

SINTESIS DIALDEHID ALGINAT MELALUI REAKSI OKSIDASI NATRIUM ALGINAT DENGAN NATRIUM METAPERIODAT

SYNTHESIS OF DIALDEHYDE ALGINATE BY OXIDATION REACTON SODIUM ALGINATE WITH SODIUM METAPERIODATE

Subur P. Pasaribu^{*1}, Jamaran Kaban², Mimpin Ginting², Kasmirul Ramlan Sinaga³

¹Mahasiswa Program Doktor Ilmu Kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara,
Jl. Bioteknologi No. 1 Kampus USU, Medan, Indonesia dan Staf Pengajar Program Studi Kimia FMIPA Universitas Mulawarman, Jl. Barong Tongkok No. 4, Samarinda, Indonesia

²Staf Pengajar Departemen Kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara,
Jl. Bioteknologi No. 1 Kampus USU Medan, Indonesia

³Staf Pengajar Fakultas Farmasi Universitas Sumatera Utara, Medan, Indonesia

Jl. Tri Darma No. 5 Kampus USU, Medan, Indonesia

*Corresponding Author : subur_pasaribu@yahoo.com s

Submit : 15 April 2017 Accepted : 27 Mei 2017

ABSTRACT

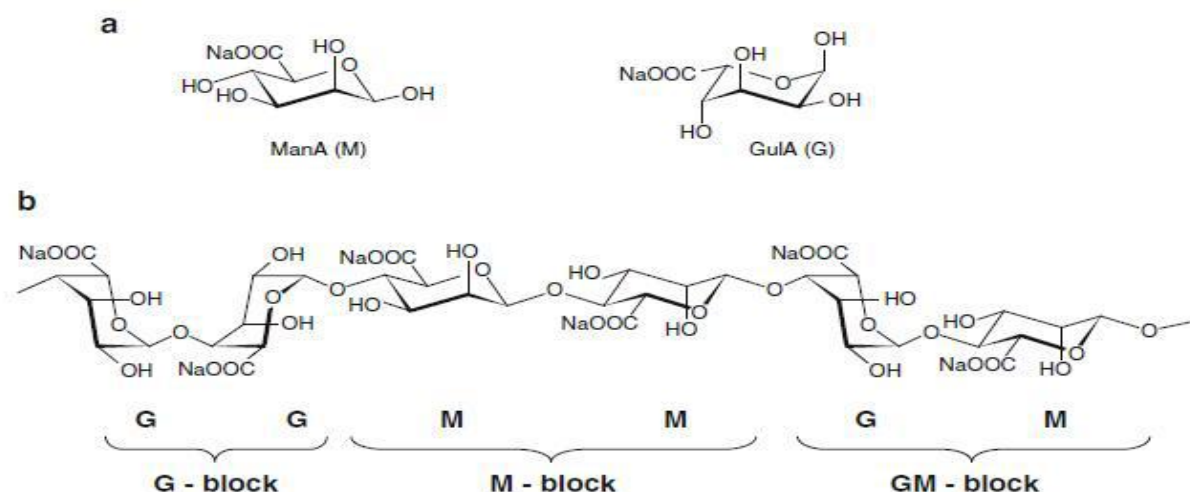
Synthesis of dialdehyde alginate has been done by oxidation reactions of sodium alginate with sodium metaperiodate (ratio mol 1: 1). The formation of dialdehyde alginate as a result of oxidation are characterized by FT-IR spectroscopy with a peak absorption at 1627.92 cm^{-1} , which is the vibration stretching $C = O$ of functional groups from the aldehyde group resulting from the $-OH$ group oxidation process, the absorption peak is changing its wavelength and intensity more sharply compared to initial sodium alginates. In addition, the $C-O-C$ band (cyclic ether) at 1033 cm^{-1} are reduced as a result of chains cleavage. The absorption peaks that appear at 794.67 cm^{-1} and 732.95 cm^{-1} are included in the bond CH which contributes to cleavage the bending $C-C$ of oxidized sodium alginate.

