

## SINTESIS POLILAKTIDA (PLA) DARI ASAM LAKTAT DENGAN METODE POLIMERISASI PEMBUKAAN CINCIN MENGGUNAKAN KATALIS LIPASE

Rahmayetty<sup>1,2</sup>, Dhena Ria<sup>1</sup>, Anton Irawan<sup>1</sup>, Endang Suhendi<sup>1</sup>, Sukirno<sup>2</sup>, Bambang Prasetya<sup>3</sup>, Misri Gozan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jl. Jend. Sudirman Km.3 Cilegon, 42435

<sup>2</sup>Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Kampus Baru UI, Depok 16424

<sup>3</sup>National Standardization Agency of Indonesia (BSN), Jakarta 10340

\*E-mail : yettyfaith1@yahoo.com

### ABSTRAK

Berkurangnya sumber daya fosil dan meningkatnya konsentrasi karbon dioksida di atmosfer telah memfokuskan perhatian pada pengembangan plastik berbasis bio. Upaya tersebut dilakukan dengan memanfaatkan bahan-bahan biologis untuk dikonversikan menjadi polimer *biodegradable* ramah lingkungan. Polilaktida (PLA) merupakan polimer yang serbaguna, *biodegradable* dan berasal dari sumber daya terbarukan sehingga berpotensi untuk dikembangkan sebagai pengganti plastik konvensional. Pembuatan polilaktida (PLA) dari asam laktat dengan metode polimerisasi pembukaan cincin dilakukan menggunakan 3 tahapan proses yaitu polikondensasi, depolimerisasi dan polimerisasi. Polikondensasi menghasilkan oligomer PLA, depolimerisasi mengubah oligomer menjadi senyawa siklik ester (laktida) dan polimerisasi laktida menghasilkan PLA. Salah satu faktor yang mempengaruhi berat molekul PLA adalah *optical purity* laktida. Tujuan dari penelitian ini adalah mendapatkan konsentrasi katalis optimum dalam pembuatan laktida melalui tahapan polikondensasi dan depolimerisasi serta menghasilkan PLA dengan metode polimerisasi pembukaan cincin laktida menggunakan katalis lipase *Candida rugosa* 1% (b/b). Tahapan penelitian meliputi polikondensasi asam laktat pada temperatur 150-180°C selama 4 jam, depolimerisasi berlangsung tanpa katalis dan dengan variasi konsentrasi katalis SnCl<sub>2</sub> 0,05; 0,1; 0,2 % (b/b) pada temperatur 210°C, tekanan vakum selama 3 jam serta polimerisasi laktida dengan variasi temperatur 45, 70 dan 90°C. Dari hasil analisa <sup>1</sup>HNMR didapatkan spektrum H kuartet dan H doublet dari laktida berada pada pergeseran proton 5,07-5,02 ppm dan 1,65-1,68 ppm. Spektrum ini menandakan bahwa laktida yang dihasilkan mempunyai *optical purity* L-laktida. Temperatur polimerisasi mempengaruhi berat molekul PLA yang dihasilkan. Berat molekul PLA yang dihasilkan semakin tinggi seiring dengan semakin tingginya temperatur polimerisasi. Berat molekul PLA yang dihasilkan maksimum sebesar 2833 gr/mol pada temperatur polimerisasi 90°C.

**Kata kunci:** laktida, lipase, *Candida rugosa*, oligomer, polilaktida

### ABSTRACT

*Reduced fossil resources and the increasing concentration of carbon dioxide in the atmosphere has focused attention on the development of bio-based plastics. Efforts are made to utilize biological materials for conversion into an environmentally friendly biodegradable polymers. Polylactide (PLA) is the polymer that a versatile, biodegradable and derived from renewable resources that could be developed as a replacement for conventional plastic. Synthesis of polylactide (PLA) from lactic acid by the ring-opening polymerization method performed using 3-stage process, namely polycondensation, depolymerization and polymerization. Polycondensation produce oligomers, depolymerization process to convert oligomer into cyclic ester (lactide) and polymerization of lactide produced PLA. One of the factors that affect the molecular weight of the PLA was the optical purity of lactide. The purpose of this research was to get the optimum catalyst concentration in synthesis of lactide through the stages of polycondensation, depolymerization and synthesis of PLA with ring-opening polymerization method using Candida rugosa lipase catalyst 1% (w/w). Stages of the research include the polycondensation of lactic acid was carried out gradually at 150 -180°C for 4 hours, the depolymerization process was carried out*

without the catalyst and variation of  $\text{SnCl}_2$  catalyst concentration (0.05; 0.1; 0.2% (w / w)) at  $210^\circ\text{C}$ , vacuum pressure for 3 hours, and the polymerization of lactide with at temperature variation of 45, 70 and  $90^\circ\text{C}$ . From  $^1\text{H NMR}$  analysis of lactide showed that H quartet and H doublet proton shift was at 5.07- 5.02 ppm and 1.65-1.68 ppm. This indicates that the spectrum of lactide produce having an optical purity of L-lactide. Polymerization temperature affects the molecular weight of PLA. The molecular weight of PLA produced increases with increasing temperature of polymerization. The molecular weight of the PLA maximum produce was 2833 g / mol at  $90^\circ\text{C}$ .

