

PLASTIK RAMAH LINGKUNGAN DARI POLIKAPROLAKTON DAN PATI TAPIOKA DENGAN PENAMBAHAN *REFINED BLEACHED AND DEODORIZED PALM OIL* (RBDPO) SEBAGAI PEMLASTIS ALAMI

ENVIRONMENT FRIENDLY PLASTIC FROM POLYCAPROLACTONE AND TAPIOCA STARCH WITH THE ADDITION OF *REFINED BLEACHED AND DEODORIZED PALM OIL* (RBDPO) AS NATURAL PLASTICIZER

Muhammad Hasan¹⁾, I Made Arcana²⁾, Sulastri¹⁾, Rusman¹⁾, dan Latifah Hanum¹⁾
¹⁾Jurusan Pendidikan Kimia FKIP Universitas Syiah Kuala Darussalam Banda Aceh
²⁾ Prodi Kimia FMIPA, ITB Bandung
email: hasan.kimia@gmail.com

Abstrak

Telah disintesis plastik ramah lingkungan antara polikaprolakton (PCL) dan pati tapioka dengan menggunakan pemlastis alami dari minyak kelapa sawit. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan minyak kelapa sawit, komposisi PCL dan pati tapioka terhadap karakteristik poliblend yang dihasilkan. Untuk mencapai sasaran tersebut, PCL disintesis dari ϵ -kaprolakton dan 2,2-dimetil-1,3-propanadiol dengan perbandingan mol 30/1. PCL hasil sintesis dan pati tapioka pada berbagai komposisi diblending secara fisik dan ditambahkan minyak kelapa sawit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa PCL dapat disintesis dan struktur molekulnya ditentukan dengan NMR-¹H, NMR-¹³C, dan FTIR. Berdasarkan ilustrasi difraktogram XRD, minyak kelapa sawit dapat menurunkan kristalinitas poliblend pada komposisi tertentu. Viskositas poliblend yang dihasilkan semakin menurun seiring dengan meningkatnya kandungan pati dalam campuran tersebut.

Kata kunci: plastik, PCL, pati tapioka, sintesis

Abstract

The environment friendly plastic from polycaprolactone (PCL) and tapioca starch has been synthesized by using palm oil as natural plasticizer. Objective of this research is to determine the influence of palm oil addition and composition of PCL and tapioca starch toward the polyblend product properties. In order to meet the research objective, the PCL was synthesized from ϵ -caprolactone and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. The synthesized PCL and tapioca starch were blended physically at various compositions. The mixture was then added with palm oil. Results of the research indicated that PCL can be obtained and its molecular structure is determined by NMR-¹H, NMR-¹³C, and FTIR. Based on the XRD diffractogram, palm oil can reduce the polyblend crystallinity. The obtained polyblend viscosity lowered with the increasing amount of tapioca starch.

Key words: plastic, PCL, tapioca starch, synthesis

1. PENDAHULUAN

Beberapa polimer yang dapat terbiodegradasi telah dapat disintesis secara fermentasi, khususnya yang berasal dari poliester alifatik turunan alkanolat. Di antaranya: poli-R- β -hidroksibutirat (PHB), poli- ϵ -kaprolakton (PCL), poli- δ -valerolakton (PVL) dan poli asam laktat (PLA) (Lee *et al.*, 2000; Zhaobin *et al.*, 2005). Namun, sintesis secara fermentasi selain tidak dapat mengontrol struktur kimia polimer

yang yang dihasilkan, rendemen polimernya sangat rendah (Ojumu dan Solomon, 2004, Lenz dan Marchessault, 2005). Akibatnya penggunaan polimer ini masih sangat terbatas dan harganya masih cukup mahal. Untuk itu perlu dicari metoda sintesis lain agar biopolimer tersebut dapat dibuat plastik kemasan yang kuat, namun segera hancur saat dibuang. Karakteristik tersebut menuntut sifat mekanik dan termal plastik yang tinggi tetapi dapat mudah terurai di alam.

