

SINTESIS O-[N,N-BIS(2-HIDROKSIETIL)ASETAMIDO]SELULOSA MELALUI REAKSI SELULOSA MEMBENTUK CMC DILANJUTKAN DENGAN AMIDASI MENGGUNAKAN DIETANOLAMINA

Adil Ginting, Mimpin Ginting, Hotlan Heber Situmeang
Departemen Kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara
Jalan Bioteknologi No. 01 Kampus USU Medan 20155
Email : ginting.adil@yahoo.com

ABSTRACT

Cellulose from paper pulp was alkalized with NaOH 30% then carboxymethylated with monochloroacetic acid gave carboxymethyl cellulose (CMC). CMC resins then alkalized again with NaOH 30% gave sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) before amidation reaction with diethanolamine. Amidation reaction with diethanolamine was carried out in two step: in the first step, Na-CMC was reacted with ethanol, and in the second step, ethyl ester carboxymethyl cellulose reacted with diethanolamine gave O-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)acetamido]cellulose. FT-IR spectroscopy analysis indicated C-N amide vibration in the region 1436 cm^{-1} and in the 1562 cm^{-1} region attributed to vibration of C=O group. Morphological analysis using SEM showed homogeneous and porous at their structure.

Keywords : Cellulose, Carboxymethylcellulose (CMC), Amidation, Diethanolamine

PENDAHULUAN

Selulosa merupakan polimer senyawa organik yang paling melimpah di bumi. Produksi selulosa dari tanaman diprediksi mencapai 10^{12} ton setiap tahunnya. Setiap tumbuhan diyakini mengandung sekitar minimal 33% selulosa, di mana pada kayu terdapat sekitar 50% selulosa, sementara pada kapas mengandung sekitar 90% selulosa. Selulosa yang diproduksi sebagian besar diolah menjadi bubur kertas, bahan pokok, dan ada juga yang digunakan untuk proses kimia yang berkelanjutan. Proses kimia yang telah dilakukan terhadap selulosa sangatlah beragam, seperti esterifikasi selulosa, karbanilasi selulosa, dan eterifikasi selulosa (Granstrom. 2009)

Karboksimetil selulosa (CMC) merupakan turunan dari selulosa yang diperoleh melalui eterifikasi selulosa menggunakan asam monokloroasetat. Fungsi CMC yang terpenting adalah sebagai pengental, stabilisator, pembentuk gel, sebagai pengemulsi dan dalam beberapa hal dapat meratakan penyebaran antibiotik (Winarno, 1997).

Wijayani (2005) telah meneliti tentang CMC yang disintesis dari selulosa eceng gondok menggunakan metode perbandingan antara penambahan asammonokloroasetat dan perbandingan penambahan NaOH. Nisa (2014) telah meneliti tentang CMC dari kulit buah kakao dengan metode perbandingan penambahan asam trikloroasetat dan perbandingan variasi waktu. Wulandari (2014) telah meneliti tentang sintesis O-karboksimetil N-lauril kitosan melalui eterifikasi kitosan dengan asam monokloroasetat dan diikuti asilasi dengan lauroil klorida. Kitosan merupakan turunan selulosa yang telah mengalami transformasi gugus fungsi pada atom C-2 di mana gugus OH berubah menjadi gugus NH_2 sehingga menjadikannya lebih reaktif dari selulosa itu sendiri.

CMC memiliki gugus fungsi karboksilat bebas yang dapat diamidasi maupun diesterifikasi diikuti proses aminasi sehingga menghasilkan turunan CMC yang potensinya dinilai menjadi lebih baik dan lebih optimal dibandingkan CMC itu sendiri. Ningrum (2012) telah meneliti tentang pengaruh natrium karboksimetil selulosa sebagai *gelling agent* terhadap karakteristik fisik emulgel analgetik dengan zat aktif metil salisilat dan mentol. Anah (2010) telah meneliti tentang CMC-g-poli(acrylic acid)/monmorilonit superabsorben polimer hidrogel komposit melalui proses kopolimerisasi cangkok. Thanh dan Tuyen (2009) juga ikut meneliti beberapa turunan selulosa menggunakan dietanolamina dan etilendiamina serta diaplikasikan sebagai pengadsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Mn^{2+} , serta menjelaskan bahwa penyerapan ion logam menggunakan etilendiamina lebih efektif dibanding menggunakan dietanolamina. Dari uraian di atas, peneliti tertarik mensintesis O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa dari CMC melalui amidasi menggunakan dietanolamina di mana dengan terjadinya transformasi gugus fungsi dari karboksilat menjadi amida diharapkan dapat mengubah porositas dari CMC dengan bantuan pelarut protik isopropanol.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat – alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Neraca analitis, *Hotplate stirrer*, Termometer, Labu leher, Labu takar, Gelas ukur, Beaker gelas, Corong penetes, Spektrofotometer FT-IR, dan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Bahan

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Pulp Kertas, NaOH pellet, Asam Monokloroasetat, H_2O_2 30%, Isopropanol, Dietanolamina.