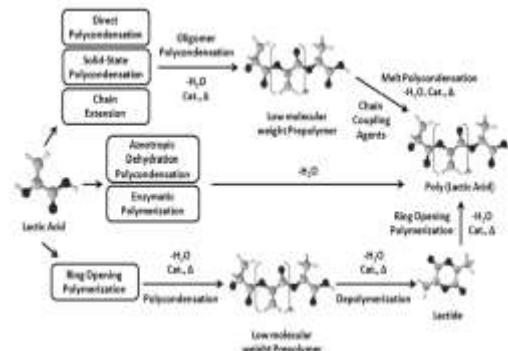
**Keywords :** lactide, lipase, *Candida rugosa*, oligomer, polylactide

## PENDAHULUAN

Penggunaan polimer sintetik dan bahan plastik berbasis minyak bumi, beberapa tahun terakhir ini disoroti menimbulkan berbagai masalah. Berkurangnya sumber daya fosil dan residu limbah plastik yang tidak terdegradasi menyebabkan pencemaran lingkungan yang serius serta meningkatnya konsentrasi karbon dioksida di atmosfer telah memfokuskan perhatian pada pengembangan plastik berbasis bio (Matsumoto & Taguchi, 2010). Upaya tersebut dilakukan dengan memanfaatkan sumber daya terbarukan untuk dikonversikan menjadi polimer *biodegradable* ramah lingkungan yang dapat menggantikan plastik konvensional berbasis dasar minyak bumi. Polilaktida (PLA) dapat dijadikan alternatif pengganti polimer konvensional karena memiliki sifat *biodegradable* dan berasal dari sumber daya terbarukan. Saat ini, PLA sudah banyak digunakan untuk berbagai aplikasi terutama di bidang medis, kemasan dan tekstil. Di bidang medis, PLA digunakan sebagai bahan pembuat benang jahit untuk keperluan operasi (*surgical implant*) dan bahan pembungkus kapsul untuk sistem pengantaran obat (*drug delivery*) dan juga perbaikan jaringan tubuh manusia (tempat penambatan pertumbuhan sel baru). Di bidang kemasan PLA dikembangkan untuk pembuatan kantong plastik (*retail bag*), container dan *edible film* untuk sayuran dan buah. Dalam bentuk film dan foam digunakan sebagai pengemas daging, produk susu dan roti. Di bidang tekstil, PLA digunakan sebagai pembuatan kaos dan tas.

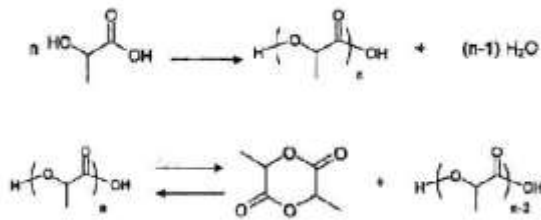
PLA dapat dibuat dari asam laktat dengan berbagai proses polimerisasi yaitu polikondensasi, polimerisasi pembukaan cincin, dan dengan metode langsung seperti dehidrasi azeotrop dan polimerisasi enzim. Metode polikondensasi menghasilkan oligomer dengan berat molekul rata-rata beberapa puluh

ribu dan terjadi reaksi samping, seperti transesterifikasi yang membentuk struktur cincin sebagai laktida. Reaksi samping ini memiliki pengaruh negatif pada sifat akhir polimer serta berat molekul polimer yang dihasilkan rendah disebabkan oleh keseimbangan antara asam bebas, oligomer dan air yang dihasilkan selama reaksi atau beberapa perlakuan khusus (Lopes & Jardini, 2012). Reaksi pembukaan cincin merupakan metode yang paling baik untuk menghasilkan polimer dengan berat molekul yang tinggi.



Gambar 1. Metoda sintesa polilaktida (PLA) (Lopes & Jardini, 2012)

Sintesis PLA dari asam laktat dengan metode polimerisasi pembukaan cincin dilakukan dalam 3 tahapan proses yaitu polikondensasi, depolimerisasi dan polimerisasi. Tahap polikondensasi menghasilkan oligomer berupa PLA rantai pendek, tahap depolimerisasi merupakan tahap pemutusan ikatan oligomer menjadi siklik laktida. Tahap terakhir adalah polimerisasi laktida dengan mekanisme pembukaan cincin untuk menghasilkan PLA rantai panjang. Reaksi pembuatan laktida dari asam laktat melalui proses polikondensasi dan depolimerisasi terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2 Reaksi polikondensasi dan depolimerisasi