Polimer yang dapat terbiodegradasi dapat dibuat melalui sintesis poliblend antara polimer alam yang dapat terurai total, seperti pati (Preechawong *et al.*, 2004; Petnamsin, Termvejsayanon, dan Siroth, 2000), dengan polimer sintetis yang dapat terbiodegradasi dengan sifat termal dan mekanik relatif tinggi, seperti PCL. Melalui blending, diharapkan terbentuk biopolimer dengan biaya produksi rendah, karena pati (khususnya tapioka) merupakan bahan baku yang sangat murah dan melimpah di Propinsi NAD.

Polikaprolakton (PCL) merupakan polimer poliester alifatik sintetis yang dapat terbiodegradasi. PCL memiliki ketahanan yang baik terhadap air, beberapa pelarut organik dan klorin. PCL juga merupakan polimer kristalin dengan berat molekul (M_n) yang cukup besar dengan kekuatan tarik relatif rendah. PCL memiliki titik leleh (T_m) sekitar 60°C dan temperatur transisi gelas (T_g) sebesar -60°C (Darwis *et al.*, 1996). Dengan viskositas dan titik leleh tersebut, PCL dapat diproses dengan mudah. Sifat PCL yang permeabel terhadap obat dengan berat molekul rendah (<400 Da) dan tidak beracun, membuat PCL banyak digunakan dalam bidang biomedik sebagai matrik pengontrol sistem *drug delivery* (Pitt *et al.*, 1979; Lin, 1999).

Pati merupakan campuran amilosa dan amilopektin yang merupakan polimer D-glukosa. Pati dari tapioka memiliki kadar amilosa 20-30% (b/b). Amilosa merupakan komponen linier pati, dan merupakan homopolimer dari D-glukosa yang berikatan secara α -1,4-glukosidik (Powell *et al.*, 2002). Pati yang memiliki sekitar 90% (b/b) amilosa memiliki sifat seperti molekul linier.

Hasil blending PCL dan pati tapioka bersifat getas dan rapuh, karena sifat kristalinitas yang tinggi (Preechawong *et al.*, 2004; Chen dan Sung, 2005). Hal ini dapat diatasi dengan penambahan zat pemlastis. Bahan pemlastis yang sering digunakan a.l. senyawa sitrat (Nadia dan Wesslen, 2002), dioktilpftalat (Gregory *et al.*, 2004), gliserol (Vanessa *et al.*, 2005; Kristine dan Ludescher, 2006), campuran urea dan formamida (Xiaofei, Yu dan Kennedy, 2005), polietilenglikol (Laohakunjit, dan Noomhorm 2004). Pemlastis dengan berat molekul rendah mudah terdifusi ke permukaan film polimer, sehingga bila pemlastis tersebut bersifat toksik, akan berbahaya jika digunakan untuk kemasan makanan. Karenanya pemlastis untuk plastik kemasan makanan, selain dapat

terbiodegradasi juga tidak beracun. Pemlastis seperti itu umumnya berasal dari bahan alam.

Minyak kelapa sawit merupakan trigliserida dengan komponen utama asam-asam palmitat, oleat dan linoleat (Tabel 1), serta komponen minor seperti tokoferol, skualen, sitosterol, dan β -karoten (Scrimgeour, 2005 dan Chuang dan Brunner, 2006).

Tabel 1. Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Kelapa Sawit

No	Jenis asam lemak	Kandungan,(%)
1	Asam palmitat	44
2	Asam oleat	40
3	Asam linoleat	10
4	Asam lemak lain	6

Sumber: Scrimgeour, (2005)

RBDPO merupakan minyak kelapa sawit yang sudah mengalami proses pemurnian, pemucatan, dan penghilangan bau, dimana komponen minor, seperti tokoferol, skualen, sitosterol, dan β -karoten, telah dihilangkan. Sedangkan komponen utama, trigliserida seperti pada Tabel 1, masih ada.