Prosedur Kerja

Pembuatan Karboksimetil Selulosa

Sebanyak 4 gram serbuk pulp kertas dimasukkan ke dalam labu leher dua 500 mL lalu ditambahkan 30 mL isopropanol dan 30 mL NaOH 30%. Dirangkai alat refluks kemudian dipanaskan pada suhu $55^{\circ}C$ - $65^{\circ}C$ sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 1 jam. Ditambahkan larutan 12 gram asam monokloroasetat dalam 40 mL isopropanol setetes demi setetes menggunakan corong penetes selama 1 jam dan dipanaskan kembali selama 4 jam pada suhu $55^{\circ}C$ - $65^{\circ}C$. Karboksimetil selulosa yang terbentuk dinetralkan dengan asam asetat glasial hingga $pH = 7$, kemudian disaring. Selanjutnya dicuci dengan 50 mL etanol 96% lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu $50^{\circ}C$. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan alat spektrofotometer FT-IR dan SEM.

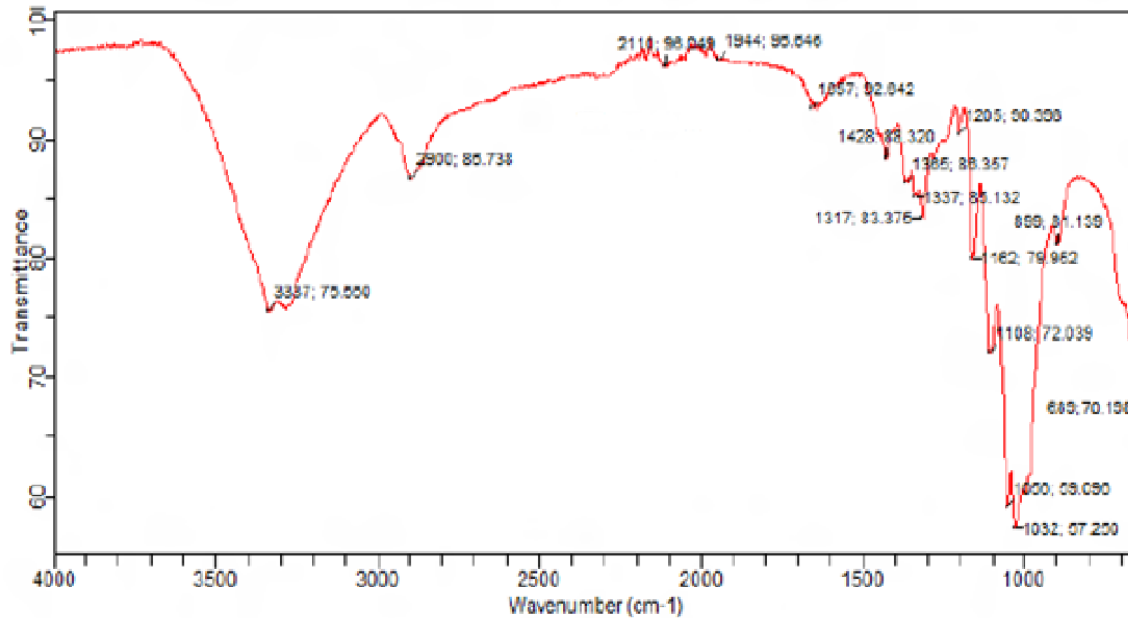
Pembuatan O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa

Sebanyak 2 gram karboksimetil selulosa dimasukkan ke dalam labu leher tiga 500 mL lalu ditambahkan 40 mL isopropanol dan 30 mL NaOH 30%. Dirangkai alat refluks kemudian dipanaskan pada suhu $55^{\circ}C$ - $65^{\circ}C$ sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 1 jam. Ditambahkan 30 mL etanol 96% dan 3 mL dietanolamina lalu dipanaskan selama 8 jam pada suhu $55^{\circ}C$ – $65^{\circ}C$. Endapan yang terbentuk dipisahkan dan dicuci dengan 50 mL etanol 96% sebanyak 3 kali lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu $50^{\circ}C$. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan alat spektrofotometer FT-IR dan SEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Selulosa