Sintesis PLA melalui mekanisme polimerisasi pembukaan cincin laktida umumnya menggunakan katalis logam, seperti oksida Zn dan Sn. Kelemahan penggunaan katalis logam dalam memproduksi PLA adalah terkontaminasinya produk yang dihasilkan oleh logam yang digunakan sehingga tindakan pemurnian perlu dilakukan, terutama ketika polimer tersebut digunakan untuk aplikasi biomedis. Badan pengawasan makanan dan obat AS (FDA) telah menetapkan batas maksimum timah yang diperbolehkan berada dalam produk yang komersial dan untuk kebutuhan medis sebesar 20 ppm. Pada reaksi pembukaan cincin, pengurangan katalis timah tidak mungkin dilakukan karena fungsi timah sebagai inisiator reaksi (Stjerdahl et al., 2008). Selain itu, dibutuhkan kemurnian monomer yang tinggi, suhu tinggi (200-250°C) dan tekanan vakum. Kecenderungan untuk memanfaatkan enzim lipase sebagai alternatif pengganti katalis logam berkembang pesat. Kelompok lipase/esterase merupakan biokatalis yang mempunyai kemampuan untuk mensintesis senyawa organik khususnya sintesis polyester (Yang Yu et al, 2012).

Mekanisme reaksi pembukaan cincin mengikuti mekanisme reaksi enzimatik Michelis Menten :



Lipase merupakan enzim golongan hidrolase dan mengkatalisis hidrolisis ikatan ester dengan cara "triad katalitik," terdiri dari residu serin nukleofilik yang diaktifkan oleh ikatan hidrogen dan diikuti dengan histidin dan aspartat atau glutamat. Pada polimerisasi pembukaan cincin lakton, residu serin menyerang nukleofilik pada lakton untuk membentuk enzim-aktif monomer (EAM) kompleks. Pada reaksi Inisiasi, serangan nukleofilik air oleh enzim, ke karbon asil dari EAM untuk menghasilkan asam karboksilat ω-hidroksi. Selama propagasi, serangan

nukleofilik oleh kelompok hidroksil dari ω - hidroksi asam karboksilat pada EAM mengarah pada pembentukan rantai panjang polimer oleh lebih dari satu monomer unit (Albertsson & Srivastava, 2008).

Penggunaan katalis lipase dalam pembuatan PLA memiliki beberapa keuntungan (Albertsson & Srivastava, 2008; Varma et al., 2005) diantaranya :

1. Reaksi dengan katalis enzim berlangsung pada kondisi ringan meliputi temperatur, tekanan dan pH serta memberikan selektivitas enantio dan region yang tinggi.
2. Enzim berasal dari sumber daya terbarukan. Enzim merupakan bahan yang ramah lingkungan yang dapat didaur ulang dan dapat dengan mudah dipisahkan dari polimer yang disintesis.
3. Enzim dapat digunakan dalam bulk, media organik dan pada berbagai interface.
4. Katalis enzim dapat menghasilkan polimer dengan struktur yang baik.
5. Pada proses pembuatan polyester yang dikatalisis lipase, tidak diperlukan penghilangan air dan udara. Hal ini merupakan perbedaan bila digunakan katalis organologam, dimana penghilangan air dan udara harus dilakukan dalam sistem.
6. Siklik lakton dengan strain cincin kecil (4-7 anggota) mudah dipolimerisasi oleh katalis organologam, tetapi polimerisasi cincin lakton besar (makrolide) berlangsung lambat dan menghasilkan produk dengan berat molekul rendah. Enzim mampu mempolimerisasi macrolides dalam kondisi polimerisasi yang normal.

Pada pembuatan PLA menggunakan katalis lipase, berat molekul dan konversi monomer yang dihasilkan sangat bergantung pada sumber lipase, temperature, waktu reaksi, media reaksi serta kandungan air (Ma, et.al, 2009). Lipase yang dihasilkan dari berbagai mikroorganisme akan mempunyai kereaktifan yang berbeda terhadap suatu substrat, walaupun memiliki kesamaan struktur. Arrazola, dkk (2009) mensintesa PLA dengan katalis lipase dari *C. antarctica*, reaksi berlangsung pada tekanan 300±5 bar dan temperature 65±2°C menggunakan CO<sub>2</sub>

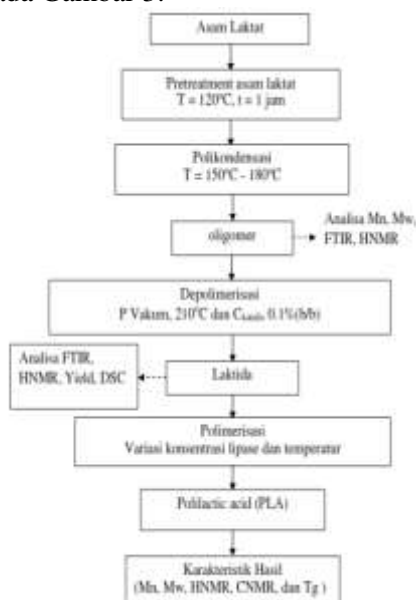
superkritikal. Yield polimer yang didapat 11,03 % dengan berat molekul polimer 12.000 g/mol. Lagunes, dkk (2012) mensintesa PLA menggunakan katalis lipase dari *Bulkholderia cepacia*. Reaksi berlangsung pada tekanan 50 bar dan temperatur 105°C. Yield polimer yang didapatkan > 50%.