Minyak kelapa sawit banyak digunakan juga untuk menghasilkan bioenergi/biodisel (Prasertana dan Sajjakulnukit (2006); Soriano Migop, dan Matsumura (2006)), biohidrogen (Vijayaraghavan dan Ahmad (2006)), sebagai antioksidan (Lang, Mohammed, dan Karim (2006)), pelumas dan pemlastis (Karlheinz, 2000). Minyak kelapa sawit telah banyak digunakan sebagai pemlastis untuk polimer seperti PVC. Pada PVC yang ditambah minyak kelapa sawit terjadi penurunan suhu transisi gelas (T_g) yang sangat signifikan.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh komposisi pati tapioka dan PCL serta minyak kelapa sawit sebagai pemlastis terhadap karakteristik bioplastik yang dihasilkan, yang meliputi struktur, viskositas intrinsik, kristalinitas, dan kemampuan biodegradasinya.

2. METODOLOGI

Penelitian yang dilakukan adalah eksperimen laboratorium, yang meliputi: pembuatan poliblend antara PCL, pati tapioka dan pemlastis dari minyak kelapa sawit. Untuk membuktikan terbentuk tidaknya poliblend, dilakukan karakterisasi yang meliputi penentuan struktur dengan FTIR, penentuan kristalinitas dengan XRD, penentuan viskositas intrinsik dengan cara viskosimetri, dan uji biodegradasi serta karakterisasinya. Karakterisasi

hasil biodegradasi dilakukan dengan cara penentuan kehilangan berat sampel.

Pembuatan Poliblend

PCL hasil sintesis pada tahap pertama dengan berat tertentu (Tabel 3) dimasukkan ke reaktor polimerisasi di atas penangas. Kemudian suhu diatur hingga PCL meleleh dan ditambahkan pati tapioka dan minyak kelapa sawit sambil diaduk hingga homogen. Hasil poliblend dibuat film tipis. Hasil analisis ini dibandingkan dengan PCL murni.

Tabel 3. Rancangan Penelitian

Komposisi: PCL/Pati Tapioka	Berat PCL (g)	Berat Pati Tapioka (g)	Berat RBDPO (g)
100/0	10,0	0	0,5
80/10	8,0	2,0	0,5
60/40	6,0	4,0	0,5
50/50	5,0	5,0	0,5
40/60	4,0	6,0	0,5
0/100	0,0	10,0	0,5

Uji Biodegradasi

Uji biodegradasi dilakukan dengan mikroba dari lumpur aktif. Proses biodegradasi dilakukan dalam media LB cair. Waktu inkubasi divariasikan mulai dari 5; 10; 15; 20; 25 hingga 30 hari. Beberapa persiapan uji biodegradasi yang harus dikerjakan ialah pembuatan media LB cair, sterilisasi media biodegradasi dan peralatan biodegradasi dalam *autoclave*, sterilisasi sampel, biodegradasi sampel dalam media LB cair, dan karakterisasi hasil biodegradasi. Karakterisasi perlakuan biodegradasi yaitu dengan penentuan kehilangan berat sampel. Kehilangan berat sampel dapat dihitung dengan memasukkan faktor koreksi berat sampel awal sebelum proses biodegradasi dilakukan. Berat sampel polimer terkoreksi sebelum mengalami

biodegradasi dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$W_i = W_{is} - (W_{is} \times C)$$

dimana: W_i = berat sampel awal terkoreksi

W_{is} = berat sampel awal

C = faktor koreksi berat,

C dapat dihitung dengan persamaan:

$$C = \frac{W_{ic} - W_{fc}}{W_{ic}} \times 100\%$$

dimana: W_{ic} = berat sampel sebelum inkubasi

W_{fc} = berat sampel setelah inkubasi

Persentase kehilangan berat sampel setelah proses biodegradasi dapat dihitung dengan persamaan.