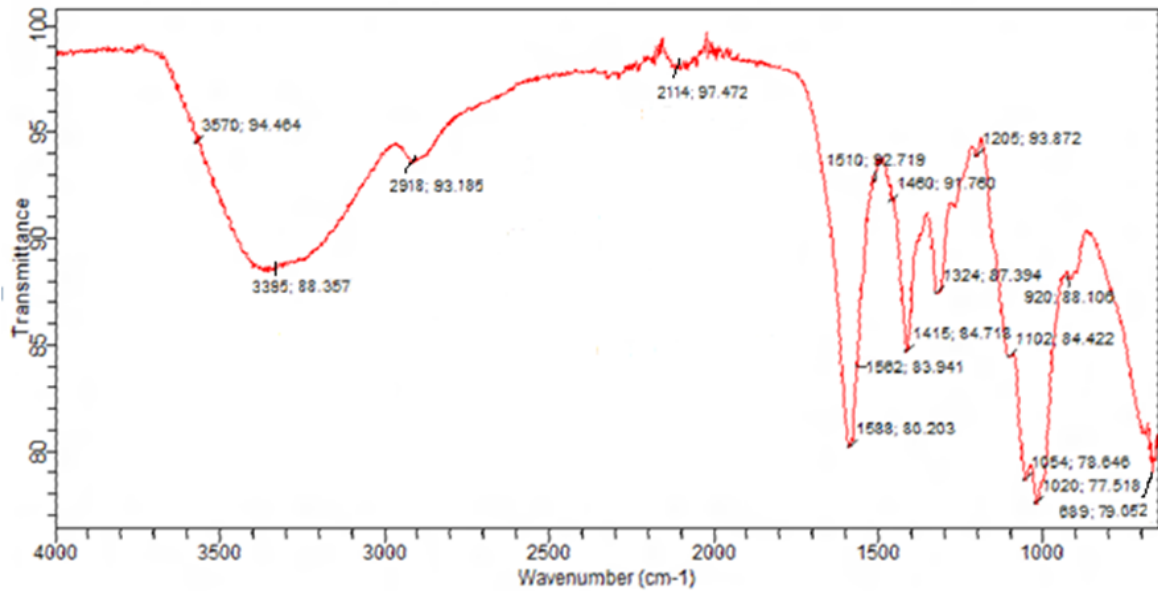
Selulosa yang digunakan dalam penelitian ini adalah selulosa dari pulp kertas hasil olahan salah satu perusahaan di Sumatera Utara. Dari data spektroskopi FT-IR selulosa memberikan spektrum dengan puncak-puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang 3337 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), 2900 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H stretch}}$), 2110 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C stretch}}$), 1317 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O antisimetris}}$), 1032 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O simetris}}$), 899 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C bending}}$), 689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H bending}}$) (Gambar 1).



Gambar 1. Spektrum FT-IR Selulosa

Pembuatan Karboksimetil Selulosa

Karboksimetil selulosa (CMC) merupakan hasil reaksi antara selulosa yang sudah dialkalisasi terlebih dahulu dengan NaOH sehingga suasananya menjadi alkali yang kemudian direaksikan dengan asam monokloroasetat yang dilarutkan terlebih dahulu dengan isopropanol dengan pemanasan pada suhu $55 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 4 jam. Kemudian dicuci dengan etanol 96% lalu dikeringkan. Hasil yang diperoleh berupa karboksimetil selulosa (CMC) berupa serbuk halus berwarna putih yang selanjutnya dianalisis menggunakan spektroskopi FT-IR, di mana memberikan spektrum puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang 3395 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), 2918 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H stretching}}$), 2114 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C stretching}}$), 1588 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1415 cm^{-1} ($\nu_{\text{-CH}_2}$), 1324 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O antisimetris}}$), 1020 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O simetris}}$), 920 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C bending}}$), 689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H bending}}$) (Gambar 2).