Penelitian sintesa PLA bebas logam yang telah berkembang dengan mengganti katalis logam dengan lipase masih memiliki kendala yaitu masih beroperasi pada tekanan dan temperatur tinggi, sehingga biaya operasi menjadi mahal. Berdasarkan kendala tersebut maka perlu dikembangkan penelitian untuk menghasilkan PLA bebas logam menggunakan katalis lipase *Candida rugosa* pada kondisi operasi yang ringan dengan mencari hubungan temperature dan konsentrasi lipase terhadap polilaktida yang dihasilkan.

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan temperatur dan konsentrasi katalis untuk menghasilkan siklik ester (laktida) sebagai monomer PLA dan mendapatkan temperatur dan konsentrasi lipase untuk menghasilkan berat molekul PLA yang optimum.

## METODE

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Operasi Teknik Kimia Universitas Sultan Ageng Tirtayasa dalam beberapa tahap yaitu pretreatment, polikondensasi, depolimerisasi dan polimerisasi. Diagram alir penelitian terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3 Diagram alir penelitian

### a. Polikondensasi

Asam laktat dengan volume tertentu dimasukkan ke dalam labu leher 4 dan dipanaskan pada temperatur 150-180°C selama 4 jam pada tekanan atmosfer dan dialirkan nitrogen secara kontinyu. Air hasil kondensasi ditampung dalam penampung kondensat. Sampel diambil untuk dianalisa gugus fungsi dan struktur molekul.

### b. Depolimerisasi

Produk polikondensasi dipanaskan pada temperatur 210°C pada tekanan vakum selama 3 jam tanpa katalis dan dengan variasi jumlah katalis SnCl<sub>2</sub> (0,05, 0,1 dan 0,2 % (b/b)). Setelah proses depolimerisasi selesai, valve penghubung vakum ditutup perlahan. Sampel diambil untuk dianalisa gugus fungsi dan struktur molekul.

### c. Polimerisasi

Laktida yang dihasilkan pada proses depolimerisasi dipanaskan pada temperatur 70°C, kemudian ditambahkan lipase dengan konsentrasi tertentu. Campuran dipanaskan pada tekanan atmosferik dengan variasi temperature 45, 70, dan 90°C dan konsentrasi lipase 1% (b/b) dengan lamanya proses polimerisasi 72 jam. Produk PLA yang dihasilkan dilarutkan menggunakan kloroform, kemudian dilakukan sentrifugasi untuk memisahkan lipase. Endapan hasil sentrifugasi dipisahkan melalui penyaringan dan cairan bening hasil sentrifugasi dimasukkan sedikit demi sedikit ke dalam larutan metanol berlebih, untuk mengendapkan PLA. PLA berupa serbuk putih yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 45°C selama 1-2 jam.

### Analisa Kualitatif dan Kuantitatif

Analisa yang dilakukan untuk tahap polikondensasi, depolimerisasi dan polimerisasi meliputi analisa berat molekul, gugus fungsi dan struktur molekul.

- Analisa Struktur molekul dengan *Nuclear Magnetic Resonance* (HNMR)
- Analisa Berat Molekul  
Analisa berat molekul rata-rata dapat dilakukan menggunakan *Gel Permeation Chromatography* (GPC).
- Analisa gugus fungsi menggunakan *fourier transform infrared* (FTIR)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian yang didapatkan pada penelitian ini meliputi : pembuatan oligomer melalui proses polikondensasi, pembuatan laktida dengan proses depolimerisasi dan pembuatan PLA dengan polimerisasi pembukaan cincin laktida dengan katalis lipase.