$$\text{Kehilangan berat} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100\%$$

dimana: W_i = berat sampel awal terkoreksi

W_f = berat sampel setelah biodegradasi

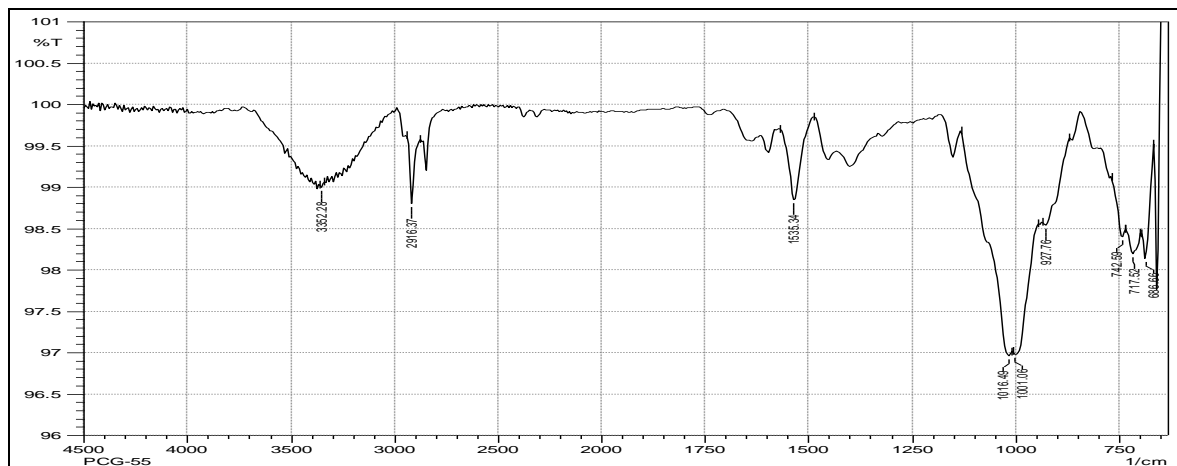
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Data Hasil Sintesis Poliblend

Hasil pengukuran spektra IR Poliblend yang terbentuk dari campuran antara PCL dan pati tapioka dapat dilihat pada Gambar 2. Ada beberapa gugus fungsi beserta bilangan gelombang serapannya dirangkum dalam Tabel 4.

Tabel 4. Data Serapan IR Poliblend Pati Tapioca-PCL

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)
Hidroksil (- OH)	3436,9
Metil (-CH ₃)	2943,2
Metilen (-CH ₂ -)	2866,0
Karbonil(- C=O)	1724,2
-C-H- tekuk dari -CH ₃ dan -CH ₂ -	1465,8; 1419,5; 1369,4



Gambar 1. Spektra FTIR PCL/Pati Tapioka: 50/50

Berdasarkan data serapan IR (Tabel 4) terlihat beberapa serapan gugus fungsi yang khas, seperti

gugus hidroksil, metil, metilen, dan karbonil. Adanya serapan oleh gugus-gugus fungsi tersebut

merupakan indikasi terbentuknya poliblend pada pencampuran PCL, pati tapioka, dan RBDPO. Gugus hidroksil misalnya, berasal dari semua komponen. Gugus karbonil berasal dari PCL, dan serapan -C-H dari metil dan metilan terdapat pada semua komponen, yaitu PCL, minyak kelapa sawit dan pati tapioka.

Hasil uji viskositas poliblend dari berbagai komposisi dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Viskositas Poliblend Pada Berbagai Komposisi

Komposisi, PCL/Pati	Viskositas
100/0	731×10^{-4}
80/20	$4,0 \times 10^{-4}$
60/40	$3,1 \times 10^{-4}$
50/50	$2,6 \times 10^{-4}$
40/60	$2,3 \times 10^{-4}$
0/100	$2,1 \times 10^{-4}$

Berdasarkan data pada Tabel 5, terlihat bahwa PCL murni memiliki viskositas lebih tinggi dibandingkan dengan poliblend antara PCL dan pati tapioka pada berbagai komposisi. Dengan bertambahnya kandungan pati maka terjadi penurunan viskositas poliblend secara signifikan. Pati tapioka memiliki harga viskositas yang paling rendah. Oleh karena viskositas merupakan salah satu sifat fisikokimia polimer yang mempengaruhi degradasi, dimana semakin rendah viskositas bahan polimer maka semakin mudah polimer tersebut didegradasi. Akibatnya poliblend hasil