Keywords: sodium alginate, dialdehyde alginate, oxidation reaction.

PENDAHULUAN

Alginat adalah polisakarida an-ionik alami yang biasanya diperoleh dari ganggang coklat (*Phaeophyceae*), tetapi dapat disintesis oleh beberapa bakteri [1]. Alginat biasanya diperoleh sebagai turunan garam natrium dari asam alginat yang merupakan kopolimer linear larut dalam air dan tersusun dari dua jenis blok yaitu, unit α -L-

asam guluronat (blok G) dan β -D- asam manuronat (blok M) yang tidak teratur dalam susunan blok GG, MM, dan MG. Rasio dan pola blok guluronat ke blok manuronat bervariasi tergantung pada sumber alginat, kondisi musim dan pertumbuhan, serta bagian tanaman [1,2]. Struktur natrium alginat dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Struktur kimia alginat. a. Konformasi 4C_1 dari β -D- asam manuronat dan konformasi 1C_4 dari β -D- asam manuronat. b. Komposisi blok alginat dengan blok G, blok M dan blok GM [3].

Ketertarikan dan penggunaan alginat sangat berkembang dalam beberapa tahun terakhir dan secara luas digunakan dalam bioteknologi, industri makanan, lingkungan dan kesehatan. Penggunaannya dalam bioteknologi sebagian besar didasarkan pada imobilisasi bio katalis seperti enzim, mikroorganisme, ganggang, tanaman, serangga dan sel mamalia. Pada industri makanan digunakan sebagai pengental, pengemulsi, penstabil pembentuk gel, pembentuk film atau agen pengikat air [1], karena termasuk dalam kelompok senyawa yang umumnya dianggap aman (Generally regarded as safe, GRAS) oleh FDA [4]. Penggunaan dalam bidang kesehatan termasuk penyembuhan luka, rekayasa jaringan, penghantaran obat dan pelepasan obat terkontrol, protein atau aplikasi oligonukleotida [1].

Alginat, sebagai polielektrolit dan bio polimer, memiliki banyak sifat yang menguntungkan diantaranya kemudahan gelasi dengan adanya kation polivalen, terutama kation divalen seperti Ca^{2+} . Selain itu, sifat menarik lainnya adalah melimpah, biokompatibel, bio adhesive, biodegradable, tidak beracun, relatif non-imunogenik, transparansinya cukup, relatif stabil dan mudah digunakan. Semua sifat ini menyebabkan alginat menjadi material yang peminatnya meningkat dalam berbagai cabang biomedis dan ilmu rekayasa [5].

Dalam beberapa tahun terakhir ada kecenderungan yang meningkat untuk melakukan modifikasi turunan asam alginat melalui kombinasi teknik kimia dan biokimia yang berbeda [1]. Modifikasi molekul alginat dan metode prosesnya adalah untuk mendapatkan sifat dan fungsi yang diinginkan [4]. Alginat memiliki gugus hidroksil bebas yang melimpah dan gugus karboksil yang terdistribusi sepanjang rantai polimer, karena itu, memiliki dua jenis gugus fungsional yang dapat dimodifikasi untuk mengubah karakteristiknya jika dibandingkan dengan senyawa asli [2].

Metode yang digunakan untuk modifikasi gugus hidroksil dari alginat termasuk oksidasi, aminasi-reduksi, sulfasi, kopolimerisasi dan kopling unit siklodekstrin sedangkan metode yang

digunakan untuk modifikasi gugus karboksil meliputi esterifikasi, reaksi Ugi, dan amidasi.