### a. Pembuatan oligomer (OLLA)

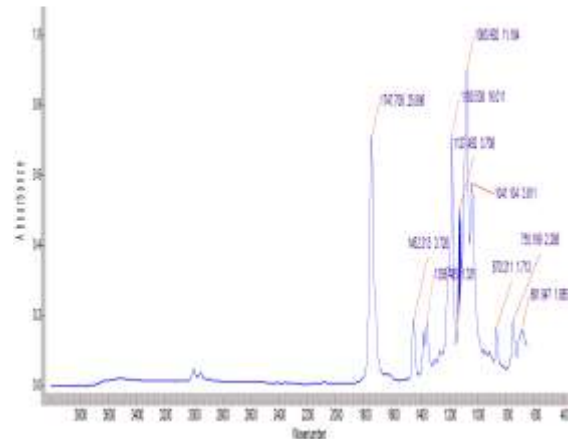
Pada tahap polikondensasi keberadaan molekul air harus selalu minimum atau bahkan tidak ada agar reaksi kesetimbangan selalu bergeser ke arah kanan membentuk produk, sehingga air pada umpan perlu dihilangkan melalui evaporasi pada temperatur di atas titik didih air dan tekanan atmosferik. Pada penelitian ini dilakukan tahap penghilangan air dari L-asam laktat pada temperatur 120°C selama 1 jam dengan mengalirkan gas nitrogen secara kontinu yang berfungsi untuk mendorong air yang teruapkan menuju kondensor. Setelah itu dilanjutkan tahap oligomerisasi, dimana L-asam laktat mengalami reaksi polikondensasi menjadi oligomer PLA. Tahapan ini tidak menggunakan katalis padatan karena umpan yang bersifat asam dapat menjadi katalis bagi reaksi oligomerisasi. Oligomerisasi dilakukan secara bertahap pada temperatur 150-180°C selama 4 jam, tujuannya agar tidak terjadi degradasi asam laktat.

Produk oligomerisasi berupa cairan yang sangat viskos pada temperature 180°C dan akan mengeras pada temperature kamar, seperti terlihat pada Gambar 4. *Visual appearance* dari oligomer berupa padatan putih bening, getas dan tidak higroskopis.



Gambar 4. Oligomer produk polikondensasi

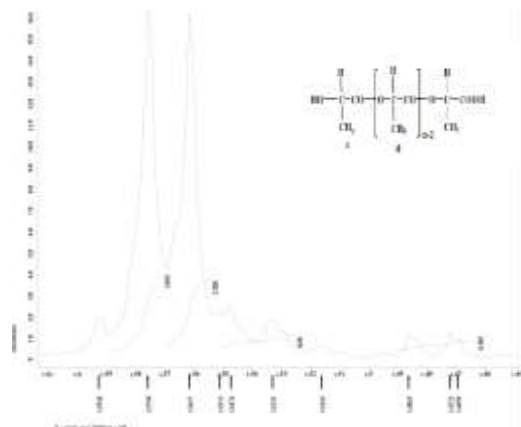
Gugus fungsi dari oligomer yang dihasilkan dianalisa menggunakan *Fourier Transformation Infrared* (FTIR). Hasil analisa terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5 Spektrum FTIR oligomer

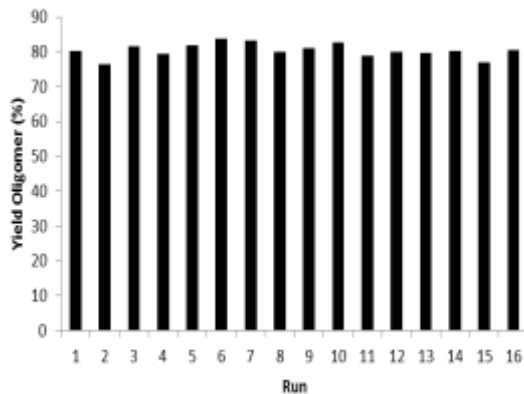
Dari hasil analisa FTIR, ditemukan bilangan panjang gelombang untuk C=O stretch, CH<sub>3</sub> dan C-O-C berturut-turut pada 1747, 1452 dan 1180 cm<sup>-1</sup>. Hasil ini memiliki kesamaan dengan hasil yang penelitian F. achmad, et al (2009).

Struktur molekul oligomer yang terbentuk dapat diketahui dengan analisa <sup>1</sup>HNMR seperti tertera pada Gambar 6. Spektrum <sup>1</sup>HNMR oligomer yang didapat dalam penelitian ini berada pada 1,55-1,58 ppm dan hasil penelitian ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Yoo.D.K & D.Kim (2009); Tsukegi.T (2007) dimana oligomer berada pada spectrum <sup>1</sup>HNMR 1.45-1.64 ppm.



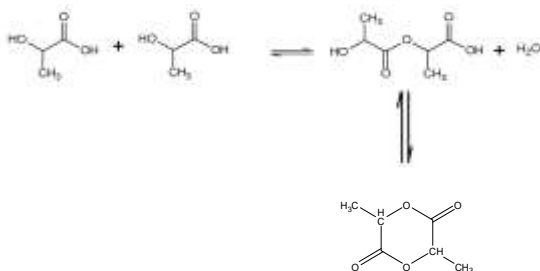
Gambar 6 <sup>1</sup>HNMR oligomer

Yield oligomer selama proses polikondensasi terlihat pada Gambar 7. Yield oligomer yang dihasilkan pada tahapan polikondensasi sebesar 79,63-83,64%.



