



PAPER – OPEN ACCESS

Sintesis Cmc-G-Epiklorohidrin/Etilendiamina Melalui Reaksi Selulosa Membentuk Cmc Dilanjutkan Dengan Esterifikasi / Aminasi Menggunakan Epiklorohidrin / Etilendiamina

Author : Adil Ginting

DOI : 10.32734/st.v1i1.194

Electronic ISSN : 2654-7083

Print ISSN : 2654-7075

Volume 1 Issue 1 – 2018 TALENTA Conference Series: Science & Technology (ST)



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

Published under licence by TALENTA Publisher, Universitas Sumatera Utara



Sintesis Cmc-G-Epiklorohidrin/Etilendiamina Melalui Reaksi Selulosa Membentuk Cmc Dilanjutkan Dengan Esterifikasi/Aminasi Menggunakan Epiklorohidrin/Etilendiamina

Adil Ginting^a, Mimpin Ginting^a, Hotlan Heber Situmeang^a

Departemen Kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara Medan 20155, Indonesia

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 esterification/amination reaction With epichlorohidrin/ethylendiamine. Esterification/amination reaction with epichlorohidrin/ethylendiamine was carried out in two step too: in the first step, Na-CMC was reacted with epichlorohidrin, and in the second step, 2-oxiranylmethyl carboxymethyl cellulose reacted with ethylendiamine gave selulose-g-epichlorohidrin/ethylendiamine. FT-IR spectroscopy analysis indicated C-N amine vibration in the region 1417 cm^{-1} and in the 1600 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); Esterification, Amination

1. Pendahuluan

Selulosa merupakan polimer senyawa organik yang paling melimpah di bumi. Produksi selulosa dari tanaman diprediksi mencapai 1012 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 NH₂ 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 Pb²⁺, Cd²⁺, dan Mn²⁺, 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.

2. Metode Penelitian

2.1. 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).

2.2. Bahan

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Pulp Kertas, NaOH pellet, Asam Monokloroasetat, H₂O₂ 30%, Isopropanol, Epiklorohidrin, Etilendiamina.

2.3. Prosedur Kerja

2.3.1. 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 55oC - 65oC 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 55oC - 65oC. 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 50oC. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan alat spektrofotometer FT-IR dan SEM.

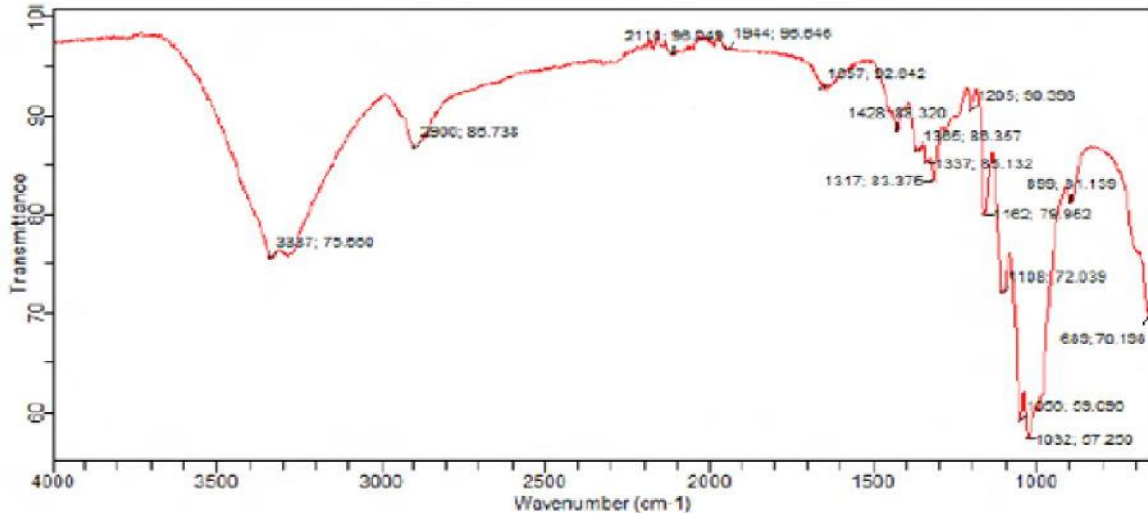
2.3.2. Pembuatan CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina

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 55oC - 65oC sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 1 jam. Ditambahkan 0,5 mL epiklorohidrin dan 30 mL isopropanol kemudian diaduk selama 8 jam pada temperatur kamar. Selanjutnya, ditambahkan kembali 1 mL etilendiamina dan 0,5 mL epiklorohidrin lalu dipanaskan pada suhu 55oC – 65oC sambil diaduk selama 8 jam. Endapan yang terbentuk dipisahkan dan dicuci dengan 50 mL etanol 96% sebanyak 3 kali lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 50oC. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan alat spektrofotometer FT-IR dan SEM.

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1. Selulosa

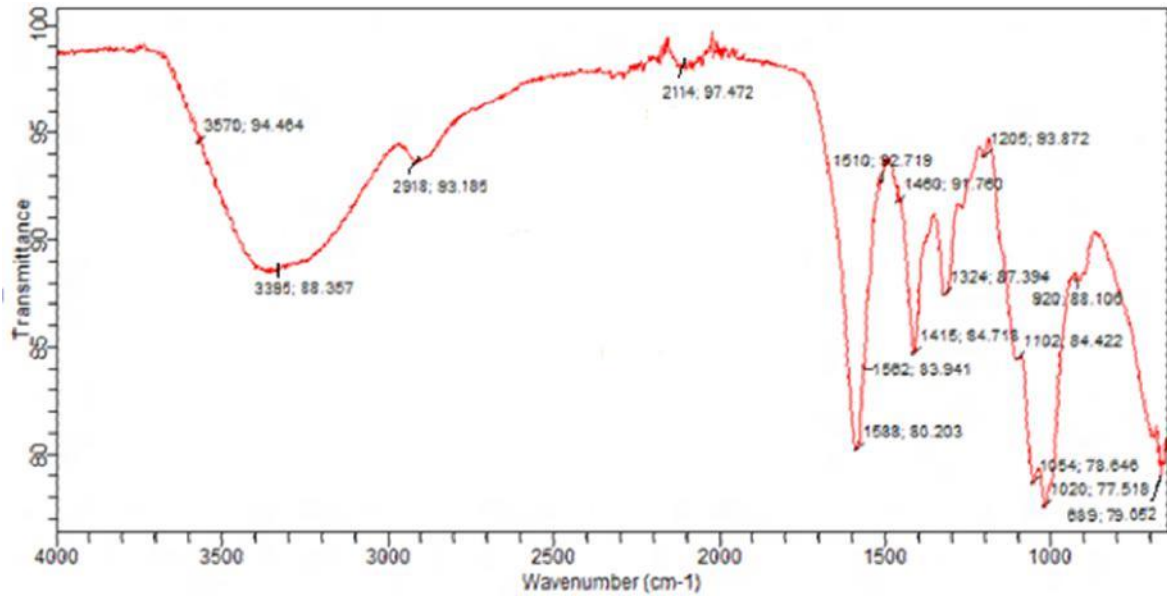
Selulosa yang digunakan dalam penelitian ini adalah selulosa dari pulp kertas hasil olahan salah satu perusahaan di Sumatera Utara. Dari data spektroskopi FT-IR selulosa memberikan spektrum dengan puncak-puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang 3337 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 2900 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$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