Oksidasi alginat telah banyak mendapat perhatian dalam beberapa tahun terakhir, karena alginat teroksidasi menghasilkan gugus yang lebih reaktif dan degradasi lebih cepat saat digunakan sebagai pendukung pengiriman obat terkontrol [6,7] Oksidasi alginat dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa zat pengoksidasi seperti halnya natrium metaperiodat, kalium metaperiodat dan agen pengoksidasi lainnya dalam larutan air maupun campuran etanol-air. Perlindungan reaksi dari cahaya selama oksidasi sangat penting untuk pembatasan reaksi samping [8] dan untuk mengontrol tingkat oksidasi alginat maka diperlukan konsentrasi oksidan tertentu.

Sesuai dengan latar belakang diatas maka dilakukan sintesis dialdehid alginat melalui reaksi oksidasi natrium alginat dengan menggunakan natrium metaperiodat sebagai agen pengoksidasi (rasio perbandingan mol 1:1) dalam pelarut air, kondisi reaksi gelap dan suhu ruangan serta pengadukan selama 24 jam, sehingga diperoleh alginat termodifikasi dengan gugus aldehida yang lebih reaktif, rotasi lebih bebas dan degradasi lebih cepat saat digunakan untuk aplikasi selanjutnya sebagai bio material diantaranya sebagai bahan pengikat silang. Terbentuknya dialdehida alginat sebagai hasil reaksi oksidasi di analisa dengan spektroskopi FT-IR.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah; timbangan analitis, Alat filter vakum, kertas saring, labu leher tiga, rotari evaporator, hotplate stirrer, magnetic bar, termometer, pH meter, aluminium foil, spektrofotometer FT-IR (Shimadzu). dan alat-alat gelas lainnya.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah; natrium alginat 500-600 cp (Wako pure chemical industries, Ltd Japan), natrium metaperiodat, etanol pa, NaCl, etilen glikol, semuanya produk E.Merck, akuades, dan kertas pH universal. Semua bahan kimia digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