Gambar 7 Yield oligomer

Perbedaan yield oligomer disebabkan sulitnya pengaturan temperatur yang tepat sama untuk setiap running. Pada oligomerisasi temperature 180°C selama 2 jam terbentuk laktida dalam jumlah sedikit pada kondensor sehingga mengurangi yield oligomer. Hal ini terjadi karena adanya interaksi intramolekular molekul asam laktat, sehingga mengurangi yield oligomer. Groot, W., et al.,(2010) menyatakan bahwa molekul asam laktat yang memiliki gugus fungsi hidroksil (-OH) dan asam karboksilat(-COOH), mengalami reaksi esterifikasi akibat interaksi intermolekuler dan intramolekuler. Interaksi intermolekuler molekul asam laktat pada reaksi polikondensasi menyebabkan terbentuknya dimer, trimer, dan oligomer dan menghasilkan molekul air (H<sub>2</sub>O), sedangkan interaksi intramolekuler mengakibatkan perubahan bentuk dimer asam laktat menjadi laktida.



Gambar 8 Reaksi polikondensasi asam laktat

#### b. Pembuatan Laktida

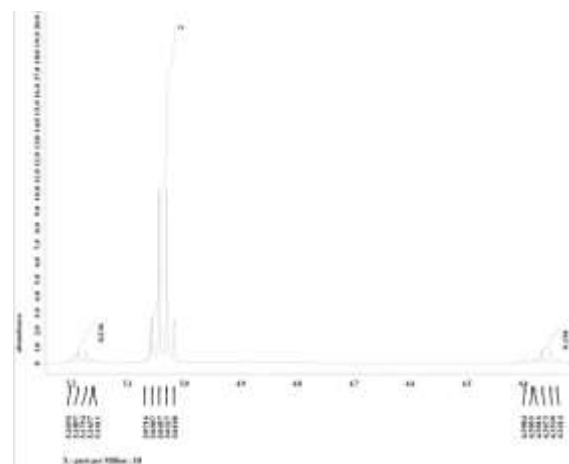
Depolimerisasi merupakan reaksi intramolekular trans-esterifikasi dari oligomer membentuk laktida atau disebut juga dengan reaksi *back biting*. Phenomena ini terjadi karena temperature yang tinggi dan waktu reaksi yang lama. Reaksi *back biting* biasanya terjadi pada temperatur diatas 180°C (Wang YL, et al ,2002).

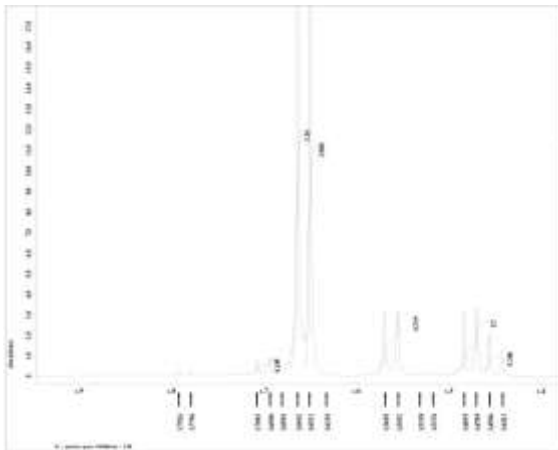
Pada penelitian ini dilakukan proses depolimerisasi pada temperature 210°C, pada tekanan 0,1 bar, tanpa katalis dan dengan variasi katalis SnCl<sub>2</sub> 0,05; 0,1 dan 0,2 % (b/b). Laktida merupakan produk destilat yang akan mengkristal pada temperature kamar, seperti terlihat pada Gambar 9. Laktida yang dihasilkan berupa padatan putih berbentuk serbuk/powder dan higroskopis.



Gambar 9 laktida

Spektrum <sup>1</sup>HNMR dari laktida terdiri dari 2 pola pemisahan yaitu doublet dan quartet. Doublet adalah sebuah proton yang memiliki satu proton tetangga yang tak-ekivalen dengannya, sehingga akan memberikan suatu isyarat yang terbelah menjadi satu peak rangkap. Kuartet merupakan suatu proton yang mempunyai 3 proton tetangga.



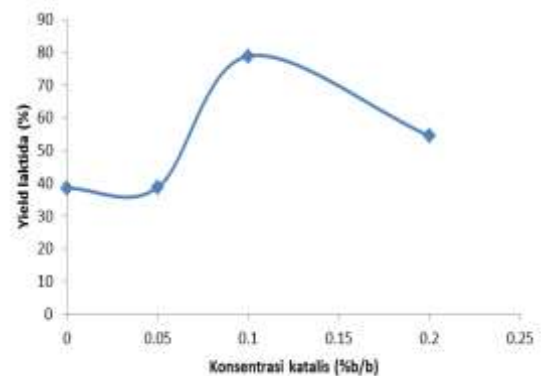
Gambar 10 Spektrum  $^1\text{H}$ NMR Kuartet pada LaktidaGambar 11 Spektrum  $^1\text{H}$ NMR doublet pada laktida