3.2. Pembuatan Karboksimetil Selulosa

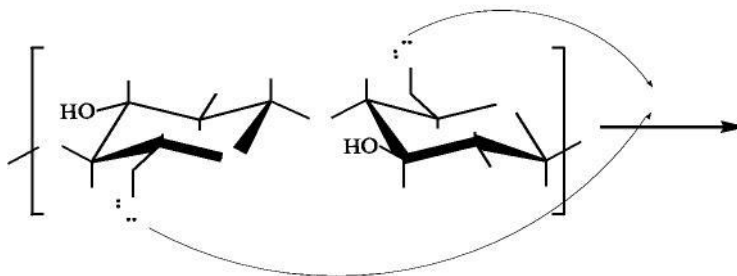
Karboksimetil selulosa (CMC) merupakan hasil reaksi antara selulosa yang sudah dialkalisasi terlebih dahulu dengan NaOH sehingga suasananya menjadi alkali yang kemudian direaksikan dengan asam monokloroasetat yang dilarutkan terlebih dahulu dengan isopropanol dengan pemanasan pada suhu 55 - 65 $^{\circ}\text{C}$ 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} ($\nu\text{-CH}_2\text{-}$), 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).

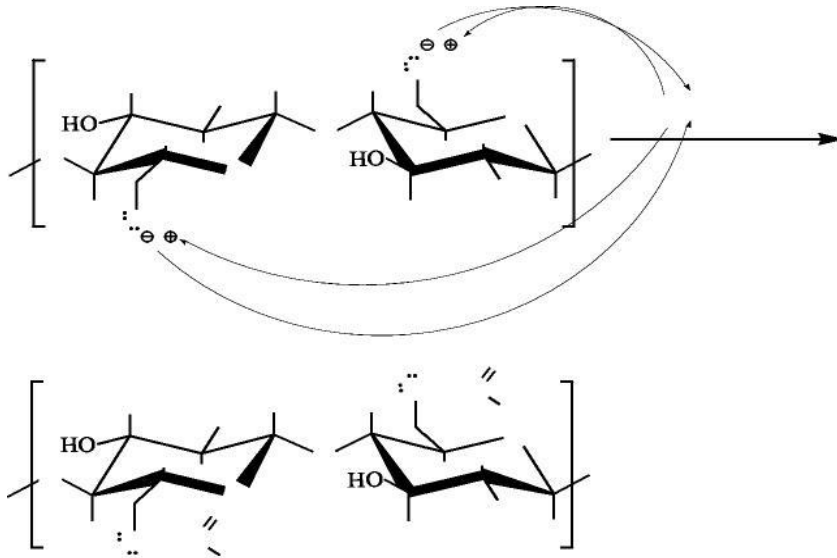


Gambar 2. Spektrum FT-IR CMC

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.

