

Preparation of Fe-Chitosan Schiff Base Complex

Boy Chandra Sitanggang*; Basuki Wirjosentono dan Mimpin Ginting

Prodi Ilmu Kimia, Pascasarjana, Universitas Sumatera Utara, Medan

*Korespondensi: byboychandra@yahoo.com

Abstrak. Basa Schiff kitosan (BS) disintesis melalui reaksi antara kitosan dengan salisilaldehid, selanjutnya basa Schiff (BS) direaksikan dengan Fe membentuk kompleks Fe-basa Schiff kitosan (BSF). Pembentukan basa Schiff dikonfirmasi menggunakan spektroskopi FT-IR pada bilangan gelombang $1604,77\text{ cm}^{-1}$ untuk gugus imina. Kitosan larut dalam larutan asam sementara basa Schiff kitosan larut sebagian. Kemudian serapan Fe diuji menggunakan ICP-MS pada variasi waktu 1, 2, 3, 4 dan 5 jam (BSF 1, BSF2, BSF 3, BSF 4, BSF 5) memberikan hasil masing masing 269,98, 289, 311,8, 361,06, 492,51 ppm.

Kata kunci: kitosan, basa Schiff kitosan, kompleks Fe

Abstract. Chitosan Schiff base (BS) was synthesized through reaction of chitosan with salicylaldehyde, next, chitosan Schiff base (BS) reacted with Fe to form Fe-chitosan Schiff base complex (BSF). The presence of Schiff base confirmed by FT-IR at $1604,77\text{ cm}^{-1}$ for imine group. Chitosan soluble in acidic solution while chitosan Schiff base partially dissolve. Subsequently, absorption of Fe was determined with ICP-MS at 1, 2, 3, 4, 5 hours (BSF 1, BSF2, BSF 3, BSF 4, BSF 5) resulting 269,98, 289, 311,8, 361,06, 492,51 ppm.

Keywords: chitosan, chitosan Schiff base, Fe complex

PENDAHULUAN

Kitin dan kitosan bersal dari eksoskeleton *crustacea* seperti udang dan kepiting yang biasanya merupakan limbah industri. Kitin merupakan polisakarida yang disusun oleh unit N-asetil glukosamin sementara kitosan tersusun atas kopolimer N-asetil glukosamin dan N-glukosamin dengan derajat deasetilasi 50 % atau lebih dan larut dalam asam encer (Rinaudo, 2006).

Gugus amina primer pada unit N-glukosamin kitosan dapat dimodifikasi secara kimia. Reaksi antara amina primer dengan suatu aldehida akan menghasilkan basa Schiff. Penelitian terbaru, Kandile *et al.* (2015), menghasilkan basa Schiff kitosan dengan pertama tama mereaksikan N-amino-phtalimida dan terephtaldehida dilanjutkan dengan reaksi terhadap kitosan dalam larutan asam asetat 2%. Hasilnya dalam bentuk hidrogel yang kemudian diuji sifat adsorpsi ion logam (II). Antony *et al.* (2013), mensintesis basa Schiff kitosan dengan aldehida yang digunakan adalah isatin kemudian dibentuk kompleks dengan beberapa logam. Sementara itu, Guinesi *et al.* (2006), menyelidiki pengaruh beberapa parameter reaksi terhadap derajat substitusi basa Schiff kitosan salisilaldehida didapatkan kondisi terbaik pada rasio molar salisilaldehida dengan amina primer sebesar 1,5 : 1, pada suhu $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, dengan waktu reaksi 18 jam.

Karakteristik suatu material magnetik selalu hadir bersamaan dengan sifat konduktivitas listrik. Material organik lainnya yang diteliti sebagai penyerap gelombang mikro adalah makromolekul basa Schiff dan kompleks logam basa Schiff. Poli basa Schiff terkonjugasi yaitu poli *p*-phenilen diamin dan poli *m*-phenilen diamin disintesis dan didoping dengan iodin lalu dikarakterisasi, magnetisasi kompleks yang dihasilkan bergantung pada konsentrasi iodin yang didoping (Li *et al.*, 1996).

Di sisi lain kitosan memiliki keunggulan bersifat biodegradabel sehingga ramah lingkungan, non toksik, densitas rendah, mudah ditangani dan sumbernya melimpah. Namun, biopolimer kitosan memiliki sifat magnetik dan konduktivitas sangat rendah sehingga perlu modifikasi kimia dan menambahkan ion logam untuk meningkatkan magnetik dan serapan gelombang mikronya

Indonesia dengan 2/3 wilayahnya laut memiliki potensi produk kelautan sangat besar namun pemanfaatannya belum optimal. Oleh karenanya, penelitian terhadap potensi produk industri kelautan bernilai tambah perlu diperkuat untuk menuju kekuatan maritim dunia.

METODE

Preparasi basa schiff kitosan.
Preparasi basa Schiff kitosan dilakukan sesuai

metode Guinesi *et al.* (2006), yang dimodifikasi. Sebanyak 1,0 g (0,0062 mol) kitosan ditimbang kemudiandilarutkan dalam 63 mL asam asetat 0,15 mol/L, aduk menggunakan magnetik stir selama 3 jam pada suhu 25 °C (1). Selanjutnya sebanyak 1,13 g (0,0093 mol) salisilaldehid ditimbang, laludilarutkan dalam 10 mL etanol (2). Kemudian ditambahkan (2) ke (1) secara perlahan laludiaduk dengan magnetik stir dan direfluks selama 24 jam pada suhu 55 °C. Hasil reaksi kemudian disaring dengan kertas saring. Dibilas dengan akuades dilanjutkan bilasan dengan etanol (p.a) beberapa kali. Hasil reaksi dituang ke dalam cawan petri lalu dikeringkan dalamoven pada suhu 60 °C selama 24 jam. Hasil reaksi dikeringkan dalam desikator. Kemudian dilakukan karakterisasi FT-IR, kadarair, kelarutan.

Preparasi kompleks Fe-basa schiff kitosan. Sebanyak 0,42 g (0,0015 mol) basa Schiff kitosan dtimbang dan dilarutkan ke dalam 10 ml etanol (3). Kemudian sebanyak FeCl_3 0,24 g(0,0015 mol) dilarutkanke dalam 10 ml etanol (4). Ditambahkan (4) ke (3) kemudian direfluks pada suhu 55 °C pada variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5 jam. Saring selagi panas, dibilas dengan etanol berkali kali. Lalu dikeringkan selama 24 jam pada suhu 60 °C selanjutnyadimasukan ke desikator.

HASIL DAN PEMBAHASAN

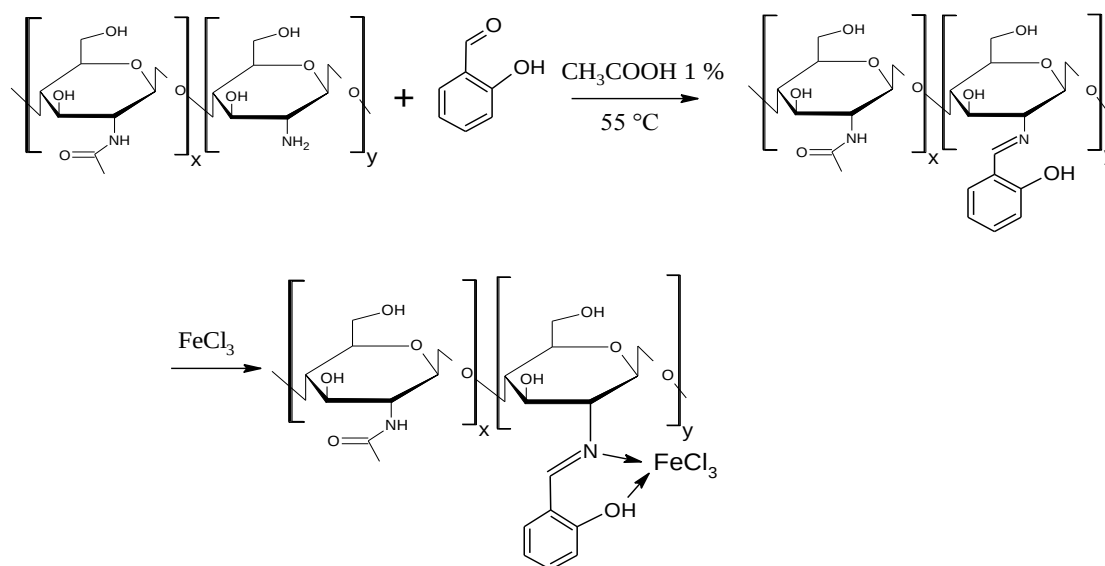
Preparasai basa schiff kitosan. Basa Schiff yang dihasilkan berupa gel yang mengembang, setelah dikeringkan dalam oven didapatkan film tipis dengan bentuk tidak

menentu berwarna kuning pucat dengan kadar air 4,61%. Sebelumnya kadar air kitosan sebesar 5,42%.

Preparasi kompleks Fe-basa schiff kitosan. Basa Schiff yang didapatkan sebelumnya di bentuk kompleks sesuai prosedur 3.4. didapatkan film tipis tak beraturan berwarna kuning kehitaman dengan kadar air BSF 1, BSF 2, BSF 3,BSF 4, BSF 5 berurutan adalah 4,01 %, 4,59 %, 4,84 %, 4,21 %, 4,13 %.

Reaksi pembentukan kompleks yang mungkin terjadi. Reaksi berlangsung dalam suasana asam karena pelarut yang digunakan adalah asam asetat 1% pada saat yang sama berfungsi menjadi katalis. Reaksi diawali protonasi karbonil kemudian nukleofil N dari kitosan menyerang elektrofil C pada $\text{C}=\text{O}$. Perpindahan proton menetralkan muatan N membentuk intermediet karbinolamin. Selanjutnya adalah dehidrasi intermediet karbinolamin menghasilkan ion iminium. Deprotonasi iminium menghasilkan imina dan membentuk kembali katalis asam. Imina yang terbentuk dikenal sebagai basa Schiff kitosan.

Selanjutnya logam Fe menerima donasi pasangan elektron bebas dari gugus $-\text{OH}$ dan $\text{C}=\text{N}$ membentuk dua koordinasi menghasilkan kompleks Fe-basa Schiff kitosan. Terdapat berbagai kemungkinan bentuk kompleks yang dapat terjadi. Secara ringkas reaksi pembentukan basa Schiff kitosandan kompleks Fe-basa Schiff kitosan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema pembentukan basa Schiff kitosan dan kompleks Fe-basa Schiff kitosan.

Pengujian dengan FTIR. Hasil analisis spektroskopi FT-IR untuk kitosan memberikan puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang $3425,58\text{ cm}^{-1}$ dan $2924,09\text{ cm}^{-1}$ merujuk pada gugus OH dan CH stretching serta menunjukkan tumpang tindih dengan pita N-H₂. Pada $1597,06\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan N-H bending. Sementara pada $1381,03\text{ cm}^{-1}$ dan $1327,03\text{ cm}^{-1}$ secara berurutan menunjukkan CH₃ deformasi dan C-N stretching dari gugus amina. Vibrasi stretching C-O-C pada $1033,85$ dan dua pita karakteristik polisakarida pada $1087,85\text{ cm}^{-1}$ dan $894,97\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan C-O stretching dari $\beta(1\rightarrow4)$ glikosidik (Demetgul *et al.*, 2007; Guinesi *et al.*, 2006). Pada spektrum FT-IR untuk basa Schiff (BS) pita serapan pada $1604,77\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik vibrasi C=N dari imina yang sebelumnya tidak ditemukan pada kitosan. Pada pita $1543,05\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakter C=C aromatis, $1249,87\text{ cm}^{-1}$ C-O phenolik, $786,96\text{ cm}^{-1}$ C-H stretching dari cincin aromatis. Sementara itu pada kompleks Fe- basa Schiff kitosan (BSF) menampilkan pita serapan khas yang tidak terdapat di spektra kitosan maupun basa Schiff yang menunjukkan vibrasi O-Fe dan N-Fe pada $470,63\text{ cm}^{-1}$ dan $370,33\text{ cm}^{-1}$ (Anan *et al.*, 2011; Antony *et al.*, 2013; Demetgul *et al.*, 2007; Guinesi *et al.*, 2006; Kandile *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2005).

Kelarutan basa schiff dalam beberapa pelarut. Untuk mengetahui kelarutan basa Schiff yang dihasilkan dicoba dengan beberapa pelarut. Seperti yang ditunjukkan dalam tabel1., pada pelarut non polar seperti kloroform dan heksan, kitosan maupun basa Schiff kitosan tidak larut hal ini sesuai dengan prinsip *like dissolve like*. Dalam pelarut polar seperti etanol, kitosan dan basa Schiff kitosan juga tidak larut hal ini dapat dijelaskan bahwa didalam pelarut etanol tidak terjadi protonasi amina. Perbedaan kelarutan terjadi pada larutan asam asetat 1% dan asam klorida 1%. Kitosan diketahui secara luas larut dalam asam berair (Cervera *et al.*, 2004). Tetapi perubahan struktur pada basa Schiff kitosan mempengaruhi kelarutan dalam asam lemah. Bila basa Schiff kitosan dilarutkan dalam larutan asam seperti asam asetat 1% dan asam klorida 1% memberi kelarutan sebagian.

Kelarutan kitosandalam asam asetat 1% dan asam klorida 1% terjadi karena protonasi gugus -NH₂ pada posisi C- 2 pada unit D-

glukosamin sehingga polisakarida ini berubah menjadi polielektrolit dalam media asam(Rinaudo, 2006).

Setelah disintesis menjadi basa Schiff kitosan-NH₂ diposisi C- 2 pada unit D-glukosamin berubah menjadi C=N (imina) aromatis sehingga tidak terjadi protonasi. Tetapi tidak semua unit -NH₂ membentuk imina sehingga masih bisa terprotonasi sebagian dan itulah sebabnya basa Schiff dalam asam asetat 1% dan asam klorida 1% hanya larut sebagian.

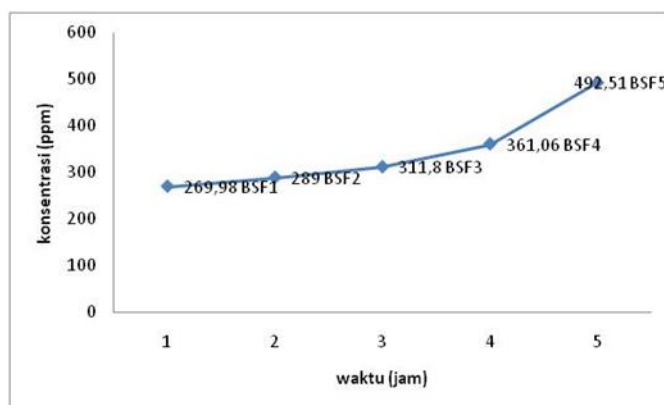
Kadar serapan Fe terhadap waktu pada basa schiff. Kadar serapan Fe dalam basa schiff diukur menggunakan ICP-MS Perkin Elmer Nexion 300x. Fe-basa Schiff yang terbentuk dibilas minimal tiga kali untuk melarutkan FeCl₃ yang tidak bereaksi. Kecenderungan kadar Fe yang terdapat pada basa Schiff meningkat sesuai dengan lamanya waktu. Untuk waktu reaksi 1, 2, 3 jam didapatkan kadar Fe 269,98, 289,0, 311,8 ppm kemudian naik signifikan pada waktu reaksi 4 dan 5 jam yaitu 361,06 dan 492,51 ppm.

Tabel 1. Kelarutan kitosan dan basa Schiff kitosan dalam beberapa pelarut.

No.	Pelarut	Kelarutan	
		Basa Schiff	Kitosan
1.	Heksan	Tidak larut	Tidak larut
2.	Kloroform	Tidak larut	Tidak larut
3.	Etanol	Tidak larut	Tidak larut
4.	HCl 1%	Larut sebagian	larut
5.	Asam asetat 1%	Larut sebagian	Larut

Dengan kata lain kadar Fe maksimum 492,51 ppm didapatkan pada varian waktu 5 jam, seperti ditunjukkan dalam gambar 4.5. Waktu kontak antar partikel berbanding lurus dengan absorpsi Fe dan pembentukan koordinasi Fe-basa Schiff kitosan. Bila waktu kontak divariasikan lebih lama maka akan didapatkan waktu optimum untuk serapan Fe dan pada akhirnya serapan akan menurun disebabkan oleh jenuhnya kapasitas serapan Fe oleh basa Schiff.

Kemampuan basa Schiff kitosan dalam menyerap logam Fe tidak terlepas dari sifat Fe yang dapat menerima elektron bebas.dari gugus gugus fungsi yang memiliki pasangan elektron bebas yaitu -OH,- NH₂ dan C=N (imina) membentuk koordinasi (Anan *et al.*, 2011; Antony *et al.*, 2013; Effendy, 2013; Kandile *et al.*, 2015).



Gambar 2. Konsentrasi Fe vs waktu pada kompleks Fe-basa Schiff BSF1, BSF2, BSF3, BSF4, BSF5

KESIMPULAN

Basa Schiff terbentuk dari reaksi kitosan dengan salisilaldehid yang terkonfirmasi dari hasil FTIR pada bilangan gelombang 1604,77 untuk C=N. Kelarutan kitosan berubah dibandingkan basa Schiff, kitosan larut dalam asam sementara basa Schiff hanya larut sebagian dalam asam. Serapan maksimum logam Fe pada basa Schiff terjadi pada waktu 5 jam yaitu 492.51 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

- Anan, N. A., Hassan, S. M., Saad, E. M., Butler, I. S. & Mostafa, S.I. 2011. Preparation, Characterization And pH-etric Measurements Of 4-hydroxysalicylidenechitosan Schiff-base Complexes Of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III). *Carbohydrate Research*, 346: 775–793
- Antony, R., Manickam, T. D., Saravanan, K., Karuppasamy, K. & Balakumar, S. 2013. Synthesis, Spectrochemical Characterisation And Catalytic Activity Of Transition Metal Complexes Derived From Schiff Base Modified Chitosan. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103: 423–430
- Cervera, M. F., Heinamaki, J., Rasanen, M., Maunu, S.L., Karjalainen, M., Acosta, O.M.N., Colarte A.I. & Yliruusi, J., 2004. Solid-state Characterization Of Chitosans Derived From Lobster Chitin, *Carbohydrate Polymers*, 58 : 401–408
- Demetgul, C. & Serin, S. 2007. Synthesis And Characterization Of A New Vic-dioxime Derivative Of Chitosan and Its Transition Metal Complexes. *Carbohydrate Polymer*, 72: 506–512
- Effendi, 2013. *Perspektif Baru Kimia Koordinasi*, Indonesian Academic Publishing
- Guinesi, L. S. & Eder T.G.C. 2006. Influence Of Some Reactional Parameters On The Substitution Degree Of Biopolymeric Schiff Bases Prepared From Chitosan And Salicylaldehyde. *Carbohydrate Polymers*, 65: 557–561
- Kandile, N. G., Mohamed, H.M., & Mohamed, M.I. 2015. New Heterocycle Modified Chitosan Adsorbent For Metal Ions (II) Removal From Aqueous Systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72: 110–116
- Li, W. & Wan, M. 1996. Electrical And Magnetic Properties Of Conjugated Schiff Base Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 62 : 941–950
- Rinaudo, M. 2006. Chitin And Chitosan: Properties And Applications. *Progress in Polymer Science*, 31: 603–632
- Santos, J. E. D., Dockal, E. R. & Cavaleiro, E. T.G. 2005. Synthesis And Characterization Of Schiff Bases From Chitosan And Salicylaldehyde Derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 60: 277–282