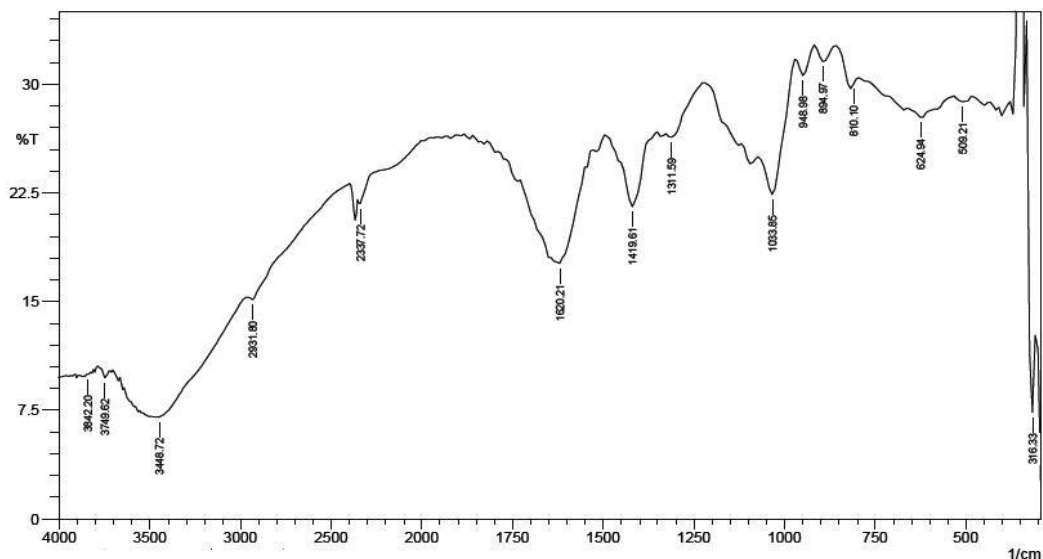
Prosedur Penelitian

Polimer dialdehida alginat disintesis sesuai dengan prosedur Wang dan timnya [8], sebagai berikut, sebanyak 10 g natrium alginat dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang sudah dilapisi dengan aluminium foil dan dilarutkan dengan 400 ml akuades, kemudian sambil diaduk ditambahkan 10, 8 g natrium periodat. Setelah itu dilakukan reaksi oksidasi dengan pengadukan dalam keadaan gelap selama 24 jam pada suhu kamar. Lalu terhadap hasil reaksi ditambahkan 20 ml etilen glikol dan diaduk dalam keadaan gelap selama 15 menit. Produk yang terbentuk (dialdehida alginat) dimurnikan dengan pengendapan melalui penambahan 5 g natrium klorida dan 600 ml etanol. Polimer dialdehida alginat dilarutkan lagi dengan 200 ml akuades dan diendapkan kembali dengan penambahan 400 ml etanol,. Proses ini diulang sebanyak tiga kali.

Endapan di vakum filter dan dikeringkan pada suhu kamar pada kondisi vakum selama 24 jam lalu di karakterisasi dengan spektroskopi FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

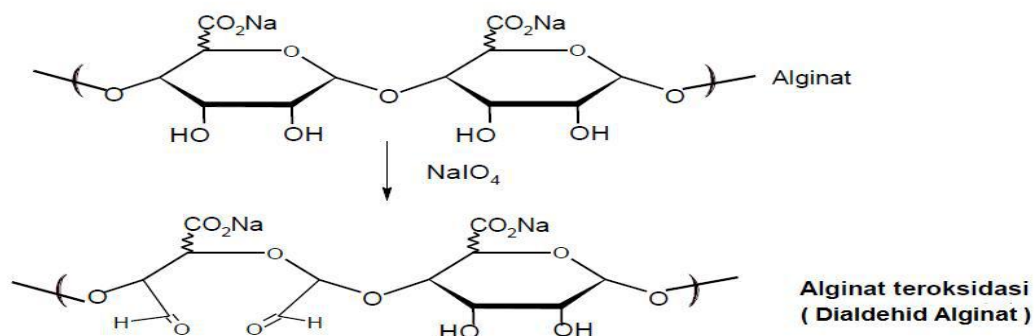
Hasil identifikasi gugus fungsi terhadap spektrum FT-IR natrium alginat (Gambar 2) yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan beberapa puncak serapan yaitu, puncak serapan yang lebar pada 3448.72 cm^{-1} merupakan vibrasi stretching gugus O-H, lalu puncak serapan 2931.80 cm^{-1} merupakan vibrasi stretching gugus C-H sp^3 . Kemudian adanya dua puncak serapan yang kuat pada 1620.21 cm^{-1} dan 1419.61 cm^{-1} , merupakan vibrasi stretching asimetris dan simetris dari gugus $-\text{COO}-$ pada polimer alginat, bersama dengan puncak serapan polisakarida yang khas pada 1033.85 cm^{-1} - 1311.59 cm^{-1} dari vibrasi stretching C-O-C (eter siklik).



Gambar 2. Spektrum FT-IR Natrium Alginat

Reaksi oksidasi natrium alginat untuk menghasilkan dialdehid alginat dilakukan dengan menggunakan natrium periodat sebagai agen pengoksidasi dalam kondisi gelap dan suhu ruang

serta pengadukan selama 24 jam. Reaksi oksidasi akan terjadi pada gugus -OH pada posisi C-2 dan C 3 unit uronat dari natrium alginat seperti yang ditunjukkan pada gambar 3.



