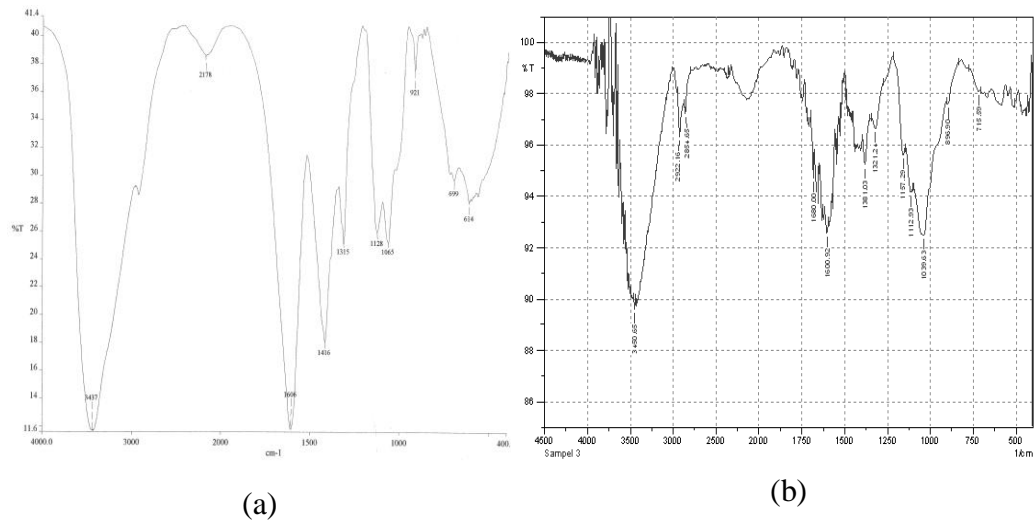
**Gambar 4.** Afinitas pengikatan KMK terhadap ion Fe dengan variasi massa KMK ((konsentrasi awal Fe 5 ppm, pH 6 dan waktu interaksi 15 menit)

Waktu interaksi KMK dengan ion Fe tidak terlalu dipengaruhi oleh waktu interaksi, dapat dilihat pada Gambar 5. Hal ini disebabkan gugus fungsi KMK cepat mengalami interaksi dengan ion Fe karena memiliki struktur molekulnya meruah. Kemungkinan jika waktu interaksi KMK ditingkatkan maka permukaan partikel KMK akan mengalami kejenuhan dan juga akan terjadi peristiwa desorpsi.



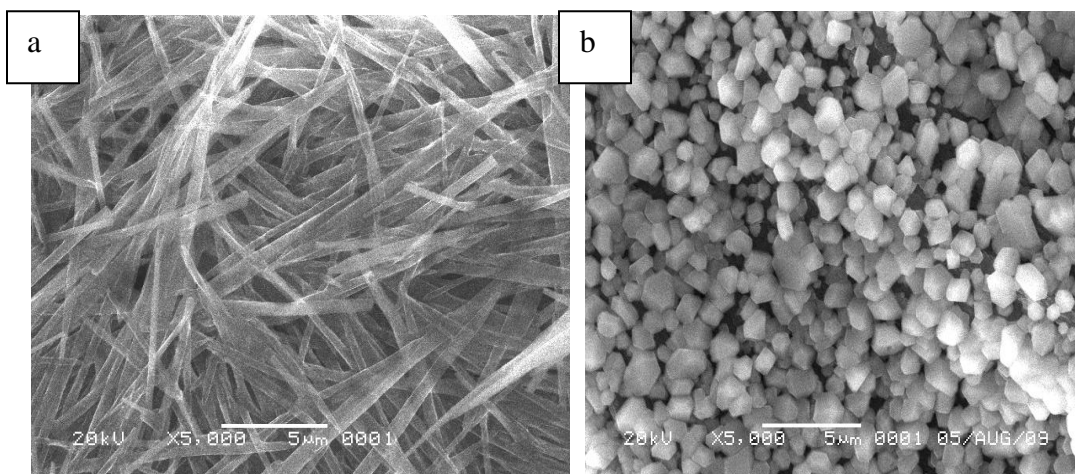
**Gambar 5.** Afinitas pengikatan KMK terhadap ion Fe dengan variasi waktu interaksi (konsentrasi awal Fe 5 ppm, pH 6 dan massa KMK 5 mg)

Spektrum *FT-IR* dari KMK sebelum dan setelah berinteraksi dengan ion Fe dapat dilihat pada Gambar 6. Terlihat bahwa vibrasi regangan gugus -O-H dan -N-H terjadi pada bilangan gelombang  $3437\text{cm}^{-1}$  dan puncak khas KMK muncul pada  $1606$  dan  $1416\text{cm}^{-1}$  yaitu gugus  $-\text{COO}-$  yang menunjukkan karboksimetilasi terjadi pada gugus amino pada kitosan. Puncak  $1065\text{cm}^{-1}$  menjadi lebih tajam dibandingkan dengan spektrum kitosan-1 dan puncak alkohol primer pada  $1030\text{cm}^{-1}$  tidak signifikan, hal ini menunjukkan juga bahwa karboksimetilasi juga terjadi pada gugus hidroksil primer pada kitosan. Hasil spektrum KMK sesuai dengan yang dilaporkan oleh Cai Ge dan Luo Ke (2005). Untuk spektrum *FT-IR* dari KMK setelah berinteraksi dengan ion Fe, terlihat puncak khas dari KMK yaitu pada bilangan gelombang  $1606$  dan  $1416\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{COO}-$ ) sudah tidak ada lagi. Hal ini menunjukkan gugus  $-\text{COO}-$  berperan dalam mengikat ion Fe.



**Gambar 6.** Spektrum *FT-IR* KMK: (a) sebelum berinteraksi dan (b) setelah berinteraksi dengan ion Fe

Pada Gambar 7, terlihat permukaan partikel KMK sebelum berinteraksi dengan ion Fe membentuk struktur *microfiber* (serat mikro) sehingga pori-porinya akan lebih banyak jumlahnya dan terdistribusi secara homogen. Sedangkan permukaan partikel KMK yang telah berinteraksi dengan ion Fe menyebabkan terjadi pemutusan ikatan pada molekul KMK menjadi bentuk *spherical* (bulat), sehingga molekul KMK banyak berikatan dengan ion Fe. Hal ini terjadi karena KMK larut dalam air.



**Gambar 7.** Foto *SEM* permukaan partikel KMK: a) sebelum dan b) setelah berinteraksi dengan ion Fe



## SIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan dapat dibuat kesimpulan sebagai berikut:

- Interaksi kitin dengan ion Fe dipengaruhi konsentrasi awal Fe, pH larutan Fe, massa kitin dan waktu interaksi.
- Kondisi interaksi minimum kitin terjadi pada konsentrasi awal Fe 7 ppm, pH 5, massa kitin 5 mg dan waktu interaksi 15 menit dengan afinitas pengikatan 11,7 ppm/mg.
- Kondisi interaksi minimum kitosan terjadi pada konsentrasi awal Fe 9 ppm, pH 4, massa kitin 7 mg dan waktu interaksi 7,5 menit dengan afinitas pengikatan 12,64 ppm/mg.

## UCAPAN TERIMA KASIH

## DAFTAR PUSTAKA

- Burke,A., Yilmaz,E dan Hasirci, N.** 2000. Evaluation of Chitosan As a Potential Medical Iron (III) Ion Adsorbent. *Turki J.Med Sci.* **30**: 341-348
- Chen, X and park, H.** 2003. Chemical characteristics of *O*-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. *Carbohydrate polymer.* **53**: 355-359
- de Abreu, F.R and Campana-Filho, S.P.,** 2008. Characteristics and properties of carboxymethyl chitosan. *Carbohydrate Polymer.* xxx: xxx-xxx
- Erna, M.** 2003. Pembuatan dan Karakterisasi Membran Komposit kitosan-polisulfon. Laporan Penelitian Lembaga Penelitian Universitas Riau. 23 hal
- Fernandes-Kim, S.O.** 2004. Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan as Affected by Different Processing Protocols. Thesis. The department of Food Science. Seoul National University
- Jing,M., Li.L.,Cheng.G.,Gao.C and Dong.S.** 2008. Preparation of N,O-Carboxymethyl Chitosan Composite Nanofiltration Membrane and its Rejection Performance for the Fermentation Effluent from a wine Factory. *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 16(2) 209-213
- Liang,X.,Wang,H.,Tian,H.,Luo,H and Cheng, J.** 2008. Synthesis, structure and properties of Novel Quarternized Carboxymethyl Chitosan with Drug Loading capacity. *Acta Phys-Chim.Sin.* **24** (2) 223-229

- Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R., and Yoshikawa, S.** 1983. Highly Deacetylated Chitosan and Its Properties. *J. App.Polymer Science*. **28**: 1909-1917
- Pang, H.T.,Chen,X.G.,Park,H.J and Keneddy,J.F.** 2007. Preparation and rheological properties of deoxycholate-chitosan and carboxymethyl-Chitosan in aqueous syatem. *Carbohydrate polymer*. 69: 419-425
- Sugunan, A., Thanachayanont, C., Dutta, J and Hilborn, J.G.** 2005. Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanopartikels. *Science and Technology of Advanced Materials*. **6**: 335-340
- Sun,L.,Du,Y.,Fan,L and Yang, J.** 2006. Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Quarternized Caarboxymetyl-Chitosan and Application as Pulp-Cap. *Polymer*. 47: 1796-1804
- Sun,S and Wang,W.** 2006. Adsorption Kinetics of Cu(II) ions Using N,O-Carboxymethyl-Chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. B131: 103-111
- Sun, S.,Wang,L and Wang, A.** 2006. Adsorption Properties of Crosslinked Carboxymetyl-Chitosan Resin with Pb(II) as Template Ions. *Journal of Hazardous Materials*. B136: 930-937
- Wang.L and Wang.A.** 2008. Adsorption properties of congo red from aqueaous solution onto N,O-Carboxymethyl-Chitosan, *Bioresource Technology*, **99**:1403-1408
- Xue,X.,Li,L and He,J.** 2009. The Performance of Carboxymethyl Chitosan in Wash-off Reactive Dyeings. *Carbohydrate Polymer*. 75:203-207
- Zhou, L., Wang, Y., Liu,Z dan Huang, Q.** 2006. Carboxymethyl Chitosan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Preparation and adsorption behavior toward Zn<sup>2+</sup> ions. *Acta phisico-chimikca*. 22(11), 1342 – 1346