Gambar 10 dan 11 menggambarkan secara jelas untuk spektrum kuartet dan doublet dari produk laktida. Spektrum kuartet terdiri dari 4 peak yang berada pada pergeseran proton 5,07-5,02 ppm (Gambar 10). Spektrum H doublet terdiri dari 2 peak berada pada pergeseran proton 1,65-1,68 ppm (Gambar 11). Spektrum  $^1\text{H}$ NMR untuk 3 spektrum doublet dari methyl group yang terdiri dari L,L/D,D-laktida, meso-laktida dan oligomer berada pada pergeseran kimia secara berurutan 1,65-1,68; 1,70-1,75; dan 1,45-1,64 ppm (Tsukegi.T, et al, 2007). Berdasarkan literatur tersebut, produk laktida yang dihasilkan berada pada stereoisomer L,L/D,D-laktida. Spektrum  $^1\text{H}$ NMR tidak bisa membedakan bentuk L- atau D-laktida karena kedua jenis isomer ini mempunyai spektrum yang sama. Konsentrasi katalis tidak berpengaruh pada struktur laktida yang dihasilkan. Struktur laktida yang dihasilkan untuk setiap temperatur berkisar antara 1.67-1.65 ppm dan impuritis antara 1.56-1.43 ppm berupa oligomer. Bahan baku pembuatan laktida berasal dari L-asam laktat maka bisa dipastikan bahwa produk laktida adalah L-Laktida.

Perhitungan yield laktida yang dihasilkan pada proses depolimerisasi mengikuti persamaan :

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{Jumlah laktida yang dihasilkan (gr)}}{\text{Jumlah OLLA dalam reaktor (gr)}} \times 100\%$$

Yield laktida sangat dipengaruhi konsentrasi katalis, seperti terlihat pada Gambar 5.12.



Gambar 12 Pengaruh temperatur terhadap yield laktida

Pada temperatur depolimerisasi 210°C semakin tinggi konsentrasi katalis, semakin tinggi yield laktida yang dihasilkan. Pada penambahan katalis 0,2% (w/w), yield laktida menurun secara signifikan. Hal ini disebabkan pada temperatur dan penambahan katalis yang berlebih menyebabkan terjadinya reaksi samping berupa esterifikasi dan transesterifikasi. Peristiwa ini ditandai dengan perubahan warna dari oligomer yang semula berwarna kuning ke coklat kemudian menjadi hitam. Yield laktida tertinggi didapatkan pada temperatur 210°C yaitu sebesar 78,8%.

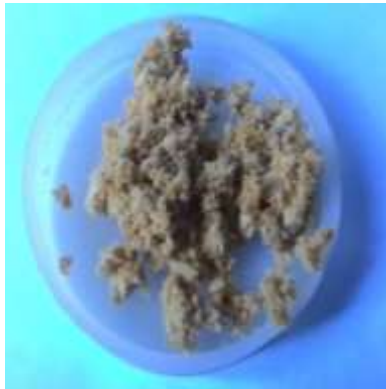
### c. Pembuatan Polilaktida (PLA)

Pembuatan PLA dengan metode polimerisasi pembukaan cincin dilakukan dengan menggunakan L-laktida yang dihasilkan dari proses polikondensasi dan depolimerisasi asam laktat menggunakan katalis  $\text{SnCl}_2$  0,1 % b/b. Penelitian ini dilakukan dengan variasi temperatur (45, 70 dan 90), konsentrasi lipase 1% (w/w) serta lama polimerisasi 3 hari.

Campuran hasil polimerisasi dilarutkan dengan kloroform. Pada larutan terdapat serbuk putih yang tidak larut. Kemudian larutan dimasukkan kedalam tabung reaksi dan disentrifugasi dengan kecepatan 4500 rpm. Padatan putih disaring menggunakan kertas saring. Kemudian larutan yang telah dipisahkan dipresipitasi menggunakan methanol. Larutan ditetaskan sedikit demi sedikit dalam methanol berlebih (kloroform : methanol = 1:10). Endapan putih

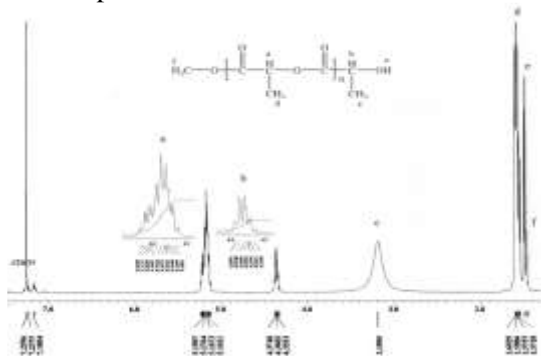
hasil dari presipitasi dipisahkan dari methanol dan kemudian dikeringkan pada temperatur 45°C selama 6 jam.

Pada penelitian ini cairan hasil polimerisasi pada temperatur 45°C setelah diteteskan dalam methanol berlebih tidak menghasilkan endapan putih. Untuk temperatur 70 dan 90°C dihasilkan endapan putih kekuningan yang kemudian dikeringkan menjadi serbuk putih kekuningan seperti Gambar 13.