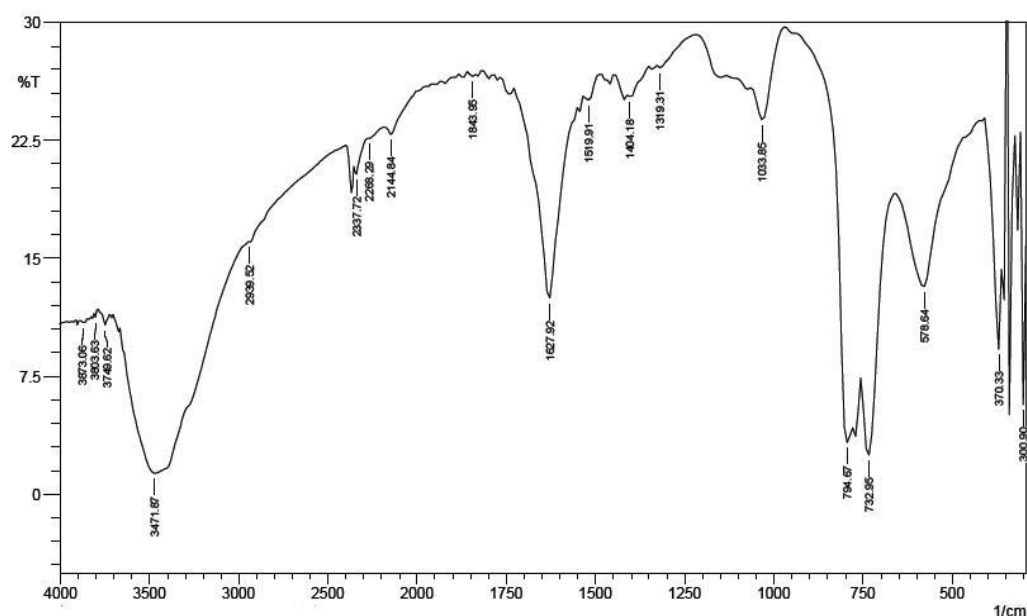
Gambar 3. Skema reaksi oksidasi alginat dengan natrium metaperiodat (NaIO_4) [2].

Reaksi ini akan mengarah terhadap pemecahan atau pembelahan ikatan karbon-karbon (C2-C3) untuk pembentukan dua gugus aldehida pada setiap unit monomer teroksidasi sehingga akan diperoleh gugus yang reaktif sepanjang rantai dan akan menghasilkan penurunan kekakuan polimer yang menyebabkan rotasinya bertambah bebas.

Perlindungan reaksi dari cahaya selama oksidasi sangat penting untuk pembatasan reaksi samping, dan untuk mengontrol tingkat oksidasi alginat dilakukan dengan menggunakan konsentrasi oksidan sebanyak 10,8 g Sehingga

pada reaksi ini akan terjadi oksidasi parsial atau sebagian, artinya tidak seluruhnya gugus $-\text{OH}$ yang terdapat pada unit uronat teroksidasi atau teroksidasi penuh. Demikian juga dengan penambahan etilen glikol berfungsi untuk menetralkan natrium periodat yang tidak beraksi natrium alginat.

Keberhasilan reaksi oksidasi terhadap natrium alginat adalah dengan mengidentifikasi perubahan gugus fungsi melalui analisa dengan spektroskopi FT-IR. Spektrum FT-IR dialdehida alginat dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Spektrum FT-IR Natrium Alginat Teroksidasi (Dialdehid Alginat)

Berdasarkan hasil analisa spektrum FT-IR diperoleh puncak serapan lebar pada $3471,87 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi stretching gugus $-\text{OH}$ bebas maupun yang berikatan secara intra dan antar molekul yang tidak teroksidasi. Puncak serapan pada $1627,92 \text{ cm}^{-1}$ adalah vibrasi stretching gugus $\text{C}=\text{O}$ dari gugus dialdehida yang dihasilkan dari proses oksidasi gugus $-\text{OH}$, puncak serapan ini berubah panjang gelombangnya dan intensitasnya lebih tajam jika dibandingkan dengan natrium alginat yang tidak termodifikasi dan intensitasnya lebih tajam. Selain itu, pita serapan C-O-C (eter siklik) pada $1033,85 \text{ cm}^{-1}$ intensitasnya berkurang sebagai akibat dari pembelahan rantai. Puncak serapan yang muncul pada $794,67 \text{ cm}^{-1}$ dan $732,95 \text{ cm}^{-1}$

termasuk dalam ikatan C-H yang berkontribusi terhadap pemecahan ikatan C-C natrium alginat yang teroksidasi adalah lebih tinggi dibandingkan dengan alginat yang murni.