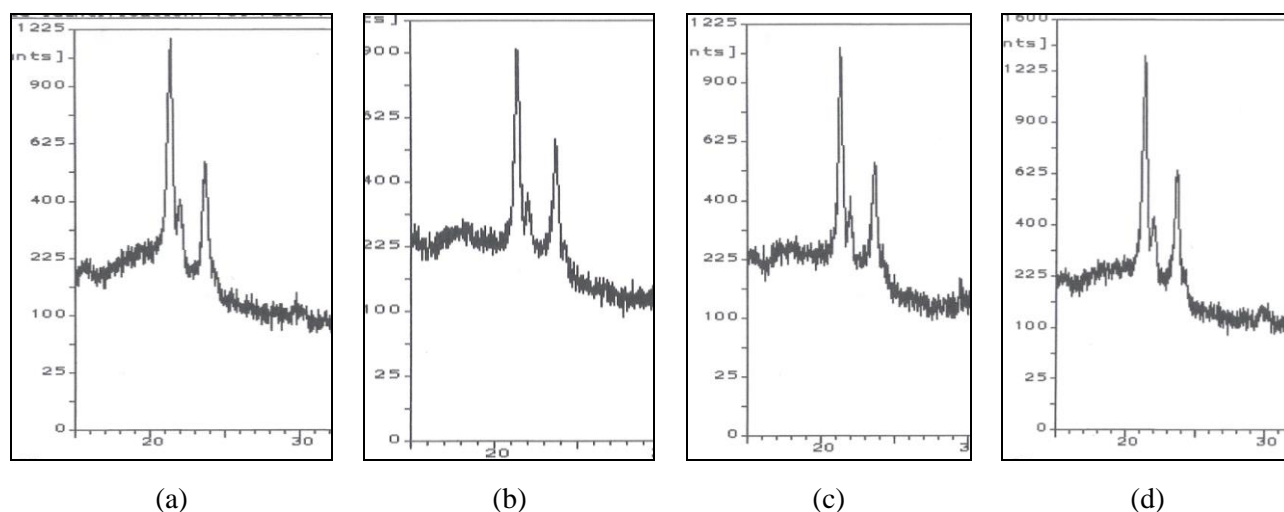
sintesis ini akan dapat terbiodegradasi lebih cepat dibanding PCL murni. Dengan meningkatnya kandungan pati dalam poliblend maka laju biodegradasinya diperkirakan akan meningkat.

Difraktogram sinar-X (Gambar 3) memperlihatkan munculnya puncak-puncak tajam kristalin dan puncak lebar amorf. Puncak tajam menunjukkan daerah kristalin dan puncak lebar menunjukkan daerah amorf yang mengandung arti secara umum poliblend yang diperoleh bersifat semikristalin.

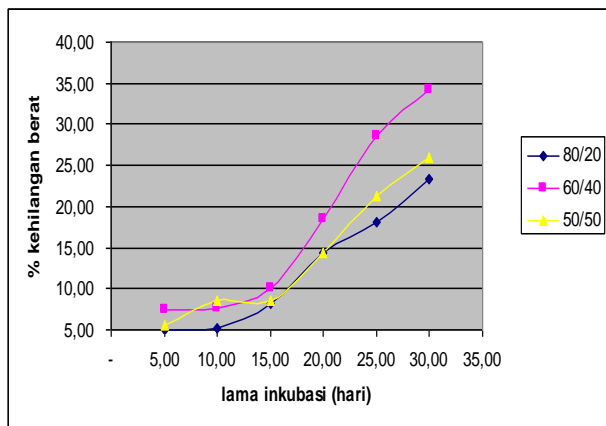
Difraktogram pada Gambar 3, menunjukkan bahwa dengan penambahan minyak kelapa sawit dapat menurunkan derajat kristalinitas poliblend pada komposisi PCL:pati tapioka 80/20. Sedangkan dengan meningkatnya kandungan pati dalam poliblend intensitas puncak kristalin dalam difraktogram kembali meningkat. Hal ini menunjukkan terjadi peningkatan derajat kristalinitas seiring dengan bertambahnya kandungan pati tapioka.