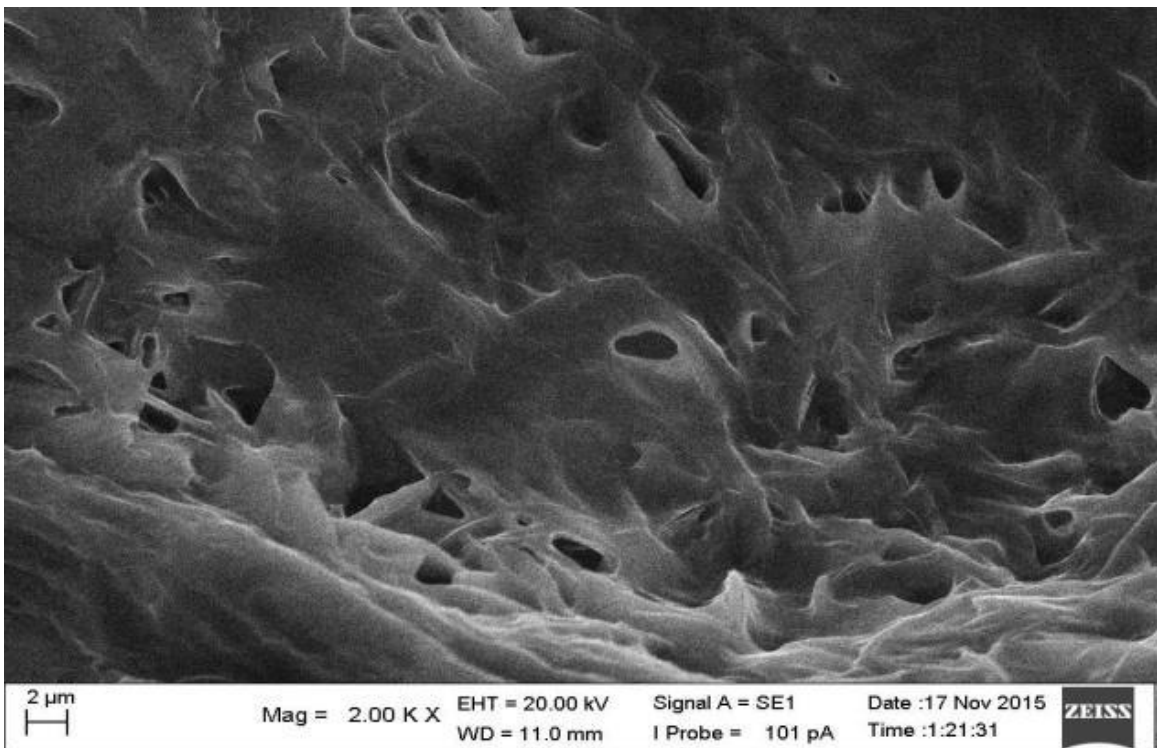
Penambahan NaOH menyebabkan terjadinya alkilasi oleh ion Na⁺ dari katalis terhadap gugus hidroksil pada atom C-6 membentuk Na-CMC dengan bantuan pelarut protik isopropanol. Penambahan asam mono-kloroasetat menyebabkan reaksi karboksi-metilasi berlangsung di mana kation Na⁺ berikatan dengan anion Cl⁻ 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).





Gambar 3. Reaksi Pembentukan CMC

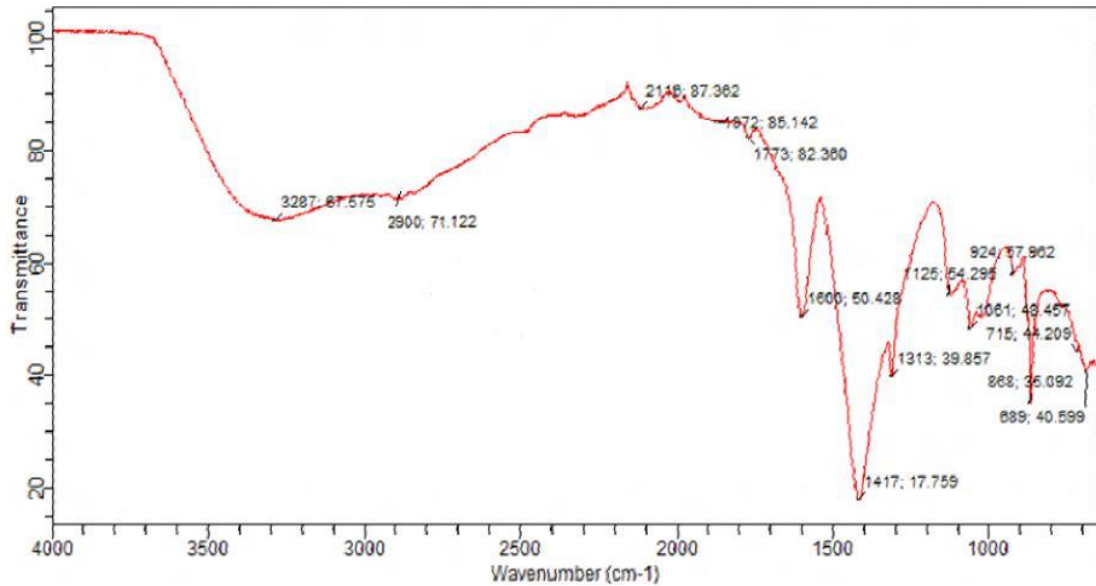
Sementara pada foto hasil analisis menggunakan SEM menunjukkan pori pada permukaan yang kecil. Ini menunjukkan perubahan morfologi yang mendukung telah terjadi interaksi antara gugus hidroksil pada atom C-6 selulosa dan gugus metilena dari asam monokloroasetat. Adanya pori ini memungkinkan adanya ruang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



Gambar 4. Foto SEM dari CMC

3.3. Pembuatan CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina

CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina merupakan hasil reaksi antara CMC yang sudah dialkalisasi terlebih dahulu dengan NaOH sehingga suasana menjadi alkali yang kemudian direaksikan dengan epiklorohidrin dan etilendiamina dengan pemanasan pada suhu 55- 65°C selama 8 jam. Kemudian dicuci dengan etanol 96% lalu dikeringkan. Hasil yang diperoleh berupa CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina berupa serbuk halus berwarna kuning pucat yang selanjutnya dianalisis menggunakan spektroskopi FT-IR, di mana memberikan spektrum puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang 3287 cm^{-1} (v-O-H), 2900 cm^{-1} (v-C-H stretching), 2116 cm^{-1} (v-C stretching), 1600 cm^{-1} (v-C=O), 1417 cm^{-1} (v-CH₂-overlap v-C-N), 1313 cm^{-1} (v-C-O antisimetris), 1061 cm^{-1} (v-C-O simetris), 868 cm^{-1} (v-C-C bending), 689 cm^{-1} (v-C-H bending) (Gambar 5).

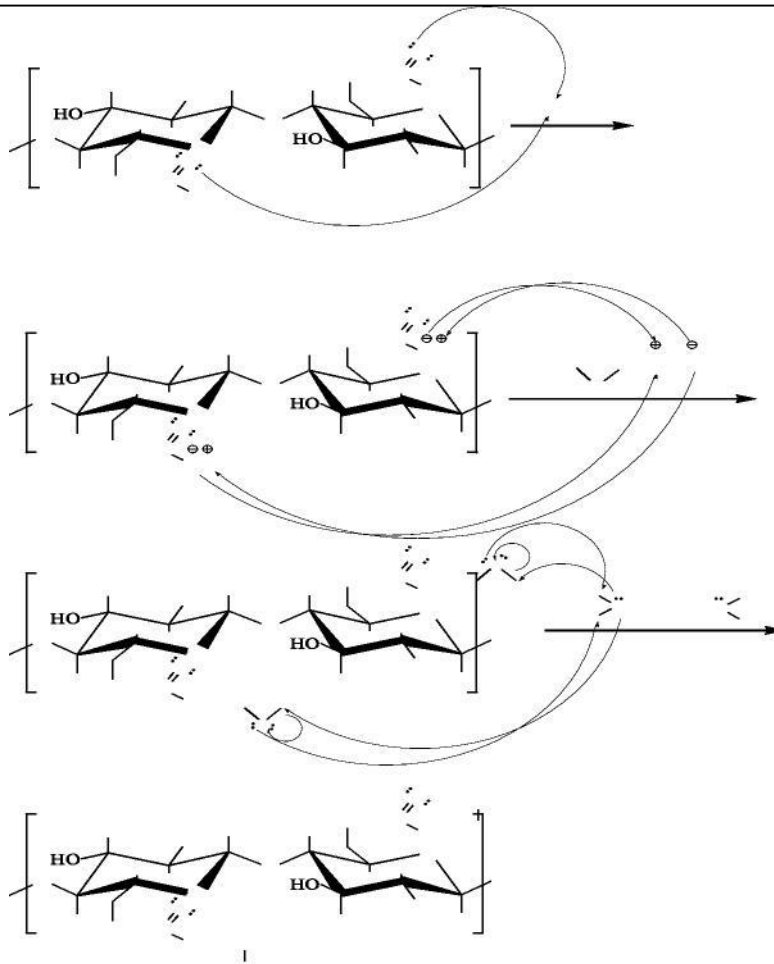


Gambar 5. Spektrum FT-IR CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina

Puncak vibrasi C=O pada senyawa ini ternyata lebih tinggi dibanding puncak vibrasi C=O pada CMC. Ini mengindikasikan telah terjadi transformasi gugus fungsi dari gugus karboksilat menjadi ester yang ikatannya lebih kuat. Berubahnya gugus C-O-H dari karboksilat menjadi C-O-C pada CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina meningkatkan efek induksi pada senyawa sehingga menjadikan kerapatan elektron di antara penyusun ikatan semakin besar dan menyebabkan vibrasi serapannya juga ikut meningkat.

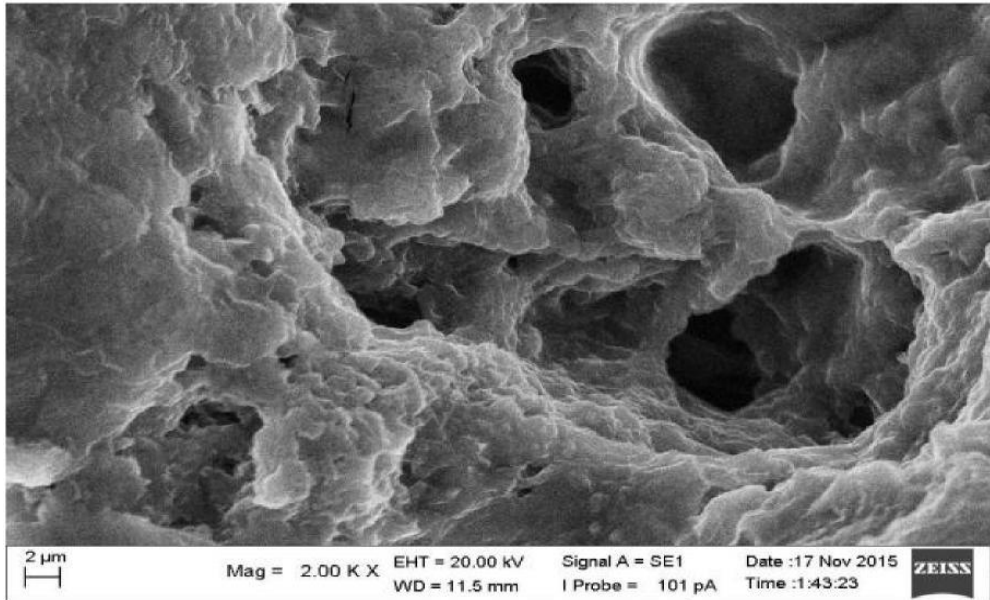
Interaksi CMC dengan NaOH menyebabkan terjadinya alkalisasi oleh ion Na⁺ katalis terhadap karbonil CMC membentuk Na-CMC. Penambahan epiklorohidrin menyebabkan reaksi esterifikasi di mana kation Na⁺ berikatan dengan anion Cl⁻ membentuk garam NaCl, sedangkan gugus metilen dari epiklorohidrin yang bersifat elektrofil diserang oleh gugus karboksilat dari CMC yang bersifat nukleofil dan membentuk 2-oksiranilmetil karboksimetil selulosa. Hal ini juga didukung berdasarkan teori HSAB, di mana ion Na⁺ dari Na-CMC yang merupakan asam kuat (hard acid) cenderung bereaksi dengan ion Cl⁻ dari epiklorohidrin yang merupakan basa kuat (hard base). Selanjutnya, penambahan etilendiamina menyebabkan reaksi aminasi berlangsung di mana 2-oksiranilmetil karboksimetil selulosa yang bertindak sebagai electron sink sangat reaktif terhadap serangan nukleofil yang menyebabkan pecahnya ikatan C-O-C oksiran. Pasangan elektron bebas dari nitrogen pada gugus amina yang bersifat nukleofil akan menyerang dengan gugus metilen sekunder yang bersifat electron sink, sebab karbokation metilen tersier lebih stabil dibanding karbokation sekunder, sehingga ikatan mengarah ke gugus metilen sekunder dan membentuk CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina.

Berikut reaksi pembentukan CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina (Gambar 6) :



Gambar 6. Reaksi Pembentukan CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina

Hasil analisis menggunakan SEM menunjukkan pori permukaan yang besar dan bergelombang. Permukaan tampak homogen, amorf, dan bergelombang. Ini menunjukkan perubahan morfologi yang mendukung telah terjadi interaksi antara gugus hidroksil (-OH) dari karboksil CMC dan gugus metilena (-CH₂-) dari epiklorohidrin, kemudian disusul interaksi antara oksiran (epoksi) dari epiklorohidrin dan amina (-NH₂) dari etilendiamina (Gambar 7).



Gambar 7. Foto SEM dari CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina

3.3. Penentuan Derajat Substitusi (DS)

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

$$\begin{aligned} \% \text{ DS} &= \frac{0,1}{4,8-6,4} \times 100\% \\ &= \frac{0,1}{0,1} \times 100\% = 60\% \\ \text{DS} &= \frac{162}{1000-(99 \times 60)} \\ &= \frac{162}{1000-5940} = 1,967 \\ (\text{mmol/g}) \text{ COOH} &= \frac{1000}{162 + (58 \times 1,967)} \\ &= \frac{1000}{162 + 113,986} = 7,124 \\ \text{DSCMC} &= \frac{162}{1000 - [7,124 \times 58]} \\ &= \frac{162}{1000 - 413,192} = 1,967 \end{aligned}$$

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.

4. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut : Esterifikasi/aminasi sebanyak 2,0106 gram CMC menggunakan epiklorohidrin/ etilendiamina dengan perbandingan (b/v) 1:1 menghasilkan 3,5798 gram CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina berbentuk serbuk dan berwarna kuning pucat, yang dalam penelitian ini memberikan karakteristik :

- Pada analisis gugus fungsi menggunakan FT-IR memunculkan pita serapan yang kuat pada daerah bilangan gelombang 1417 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C-N yang *overlap* dengan gugus metilen (-CH₂-), vibrasi *stretching* O-H dan vibrasi N-H yang juga *overlap* pada daerah bilangan gelombang 3287 cm^{-1} , dan didukung oleh vibrasi gugus karbonil (C=O) pada daerah bilangan gelombang 1600 cm^{-1} .
- Pada analisis morfologi permukaan menggunakan SEM menunjukkan bahwa permukaan CMC-g-epiklorohidrin/etilendiamina tampak homogen, amorf bergelombang, serta memiliki pori-pori yang lebih besar menandakan CMC dan epiklorohidrin/etilendiamina telah bercampur.

Referensi

- [1] 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.
- [2] Ganstrom, M. 2009. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. Helsinki: Helsinki University Printing House.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Thanh, N. D., and Tuyen, D. T., (2009). Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylendiamine. Faculty of Chemistry Hanoi University of Science. Hanoi.
- [6] Wijayani, A., Ummah, K., dan Tjahjani, S. 2005. Karakterisasi Karboksimetil Selulosa (CMC) dari Eceng Gondok (Eichorniacrassipes (Mart) Solms). Surabaya : University of Surabaya.
- [7] Winarno, F. G. 1997, Kimia Pangan dan Gizi. Cetakan Kedelapan. Jakarta: Penerbit PT. Gramedia Pustaka Utama.