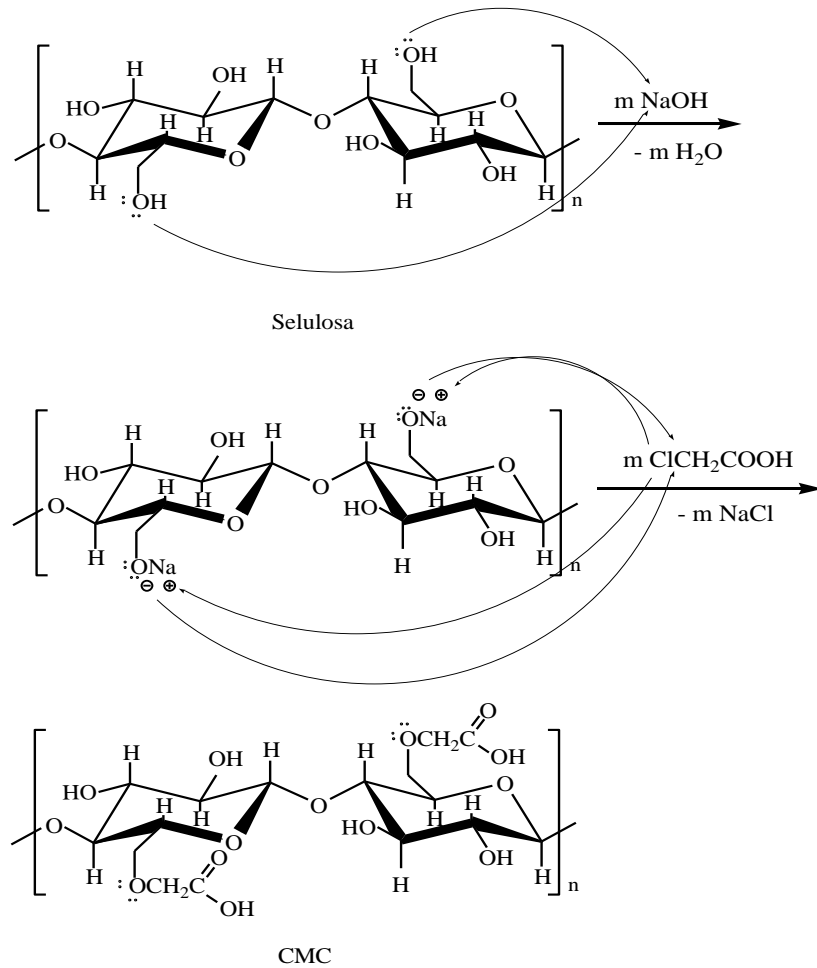


Gambar 2. Spektrum FT-IR CMC

Puncak vibrasi C=O lebih rendah dari puncak vibrasi secara umum dikarenakan gugus karbonil yang terbentuk melekat melalui rantai eter yang mana ikatannya lebih lemah bila dibandingkan dengan rantai ester, sehingga vibrasi serapan yang dimunculkan juga ikut rendah.

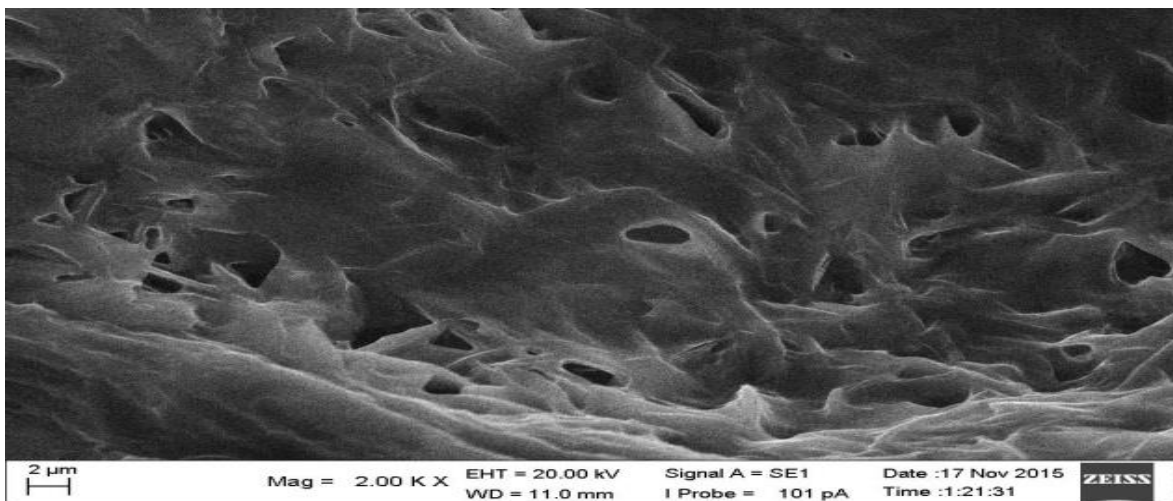
Penambahan NaOH menyebabkan terjadinya alkilasi oleh ion Na^+ dari katalis terhadap gugus hidroksil pada atom C-6 membentuk Na-CMC dengan bantuan pelarut protik isopropanol. Penambahan asam mono-kloroasetat menyebabkan reaksi karboksi-metilasi berlangsung di mana kation Na^+ berikatan dengan anion Cl^- membentuk garam NaCl, sedangkan gugus metilen dari asam monokloroasetat yang bersifat elektrofil diserang oleh ion O^- dari atom C-6 yang bersifat nukleofil dan membentuk CMC. Hal ini juga didukung berdasarkan teori HSAB, di mana ion Na^+ dari NaOH yang merupakan asam kuat (*hard acid*) cenderung bereaksi dengan ion Cl^- dari asam monokloroasetat yang merupakan basa kuat (*hard base*).

Berikut reaksi pembentukan karboksi-metil selulosa (Gambar 3) :



Gambar 3. Reaksi Pembentukan CMC

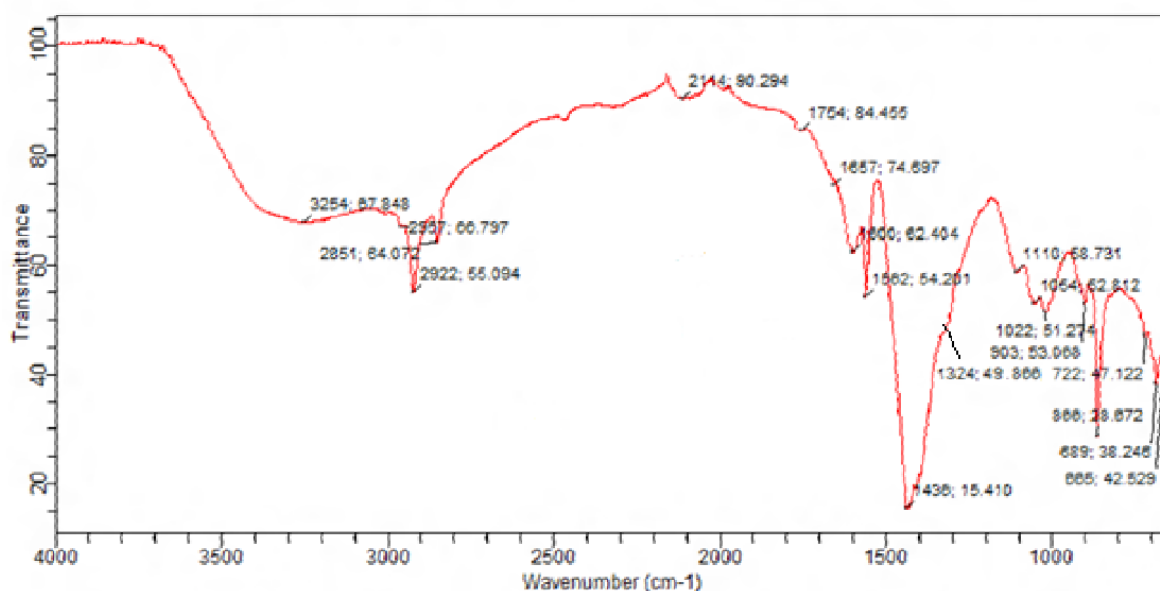
Sementara pada foto hasil analisis menggunakan SEM menunjukkan pori pada permukaan yang kecil. Ini menunjukkan perubahan morfologi yang mendukung telah terjadi interaksi antara gugus hidroksil pada atom C-6 selulosa dan gugus metilena dari asam monokloroasetat. Adanya pori ini memungkinkan adanya ruang yang dapat diisi oleh ion logam (Gambar 4).