Data Uji Biodegradasi

Uji biodegradasi dilakukan dengan mengkaji pengaruh lama waktu inkubasi terhadap persen kehilangan berat sampel, serta penentuan derajat kristalinitas sampel. Terjadinya biodegradasi ditandai dengan pemutusan rantai polimer yang ditunjukkan oleh kehilangan berat. Sampel uji biodegradasi dipilih pada variasi komposisi CL/PT 80/20, 60/40 dan 50/50. Hasil studi biodegradasi yang merupakan hubungan antara kehilangan berat sampel sebagai fungsi lama waktu inkubasi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Difraktogram sinar-x, (a) PCL; (b) PCL:Pati 80/2 + RBDPO, (c) PCL/pati 60/40 + RBDPO, (d) PCL/ pati 50/50 + RBDPO



Gambar 4. Kehilangan Berat Sampel Pada berbagai Lama Waktu Inkubasi

Pada Gambar 4 terlihat bahwa pada masa inkubasi 5-15 hari, laju biodegradasi masih rendah, dan mulai meningkat pesat setelah waktu inkubasi mencapai 20 hari. Hal ini disebabkan pada waktu inkubasi 5 sampai 15 hari belum terjadi pemutusan ikatan kimia dari rantai polimer. Pada tahap ini baru terjadi serangan terhadap struktur permukaan bahan polimer oleh mikroba. Hasil ini sesuai dengan teori bahwa mekanisme biodegradasi diawali dengan serangan terhadap bagian amorf dari polimer, baru kemudian dilanjutkan dengan bagian kristalannya. Jika dilihat pengaruh komposisi, maka pada komposisi PCL/pati tapioka 60/40 terjadi kehilangan berat lebih besar dari komposisi lainnya setelah waktu inkubasi 20 hari. Hal ini dapat disebabkan struktur poliblend yang terbentuk diduga lebih kompatibel pada komposisi terbentuk.

4. KESIMPULAN

Hasil menunjukkan bahwa telah dapat disintesis poliblend pada berbagai komposisi PCL dan pati tapioka dengan penambahan pemlastis alami dari minyak kelapa sawit/RBDPO. Poliblend yang dihasilkan bersifat semikristalin. Viskositas poliblend yang dihasilkan sangat ditentukan oleh komposisi PCL dan pati tapioka. Semakin tinggi kandungan pati tapioka maka viskositas poliblend yang dihasilkan semakin rendah. Poliblend hasil sintesis bersifat dapat biodegradasi dalam media LB Cair dengan mikroba lumpur aktif. Laju biodegradasi dipengaruhi oleh komposisi, dimana komposisi PCL/pati tapioka 60/40 menunjukkan laju biodegradasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan komposisi lainnya setelah waktu inkubasi 15 hari.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, B., dan K. Sun (2005). **Poly(ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite Composites Effects of Particle Size, Molecular Weight Distribution and Irradiation on Interfacial Interaction and Properties.** *Journal Polymer Testing*. **24**. 64-70.
- Chuang, M-H., dan G. Brunner (2006). **Concentration of Minor Components in Crude Palm Oil.** *Journal of Supercritical Fluids*. **37**. 151-156.
- Darwis, D., H. Mitomo, T. Enjoji, S. Hasegawa, F. Yoshii, dan K. Makuchi (1996). **Radiation Crosslinking of Poly - ϵ -caprolactone and its Properties.** *Proceeding of the International Workshop on Green Polyme.* 176-184.
- Gregory, S.S., C.B. Skidmore, P.M. Howe, dan J. Majewski (2004). **Diffusion, Evaporation, and Surface Enrichment of A Plasticizing Additive in An Annealed Polymer Thin Film.** *Journal Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, **42**. 3258-3266.
- Kariheinz, H. (2000). **Fats and Oils As Oleochemical Raw Materials.** *Journal Pure Appl. Chem.*, **72**. 1255-1264.
- Kristine, V.L., dan R.D. Ludescher (2006). **Molecular Mobility in Water and Glycerol Plasticized Cold and Hot Cast Gelatin Films.** *Journal Food Hydrocolloids*. **20**. 96-105.
- Lang, A.T., A.M.D. Mohammed, dan A.A. Karim (2006). **Sago Starch and Composition of Associated Components in Palms of Different Growth Stages.** *Journal Carbohydrate Polymers*. **63**. 283-286.
- Laohakunjit, N., dan A. Noomhorm (2004) **Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film.** *J. Starch/Starke*. **56**. 348-356.
- Lee, S.H., D.H. Oh, W.S. Ahn, Y. Lee. J-I. Choi, dan S.Y. Lee (2000). **Production of Poly(3-Hydroxybutyrate-3-Hydroxyhexanoate) by High-Cell-Density Cultivation of**

- Aeromonas hydrophilia*. *Journal Biotechnol. Bioeng.* **67**. 240-244.
- Lenz, R.W., dan R.H. Marchessault (2005). **Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology**. *Journal Biomacromolecules.* **6**. 1-8.
- Lin, W.J. (1999). **Comparison of Thermal Characteristics and Degradation Properties of ϵ -caprolactone Copolymers**. *Journal Biomed Mater Res.* **47**. 420-423.
- Nadia, L., dan B. Wesslen (2002). **The effect of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)**. *Journal Applied Polymer Science*, **86**. 1227-1234.
- Ojumu, T.V., J. Yu, dan B.O. Solomon (2004). **Production of Polyhydroxyalkanoate, A Bacterial Polymer**. *African Journal of Biotechnology.* **3**(1). 18-24.
- Petnamsin, C., N. Termvejsayanon, dan K. Siroth (2000). **Effect of Particle Size on Physical Properties and Biodegradability of Cassava Starch/Polymer Blend**. *Journal Natural Science.* **34**. 254-261.
- Pitt, C.G., A.R. Jeffcoat, R.A. Zweidinger, dan A. Schindler (1979). **A Sustained Drug Delivery System I. The Permeability of Poly (ϵ -caprolactone), Poly (DL-lactic acid), and Their Copolymer**. *Journal Biomed Mater Res.* **13**. 497-507.
- Powell, M.J., M.J. Wu, J.C. Chin, dan E. Hegedus (2002). **Analysis of Protein Polymorphisms in Wx-Null Wheat Series Starch Granules**. <http://www.chs.usyd.edu.au>.
- Prasertsana, S., dan B. Sajjakulnukit (2006). **Biomass and Biogas Energy in Thailand: Potential, Opportunity and Barriers**. *Journal Renewable Energy.* **31**. 599-610.
- Preechawong, D., M. Peesan, P. Suphapol, dan R. Rujiravanit (2004). **Characterization of Starch/poly (ϵ -caprolactone) Hybrid Foams**. *Journal Polymer Testing.* **23**. 651-657.
- Scrimgeour, C. (2005). **Chemistry of Fatty Acids, Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. Six Edition. John Wiley and Sons.
- Soriano, N.U., V.P. Migop, dan M. Matsumura (2006). **Ozonozed Vegetable Oil as Pour Point Depresant for Neat Biodisel**. *Journal Fuel.* **85**. 25-31.
- Vanessa, D.A., S. Mali, A. Baleia, M. Victoria, dan E. Grossmann (2005). **Effect of Glycerol and Amylose Enrichment on Cassava Starch Film Properties**. *Journal Food Engineering.* **144** : 1-5.
- Vijayaraghavan, L.K., dan D. Ahmad (2006). **Biohydrogen Generation from Palm Oil Effluent Using Anaerobic Contact**. *International Journal of Hydrogen Energy.* **2**. 1-8.
- Xiaofei, M., J. Yu, dan J.F. Kennedy (2005). **Studies on the Properties of Natural Fibres-Reinforced Thermoplastic Starch Composites**. *Journal Carbohydrate Polymers.* **62**. 19-24.
- Zhaobin, Q., W. Yang, T. Ikehara, dan T. Nishi (2005). **Miscibility and Crystallization Behavior of Biodegradable Blends of Two Aliphatic Polyesters. Poly (3-Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) and Poly (3-caprolactone)**. *Journal Polymer.* **46**. 11814-11819.