Gambar 13 serbuk hasil polimerisasi

Serbuk putih yang dihasilkan dari tahap polimerisasi dilakukan uji struktur molekul dengan menggunakan HNMR, seperti terlihat pada Gambar 14.



Gambar 14 Spektrum HNMR dari PLA

Spektrum HNMR dari serbuk putih PLA yang didapatkan menunjukkan spektrum H doublet untuk methyl ( $^d\text{H}$ ) pada 1,59 ppm dan H multiplet pada 5,18 ppm untuk methine ( $^a\text{H}$ ) dari rantai utama PLLA. Methyl proton, grup hydroxyl akhir dan methine dari PLLA secara berurutan muncul pada signal 1,57, 3,19 dan 4,37 ppm. Spektrum PLLA yang didapatkan mempunyai persamaan dengan spektrum PLLA yang dilaporkan oleh Choubisa, et al. (2013); Ding L et al, (2011) dan Umare, et al (2007). Perbedaan methyl proton untuk bahan

baku berupa L-laktida berada pada 1,67 ppm sedangkan untuk PLLA pada 1,59 ppm. Hasil ini mempunyai perbedaan dengan hasil yang didapatkan oleh J Kadota, et al, dimana methyl proton didapatkan pada 1,58 ppm (Joji kadota, et al 2010).

Berat molekul PLA yang didapatkan dari hasil polimerisasi menggunakan katalis lipase 1% pada temperatur 45, 70 dan 90°C tertera pada Tabel 1.

Tabel 1 Berat molekul PLA

Temp (°C)	Padatan Putih	Mn	Mw	PDI
45	Tidak ada	-	-	-
70	Ada	1602	888	1,80
90	Ada	2833	1451	1,95

## SIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan diatas, maka kesimpulan dari penelitian ini adalah:

- Polikondensasi L-asam laktat menghasilkan yield Oligomer sebesar 79,63-83,64%.
- Depolimerisasi dipengaruhi oleh jumlah katalis. Konsentrasi katalis  $\text{SnCl}_2$  optimum untuk menghasilkan yield laktida tertinggi pada temperatur depolimerisasi 210°C adalah 0,1% (w/w)
- Dari analisa  $^1\text{HNMR}$  diketahui struktur molekul laktida yang dihasilkan berupa L-laktida.
- Berat molekul PLA tertinggi dihasilkan pada temperatur polimerisasi 90°C sebesar 2833 gr/mol

Adapun saran yang akan memperbaiki hasil dari proses pembuatan PLA adalah pada proses polimerisasi laktida perlu dilakukan pengontrolan temperatur yang akurat, karena temperatur akan sangat mempengaruhi berat molekul dari oligomer PLA.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada Direktorat Pendidikan Tinggi yang telah mendanai penelitian ini melalui program penelitian Hibah Bersaing 2016.

## DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, Feerzet, Yamane, Kenji, Quan, Shi, & Kokugan, Takao. (2009). Synthesis of polylactic acid by direct



- polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*, 151(1), 342-350.
- Adsul, M.G., A.J. Varma, and D.V. Gokhale, *Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose*. *Green Chemistry*, 2007. **9**(1): p. 58-62.
- Albertsson, Ann-Christine, & Srivastava, Rajiv K. (2008). Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. *Advanced drug delivery reviews*, 60(9), 1077-1093.
- Guzmán-Lagunes, F., et al., *Enzymatic Synthesis of Poly-L-lactide in Supercritical R-134a*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012.
- Jiang, Z. and J. Zhang, *Lipase-Catalyzed Synthesis of Aliphatic Polyesters via Copolymerization of Lactide with Diesters and Diols*. *Polymer*, 2013.
- John, R.P., K.M. Nampoothiri, and A. Pandey, *Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007. **74**(3): p. 524-534.
- Kiran, K.R. and S. Divakar, *Lipase-catalysed polymerization of lactic acid and its film forming properties*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2003. **19**(8): p. 859-865.
- Lasprilla, A.J., et al., *Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review*. *Biotechnology advances*, 2012. **30**(1): p. 321-328.
- Lopes, M.S. and A. Jardini, *Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications*. *Procedia Engineering*, 2012. **42**: p. 1530-1542.
- Ma, J., et al., *Ring-opening polymerization of ε-caprolactone catalyzed by a novel thermophilic esterase from the archaeon *Archaeoglobus fulgidus**. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2009. **56**(2): p. 151-157.
- Madhavan Nampoothiri, K., N.R. Nair, and R.P. John, *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*. *Bioresource technology*, 2010. **101**(22): p. 8493-8501.
- Matsumoto, K.i. and S. Taguchi, *Enzymatic and whole-cell synthesis of lactate-containing polyesters: toward the complete biological production of polylactate*. *Applied microbiology and biotechnology*, 2010. **85**(4): p. 921-932.
- Matsumura, S., K. Mabuchi, and K. Toshima, *Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of lactide*. *Macromolecular rapid communications*, 1997. **18**(6): p. 477-482.
- Taguchi, