

KOPOLIMERISASI CANGKOK DAN KARAKTERISASI LEMBARAN KITOSAN TERIRADIASI

(GRAFT COPOLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN IRRADIATED SHEET)

Gatot Trimulyadi Rekso

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi-BATAN
Jl. Lebak Bulus Raya No. 49, Jakarta-Selatan

E-mail : gatot2811@yahoo.com

Received 10 Maret 2014.; revised :04 April 2014; accepted : 07 April 2014

ABSTRAK

Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi hasil kopolimerisasi cangkok lembaran kitosan dengan asam akrilat yang teriradiasi sinar gamma ^{60}Co . Lembaran kitosan diiradiasi pada kondisi atmosfer udara dan suhu kamar. Selanjutnya lembaran kitosan dimasukkan dalam larutan monomer asam akrilat pada variasi konsentrasi 10% (v/v), 20% (v/v), 30% (v/v), dan 40% (v/v) dengan waktu reaksi 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, dan 5 jam serta suhu 50 °C, 60 °C, 70 °C, dan 80 °C. Reaksi kopolimerisasi cangkok dilakukan dalam aliran nitrogen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa hasil kopolimerisasi meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi monomer asam akrilat dan suhu reaksi. Kondisi optimal kopolimerisasi adalah pada dosis total radiasi 12 kGy dengan konsentrasi asam akrilat 30% dan suhu reaksi 70 °C serta waktu reaksi selama 3 jam. Hasil kopolimerisasi cangkok yang diperoleh sebesar 45,8%. Telah terjadinya kopolimerisasi cangkok pada lembaran kitosan ditunjukkan dengan adanya perubahan pada spektrum infra merah dengan munculnya gugus karbonil yang diukur dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*. Sifat termalnya yang ditentukan dengan *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* menunjukkan bahwa terjadi perubahan titik leleh sebesar 2,3 °C dan muncul puncak baru pada 343,5 °C.

Kata kunci : Radiasi, Kopolimerisasi, Kitosan, Asam akrilat

ABSTRACT

Studies on radiation induced graft copolymerization of acrylic acid onto chitosan sheet and its characterization has been carried out. The irradiation of samples chitosan sheet was carried out in ^{60}Co gamma irradiation source. The chitosan sheet was irradiated in presence of atmospheric oxygen at room temperature. An acrylic acid monomer solution in various concentration of 10% (v/v), 20% (v/v), 30% (v/v), and 40% (v/v) was then introduced into irradiated chitosan sheet and the graft copolymerization was carried out in a nitrogen atmosphere at reaction periods of 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours, and 5 hours and at temperatures of 50 °C, 60 °C, 70 °C, and 80 °C. The results showed that the percentage of grafting increased with increasing acrylic acid concentration and temperature. The optimum conditions for the copolymerization is achieved at a total radiation dose of 12 kGy, with acrylic acid concentration of 30%, temperature of 70 °C and reaction period of 3 hours. The yield of graft copolymerization was 45.8%. The presence of acrylic acid on chitosan was demonstrated by Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectrum. Thermal properties were measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC) the melting point decrease 2.3 °C and new peak appeared at 343.5 °C.

Keywords : Radiation, Copolymerization, Chitosan sheet, Acrylic acid

PENDAHULUAN

Pemanfaatan energi radiasi pada modifikasi polimer telah banyak diteliti dan diaplikasikan. Kemampuan radiasi pengion untuk memproduksi radikal bebas telah menjadikan radiasi pengion sebagai bagian

penting dalam modifikasi polimer (Saraydin *et al.* 2004). Untuk mendapatkan polimer jenis baru, seperti polimer alam atau sintetik yang bersifat hidrofobik dapat dibentuk sifat hidrofiliknya

dengan teknik mencangkokkan monomer hidrofilik (Wasikiewiez *et al.* 2005).

Kitosan adalah hasil deasetilasi dari kitin yang merupakan polimer alam, banyak terdapat pada kulit udang dan kepiting sebagai N-asetil-D-glukosamin (Karmas 1982). Sifat paling khas kitosan adalah kemampuannya membentuk kompleks logam dengan gugus amino sebagai donor elektron sehingga dapat diaplikasikan sebagai adsorben pengompleks (Angka *et al.* 2000, Johnson 1982).

Agar kemampuan kitosan mengikat logam lebih tinggi maka perlu dilakukan modifikasi antara lain dengan mencangkokkan gugus fungsi sehingga produk baru dapat berfungsi ganda, selain sebagai pengkompleks dapat juga berfungsi sebagai adsorben penukar ion (Fei *et al.* 2000).

Modifikasi kitosan secara kimia relatif sulit dilakukan karena kelarutan kitosan yang rendah dan untuk mendapatkan hasil yang optimal sistem harus dalam fasa homogen serta diperlukan katalis tertentu yang relatif mahal (Nagasawa *et al.* 2004). Oleh karena itu akan diteliti modifikasi kitosan dengan teknik iradiasi. Modifikasi kitosan menggunakan teknik iradiasi merupakan metode yang paling efisien. Daya tembus radiasi yang tinggi memungkinkan pembentukan pusat aktif yang merata di seluruh bagian sehingga produk akan lebih homogen, selain itu prosesnya dapat berlangsung dalam fasa heterogen dan tidak memerlukan bahan tambahan inisiator maupun katalis (Wasikiewiez *et al.* 2006).

Penelitian yang akan dilakukan yaitu modifikasi lembaran kitosan dengan mencangkokkan monomer hidrofilik asam akrilat dengan teknik iradiasi sehingga dihasilkan produk baru yaitu kitosan-g-Aac. Pemeriksaan yang dilakukan pada penelitian ini adalah hasil kopolimerisasi cangkok meliputi hasil pencangkokan (%), homopolimer yang terbentuk (%) secara gravimetri, gugus fungsi dengan FTIR, dan sifat termal dengan DSC.

BAHAN DAN METODE

Persiapan Sampel Lembaran Kitosan

Bahan penelitian yang digunakan adalah limbah kulit udang putih (*Peneaus Merquensis*) yang diperoleh dari Desa Gebang, Cirebon. Kulit udang dengan bobot kurang lebih 5 kg yang telah kering dan telah dibersihkan dari kotoran-kotoran yang masih melekat, sehingga diperoleh kulit udang yang bersih dan selanjutnya dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 50 °C. Setelah itu, dilakukan isolasi untuk

memperoleh kitin melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi (Knoor 1984).

Kitin yang telah diperoleh kemudian dilakukan proses deasetilasi dengan proses refluks menggunakan larutan natrium hidroksida 50% (w/w) selama 3 jam pada suhu 50 °C. Hasil yang diperoleh kemudian dicuci dan dibilas dengan menggunakan akuades sampai dengan pH mendekati netral.

Pembuatan lembaran *film* dilakukan dengan melarutkan 15 g kitosan dalam 500 mL asam asetat glasial 1%, pada suhu 50 °C selama 60 menit. Kemudian larutan kitosan dituangkan ke media cetak (kaca) dengan ukuran 10 cm x 10 cm dan dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 50 °C.

Proses Iradiasi

Sebelum proses kopolimerisasi, iradiasi lembaran kitosan dilakukan dalam atmosfer udara. Sampel dalam ampul yang telah disiapkan diiradiasi dengan menggunakan sinar gamma dengan sumber Co-60 di PATIR BATAN, Pasar Jumat, Jakarta. Dosis total yang digunakan pada percobaan ini adalah 15 kGy dengan laju dosis 7,2 kGy/jam.

Proses Kopolimerisasi Cangkok

Pada lembaran kitosan yang telah diiradiasi, selanjutnya ditambahkan larutan monomer asam akrilat dengan variasi konsentrasi 10% (v/v), 20% (v/v), 30% (v/v), dan 40% (v/v). Sebagai pelarut asam akrilat digunakan larutan air dan metanol dengan perbandingan 7 : 3. Kemudian campuran ini dipanaskan dalam pemanas air pada suhu 50 °C, 60 °C, 70 °C, dan 80 °C dengan kondisi atmosfer nitrogen dibiarkan bereaksi selama rentang waktu 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, dan 5 jam.

Lembaran kitosan yang telah dicangkok, kemudian dipisahkan dari larutan monomer dengan pencucian menggunakan air hangat untuk menghilangkan monomer dan homopolimer yang masih menempel. Setelah itu direndam dalam air suling selama 24 jam, kemudian dibilas lagi dengan menggunakan air hangat. Proses pembersihan dilanjutkan dengan ekstraksi menggunakan soklet dengan pelarut metanol selama 24 jam secara terus menerus. Kemudian dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 50 °C selama 8 jam. Penentuan hasil kopolimerisasi cangkok (%) serta homopolimer yang terbentuk (%) ditentukan dengan menggunakan metode gravimetri.

Penentuan Hasil Kopolimerisasi Cangkok

Hasil kopolimerisasi cangkok ditentukan berdasarkan perbedaan berat lembaran kitosan setelah kopolimerisasi cangkok dibandingkan dengan berat lembaran kitosan mula-mula.

Rumus yang digunakan :

Hasil kopolimerisasi cangkok (%)

$$= \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

W_1 = berat kering lembaran kitosan awal (g)

W_2 = berat lembaran kitosan kering setelah kopolimerisasi dan dibersihkan serta dihilangkan homo polimernya (g)

W_3 = berat kering setelah reaksi pencangkokan (g)

Penentuan homo polimer yang terbentuk :

$$\text{Homo Polimer (\%)} = \text{HC} + \text{GL} \quad (2)$$

HC = homo polimer di sampel
 $= \frac{W_3 - W_2}{W_A} \times 100\%$

GL = gel di larutan
 $= (\text{berat kering gel} / W_A) \times 100\%$

W_a = berat awal monomer yang dipergunakan (g)

Pengujian Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Lembaran kitosan dan kitosan yang telah dikopolimerisasi sebanyak kurang lebih 2 mg, kemudian dimasukkan ke dalam tempat sampel dan selanjutnya dilakukan pengukuran absorpsi pada daerah panjang gelombang infra merah dengan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat pada sampel yang diperiksa. Pengujian dilakukan untuk kitosan dan kitosan yang telah dikopolimerisasi cangkok.

Pengujian Sifat Termal Dengan DSC

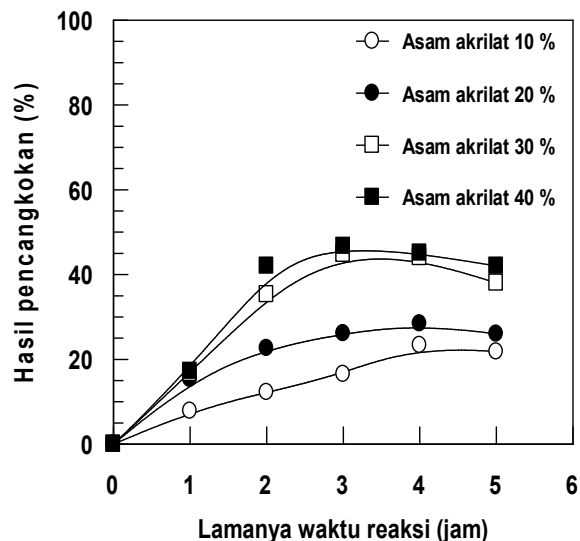
Sampel (2,0 g sampai dengan 3,0 g) dimasukkan ke dalam mangkuk alumunium, selanjutnya ditekan dan dipadatkan dengan alat pres. Kemudian diperiksa sifat termalnya pada selang suhu 50 °C sampai dengan 500 °C dengan kecepatan pemanasan 10 °C/menit. Pengujian dilakukan pada serbuk kitosan dan kitosan yang telah dikopolimerisasi cangkok.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Konsentrasi Monomer dan Waktu Reaksi

Pengaruh konsentrasi monomer asam akrilat dalam pelarut air - metanol dengan perbandingan berat 7 : 3 dievaluasi dengan waktu reaksi selama 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, dan 5 jam terhadap hasil kopolimerisasi cangkok, ditunjukkan pada Gambar 1.

Kopolimerisasi cangkok asam akrilat pada kitosan menunjukkan hasil kopolimerisasi cangkok meningkat dengan bertambahnya konsentrasi asam akrilat dan waktu reaksi. Hal ini dapat dijelaskan bahwa meningkatnya konsentrasi monomer berarti jumlah monomer ke dalam matriks kitosan akan bertambah besar, disamping itu kemungkinan tumbukan antara molekul monomer dengan radikal kitosan yang terbentuk akan meningkat pula. Akan tetapi pada konsentrasi diatas 30% peningkatan hasil kopolimerisasi cangkok relatif rendah, hal ini dikarenakan terbentuknya homo polimer yang lebih tinggi sehingga meningkatkan viskositas larutan yang menyebabkan hambatan difusi monomer ke dalam matriks lembaran kitosan (Radoslaw *et al.* 2003)



Gambar 1. Hubungan antara hasil kopolimerisasi yang terbentuk pada berbagai konsentrasi asam akrilat dan waktu reaksi tertentu

Hubungan antara homo polimer yang terbentuk dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi monomer asam akrilat yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 2.

Kenaikan suhu reaksi menyebabkan meningkatnya mobilitas monomer untuk menuju pusat aktif, disamping itu juga derajat pengembangan matrik polimer akan lebih besar (Zhai *et al.* 2003). Dengan demikian, meningkatnya suhu akan meningkatkan laju difusi monomer ke dalam matriks polimer yang mengandung radikal kitosan, yang berarti akan meningkatkan pula laju kopolimerisasi cangkok monomer ke kitosan. Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa pada suhu diatas 70 °C, kenaikan suhu pada 80 °C tidak menunjukkan kenaikan hasil kopolimerisasi cangkok yang terlalu besar. Hal ini disebabkan karena kenaikan suhu meningkatkan mobilitas radikal monomer yang terbentuk dan mendorong untuk terbentuknya homo polimer sehingga larutan lebih cepat mengental, yang mengakibatkan kesulitan monomer untuk menuju pusat aktif kitosan

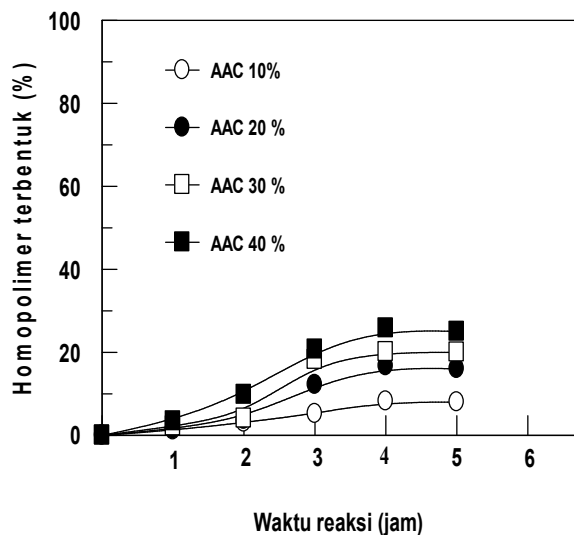
(Zhan *et al.* 2004). Pada suhu 70 °C dan 80 °C diatas waktu 3 jam terjadi penurunan hasil kopolimerisasi cangkok karena homo polimer yang terbentuk lebih dominan dan larutan sudah mengental.

Energi Aktivasi Kopolimerisasi Cangkok Asam Akrilat

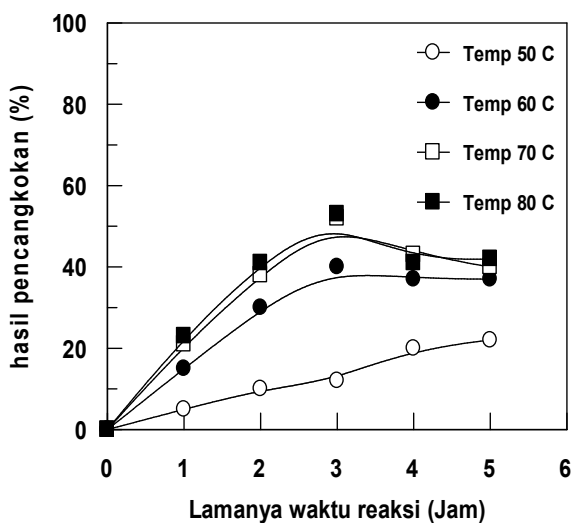
Dari pengaruh suhu dan lamanya kopolimerisasi cangkok pada Gambar 3 dapat ditentukan energi aktivasi reaksi kopolimerisasi cangkok berdasarkan persamaan :

$$R_p = A e^{-E_a/RT} \text{ penurunan persamaan menjadi : } \log R_p = -E_a / 2,303 RT + C \quad \dots(3)$$

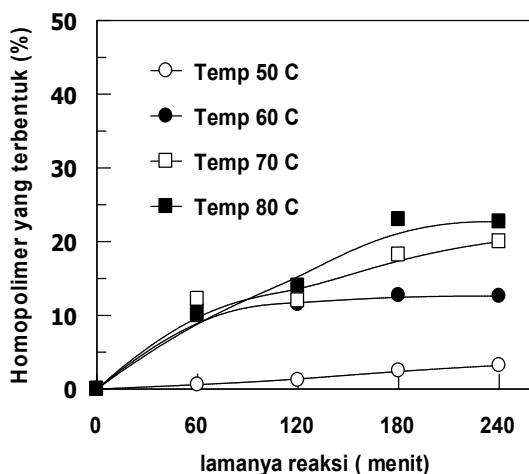
Untuk menghitung energi-energi aktivasi kopolimerisasi cangkok dibuat kurva hubungan antara kecepatan kopolimerisasi cangkok R_p sebagai ordinat dan $1/T$ sebagai absis (Zang *et al.* 2007). Hasil yang diperoleh dapat terlihat pada Gambar 5.



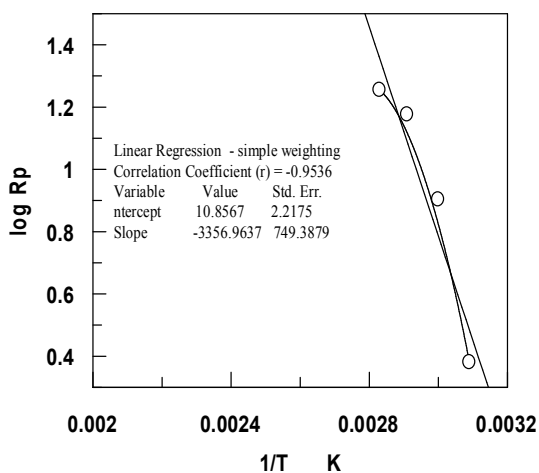
Gambar 2. Hubungan antara homo polimer asam akrilat yang terbentuk pada berbagai konsentrasi asam akrilat dan waktu reaksi tertentu



Gambar 3. Hubungan antara hasil kopolimerisasi yang terbentuk pada berbagai suhu reaksi dan waktu reaksi tertentu



Gambar 4. Hubungan antara homo polimer asam akrilat yang terbentuk dengan lamanya reaksi pada berbagai suhu reaksi



Gambar 5. Hubungan antara log Rp dan 1/T

Energi aktivasi kopolimerisasi cangkok asam akrilat :

$$\begin{aligned}
 E_a &= - 2,303 \times \text{slope} \times R \quad \dots(4) \\
 &= - 2,303 \times (- 3356,9637) \times 1,98 \text{ kalori/mol} \\
 &= 15,30 \text{ kkal/mol}
 \end{aligned}$$

Dari hasil perhitungan di atas menunjukkan bahwa energi aktivasi kopolimerisasi lembaran kitosan dengan asam akrilat sebesar 15,30 kkal/mol.

Pengujian Dengan Spektrofotometer FTIR

Pengujian sifat serapan gelombang infra merah dengan FTIR dilakukan pada sampel

kitosan yang belum dan yang telah dikopolimerisasi dengan asam akrilat dengan hasil kopolimerisasi cangkok sebesar 45,8% yang merupakan hasil kopolimerisasi cangkok tertinggi dan ditunjukkan pada Gambar 6. Pada Gambar 6, spektrum FTIR untuk lembaran kitosan dapat dilihat puncak serapan yang tinggi pada 2118 cm^{-1} dan 1363 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metil dan pada daerah 3485 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksil. Pita serapan yang khas dengan intensitas yang kuat pada spektrum kitosan terdapat pada daerah 2875 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus N-H.

Pada kitosan yang telah dikopolimerisasi cangkok dengan asam akrilat muncul puncak baru pada daerah 1760 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karbonil dengan intensitas rendah sesuai dengan hasil kopolimerisasi cangkok yang rendah juga. Hal ini menandakan bahwa monomer asam akrilat telah tercangkokkan pada kitosan.

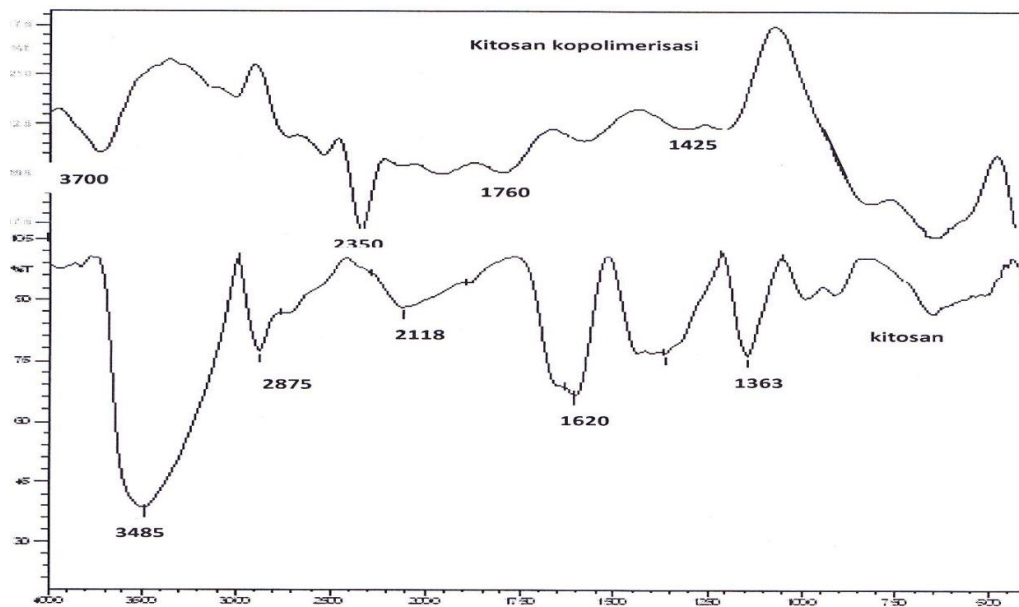
Pengujian Sifat Termal Menggunakan DSC

Dalam penelitian ini, pengujian sifat termal dilakukan pada sampel kitosan yang belum dikopolimerisasi dan kitosan yang telah dikopolimerisasi dengan asam akrilat dengan hasil pencangkokkan sebesar 45,8% dan ditunjukkan pada Gambar 7.

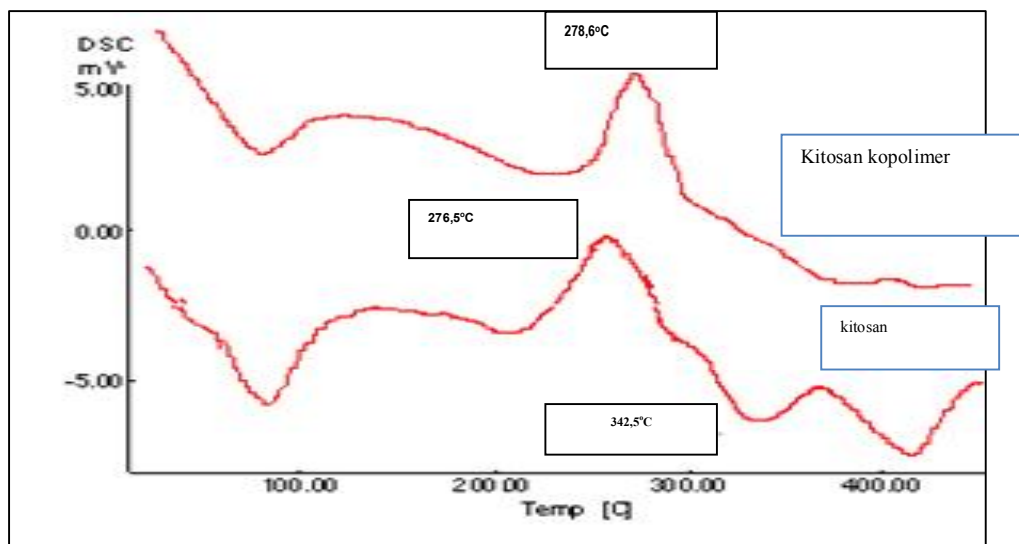
Pada Gambar 7 menunjukkan kitosan mempunyai suhu dekomposisi yang lebih tinggi ($278,8 \text{ }^\circ\text{C}$) dibandingkan dengan kitosan yang telah dikopolimerisasi ($276,5 \text{ }^\circ\text{C}$) untuk hasil pencangkokkan 45,8%. Penurunan tersebut, diduga disebabkan oleh hasil interaksi radiasi foton gamma dengan kitosan yang merusak struktur fase kristalin kitosan (Chen *et al.* 2004). Selain itu, dengan semakin besarnya hasil pencangkokkan berarti kitosan mengalami pengembangan (*swelling*) akibat difusi monomer ke pusat aktif kitosan. Hal tersebut menyebabkan susunan molekul kitosan tidak dapat kembali ke bentuk susunan semula, sehingga fase kristalannya menjadi berkurang.

Pada kitosan yang ditambahkan asam akrilat muncul puncak-puncak endotermis baru pada suhu $342,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Puncak endotermis baru tersebut kemungkinan berasal dari reaksi dehidrasi gugus karboksilat yang berdampingan dalam kitosan-asam akrilat. Reaksi dehidrasi gugus karboksilat akibat pemanasan ditunjukkan pada Gambar 8 (Dafader *et al.* 2006).

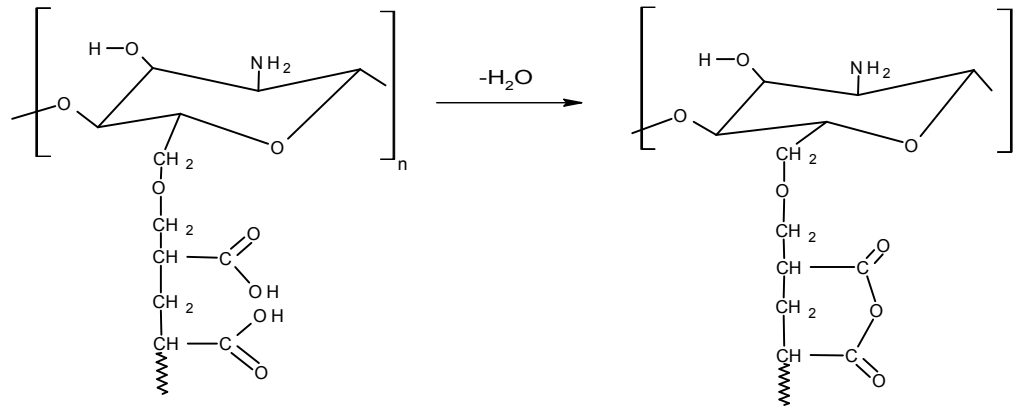
Dengan munculnya puncak baru tersebut telah membuktikan bahwa telah terjadi reaksi kopolimerisasi antara kitosan dengan asam akrilat.



Gambar 6. Spektrum infra merah lembaran kitosan dan kitosan kopolimer



Gambar 7. Termogram DSC kitosan dan kitosan kopolimer



Gambar 8. Reaksi dehidrasi gugus karboksilat yang berdampingan akibat pemanasan

KESIMPULAN

Dari hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa kopolimerisasi cangkok asam akrilat pada kitosan menunjukkan hasil kopolimerisasi cangkok yang meningkat dengan bertambahnya konsentrasi asam akrilat, waktu, dan suhu reaksi. Waktu reaksi yang optimum adalah 3 jam dengan konsentrasi asam akrilat 30% (v/v) dan suhu 70°C. Energi aktivasi kopolimerisasi lembaran kitosan dan asam akrilat adalah 15,30 kkal/mol. Hasil pengukuran serapan infra merah dengan menggunakan FTIR menunjukkan monomer asam akrilat telah tercangkokkan dengan ditandai munculnya puncak serapan gugus karbonil pada daerah 1760 cm^{-1} . Pada pengujian sifat termal dengan menggunakan DSC menunjukkan adanya penurunan titik leleh sebesar 2,3°C pada lembaran kitosan yang dikopolimerisasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Angka, S.L. dan M.T.Suhartono. 2000. *Bioteknologi hasil laut*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Chen, P., W. Zhang, W. Luo, and Y. Fang. 2004. Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their application in agriculture. *J. Appl. Polym. Sci.* 93: 1748-1755.
- Dafader, N.C., M.E. Haque, F. Akhtar, and M. U. Ahmad. 2006. Study on grafting of different types of acrylic monomers onto natural rubber by γ -rays. *Radiat. Phys. Chem.* 75: 168-172.
- Fei, B., R.A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, and T. Kume. 2000. Hydrogel of biodegradable

cellulose derivatives irradiation induced crosslinking of CMC. *J. Appl. Polym. Sci.* 78: 278-283.

- Johnson. 1982. *Chemistry and biochemistry of marine food product*. Connecticut: AVI Publishing.
- Karmas, E. 1982. *Meat, poultry and seafood technology*. USA: Noyes Data Corporation.
- Knorr, D. 1984. Use of continues polymer in food. *Food Technology* 42: 593-595.
- Nagasawa, N., T. Yagi, T. Kume, and F. Yoshii. 2004. Radiation crosslinking of carboxymethyl starch. *Carbohydrate Polymers* 58: 109-113.
- Saraydin, D., E. Karadag, Y. Isikver, N. Sahinef, and O. Guven. 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogel with crosslinkers. *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.* 41: 419-431.
- Wasikiewicz, J. M., F. Yoshii, N. Nagasawa, R.A. Wach, and H. Mitomo. 2005. Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical, and ultraviolet methods. *Radiat. Phys. Chem* 73: 287-295.
- Wasikiewicz, J. M., H. Mitomo, N. Nagasawa, T. Yagi, M. Tamada, and F. Yoshii. 2006. Radiation crosslinking of biodegradable carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan. *Journal of Applied Polymer Science* 102: 758-767.
- Zhai, M., F. Yoshii, and T. Kume. 2003. Radiation modification of starch based plastic sheets. *Carbohydrate Polymers* 52: 311-317.

Zhan, F. L., M. Z. Liu, M. Y. Guo, and L. Wu. 2004. Preparation of superabsorbent polymer with slow-release phosphate fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science* 92: 3417-3421

Zhang, J., Q. Wang, and A. Wang. 2007. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. *Carbohydrate Polymers* 68: 367-374.

1