Gambar 4. Foto SEM dari CMC

Pembuatan O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa

O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa merupakan hasil reaksi antara CMC yang sudah dialkalisasi terlebih dahulu dengan NaOH sehingga suasana menjadi alkali yang kemudian direaksikan dengan etanol dan dietanolamina dengan pemanasan pada suhu 55-65°C selama 8 jam. Kemudian dicuci dengan etanol 96% lalu dikeringkan. Hasil yang diperoleh berupa O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa berupa serbuk halus berwarna kuning pucat yang selanjutnya dianalisis menggunakan spektroskopi FT-IR, di mana memberikan spektrum puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang 3254 cm⁻¹ (ν_{O-H}), 2922 cm⁻¹ (ν_{C-H stretching}), 2114 cm⁻¹ (ν_{C-C stretching}), 1562 cm⁻¹ (ν_{C=O}), 1436 cm⁻¹ (ν_{CH₂-overlap}ν_{C-N}), 1324 cm⁻¹ (ν_{C-O antisimetris}), 1022 cm⁻¹ (ν_{C-O simetris}), 866 cm⁻¹ (ν_{C-C bending}), 689 cm⁻¹ (ν_{C-H bending}) (Gambar 5).

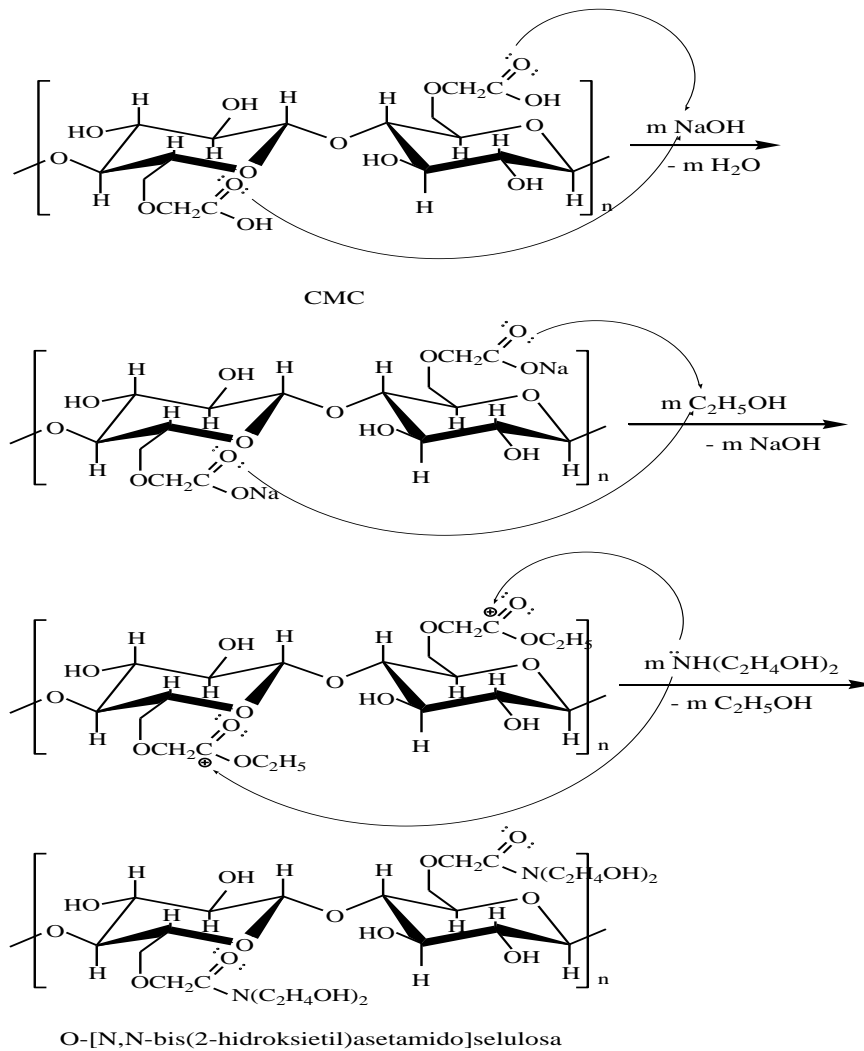


Gambar 5. Spektrum FT-IR O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa

Puncak vibrasi C=O ini juga lebih rendah dibanding puncak vibrasi C=O pada CMC. Hal ini dikarenakan pada O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa telah terjadi transformasi gugus fungsi dari gugus karboksilat menjadi gugus amida, di mana telah terjadi penurunan keelektronegatifan unsur-unsur yang saling berikatan yakni dari C-O-H karboksilat menjadi C-N-C amida yang menyebabkan kerapatan elektron ikatan menjadi berkurang dan ikut menyertakan penurunan pada vibrasi serapan.