Terjadinya reaksi oksidasi dengan natrium periodat adalah munculnya pita serapan simetris pada panjang gelombang sekitar 1700 cm^{-1} . Pada beberapa kasus puncak serapan ini lemah dan tidak terdeteksi seperti yang seharusnya karena pembentukan hemiasetal pada gugus aldehida bebas. Namun melemahnya puncak serapan C-O-C (eter siklik) pada $1033,85 \text{ cm}^{-1}$ mendukung kesimpulan terbentuknya hemiasetal ataupun aldehida [9]

Dengan analisa gugus fungsi ini dapat disimpulkan bahwa natrium alginat telah berubah

ke dalam bentuk dialdehida karena reaksi oksidasi (Jurnal 2) dan sifatnya berbeda jika dibandingkan dengan alginat yang tidak termodifikasi diantaranya tidak membentuk gel pada suhu ruangan.

KESIMPULAN

Berdasarkan analisa gugus fungsi terhadap spektrum FT-IR maka dialdehid alginat telah berhasil disintesis melalui reaksi oksidasi natrium alginat dengan menggunakan natrium metaperiodat sebagai agen pengoksidasi pada kondisi gelap dan pengadukan selama 24 jam pada suhu ruangan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Milivojevic, M., Lijakovic, I.P., Levic, S., Nedovic, V., & Bugarski, B. (2015). *Alginic Acid: Sources, Modifications and Main Applications*, in Moore, A. (2015). *Alginic Acid: Chemical Structure, Uses and Health Benefits*: Nova Science Publishers, Inc. New York.
- [2] Yang, J.S., Xie, Y.J., & He, W. (2011). Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydrate Polymer*, 84, 33–39. doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.048
- [3] Donati, I., & Paoletti, S. (2009). *Material Properties of Alginat*. in Rahm, B.H.A. (2009). *Alginates: Biology and Applications*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] Nalamothu, N., Potluri, A., & Muppala, M. (2014). Review on Marine Alginates and Its Applications. *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*. 4(10), 4006-4015. doi: 10.1044/1980-iajpr.14914
- [5] Skjak, B.G., Donati, I., & Paoletti, S. (2016). *Alginate Hydrogels: Properties and Applications*. in Matricardi, P., Alhaique, F., & Coviello, T. (2016). *Polysaccharide Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications*: Taylor & Francis Group, New York, LLC.
- [6] Boontheekul, T., Kong, H.J., & Mooney, D. (2005). Controlling alginate gels degradation utilizing partial oxidation and bimodal molecular weight distribution. *Biomaterials*, 26, 2455–2465. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.06.044
- [7] Kong, H. J., Kaigler, D., & Mooney, D. J., (2004). Controlling rigidity and degradation of alginate hydrogels via molecular weight distribution. *Biomacromolecules*, 5(5), 1720–1727. doi:10.1021/bm049879r
- [8] Wang, J., Fu, W., Zhang, D., Yu, X., Li, J., & Wan, C. (2010). Evaluation of Novel Alginate Dialdehyde Cross-Linked Chitosan/Calcium Polyphosphate Composite Scaffold for Meniscus Tissue Engineering. *Carbohydrate Polymers*, 79, 705–710. doi:10.1016/j.carbpol.2009.09.026
- [9] Tan, H., Chu, C.R., Payne, K., & Marra, K.G. (2009). Injectable In Situ Forming Biodegradable Chitosan-Hyaluronic acid Based Hydrogels for Cartilage Tissue Engineering. *Biomaterials*, 30(31), 2499–2506. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.12.080