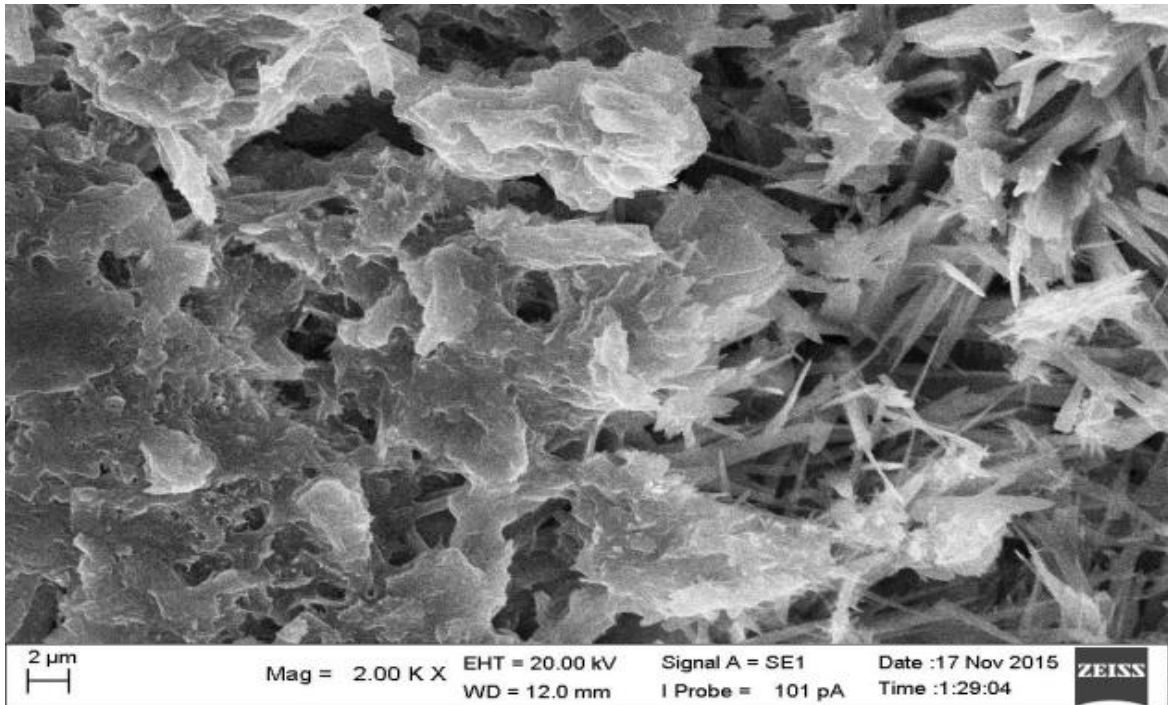
Senyawa CMC memiliki gugus karboksilat yang dialkalisasi oleh ion Na⁺ dari katalis membentuk Na-CMC. Kemudian gugus karbonil Na-CMC yang bertindak sebagai *electron sink* diserang oleh pasangan elektron bebas dari atom oksigen pada etanol yang bersifat nukleofil membentuk ester etil-CMC sebagai *intermediate*. Selanjutnya, penambahan dietanolamina menyebabkan proses amidasi berlangsung di mana pasangan elektron bebas dari nitrogen pada gugus amina yang lebih nukleofil dibanding etanol menyerang gugus karbonil *intermediate* dan membentuk O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa.

Berikut reaksi pembentukan O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa (Gambar 6) :



Gambar 6. Reaksi Pembentukan O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa

Hasil analisis menggunakan SEM pada senyawa ini juga menunjukkan pori permukaan yang lebih besar bila dibandingkan dengan pori pada CMC. Permukaan tampak homogen, kristal lebih teratur. Ini menunjukkan perubahan morfologi yang mendukung telah terjadi interaksi antara gugus hidroksil (OH) dari karboksil CMC dan gugus amina sekunder (-NHR) dari dietanolamina. Adanya pori ini memungkinkan adanya ruang yang dapat diisi oleh logam Pb, di mana logam Pb yang terserap dalam pori O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa jauh lebih banyak dibandingkan dengan logam Pb yang terserap dalam pori CMC. (Gambar 7).



Gambar 7. Foto SEM dari O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa

Penentuan Derajat Substitusi (DS)

Penentuan derajat substitusi dari senyawa CMC yang dihasilkan dapat dihitung berdasarkan persamaan di bawah ini :

$$\begin{aligned} \% \text{ DS} &= \frac{[V_{\text{blanko}} - V_{\text{sampel}}] \times 0,1 \times \text{Masam}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\% \\ &= \frac{[4,8 - 6,4] \times 0,1 \times 0,5}{0,1} \times 100\% = 60\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{DS} &= \frac{162 \times \% \text{ DS}}{1000 - (99 \times \% \text{ DS})} \\ &= \frac{162 \times 60}{1000 - (99 \times 60)} = 1,967 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{mmol/g}) \text{ COOH} &= \frac{\text{DS} \times 1000}{162 + (\text{DS} \times 58)} \\ &= \frac{1,967 \times 1000}{162 + (1,967 \times 58)} = 7,124 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{DSCMC} &= \frac{162 \times \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) \text{COOH}}{1000 - \left[\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) \text{COOH} \times 58\right]} \\ &= \frac{162 \times 7,124}{1000 - [7,124 \times 58]} = 1,967 \end{aligned}$$

Derajat substitusi karboksimetil terhadap selulosa yaitu sebesar 1,967 (60 %) yang mengindikasikan bahwa sebanyak 60 % atom H pada gugus OH dari selulosa telah disubstitusi oleh gugus karboksimetil membentuk CMC.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

Amidasi sebanyak 2,0138 gram CMC menggunakan dietanolamina dengan perbandingan (b/v) 1:1 menghasilkan 3,3342 gram O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa berbentuk serbuk dan berwarna kuning pucat, yang dalam penelitian ini memberikan karakteristik :

- a. Pada analisis gugus fungsi menggunakan FT-IR memunculkan pita serapan yang kuat pada daerah bilangan gelombang 1436 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C-N yang *overlap* dengan gugus metilen ($-\text{CH}_2-$), vibrasi *stretching* O-H pada daerah bilangan gelombang 3254 cm^{-1} , dan didukung oleh vibrasi gugus karbonil (C=O) pada daerah bilangan gelombang 1562 cm^{-1} .
- b. Pada analisis morfologi permukaan menggunakan SEM menunjukkan bahwa permukaan O-[N,N-bis(2-hidroksietil)asetamido]selulosa tampak homogen, kristal lebih teratur dan memiliki pori-pori yang lebih besar menandakan CMC dan dietanolamina telah bercampur.

DAFTAR PUSTAKA

- Anah, L., Nuri, A., dan Haryono, A. 2010. *Studi Awal Sintesa Carboxy Methyl Cellulose-graft-Poly(Acrylic Acid)/Monmorilonit Superabsorben Polimer Hidro Gel Komposit Melalui Proses Kopolimerisasi Cangkok*. Bandung: Pusat Penelitian Kimia-LIPI.
- Ganstrom, M. 2009. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. Helsinki: Helsinki University Printing House.
- Ningrum, D. S. 2012. *Pengaruh Natrium Karboksimetil Selulosa Sebagai Gelling Agent Terhadap Karakteristik Fisik Emulgel Analgetik Dengan Zat Aktif Metil Salisilat Dan Mentol*. Akademi Farmasi Theresiana. Semarang.
- Nisa, D., dan Putri, W. D. 2014. *Pemanfaatan Selulosa dari Kulit Buah Kakao (Teobroma cacao L) Sebagai Bahan Baku Pembuatan CMC (Carboxymethyl Cellulose)*. Malang : Universitas Brawijaya.
- Thanh, N. D., and Tuyen, D. T., (2009). *Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylendiamine*. Faculty of Chemistry Hanoi University of Science. Hanoi.
- Wijayani, A., Ummah, K., dan Tjahjani, S. 2005. *Karakterisasi KarboksimetilSelulosa (CMC) dari Eceng Gondok (Eichhorniacrassipes (Mart) Solms)*. Surabaya : University of Surabaya.
- Winarno, F. G. 1997, *Kimia Pangan dan Gizi*. Cetakan Kedelapan. Jakarta: Penerbit PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Wulandari, G. R. 2014. *Sintesis O-Karboksimetil N-Lauroil Kitosan Melalui Eterifikasi Kitosan Dengan Asam Monokloroasetat dan Diikuti Asilasi Dengan Lauroil Klorida*. Medan: Universitas Sumatera Utara.

Semirata, jambi, 2017'oral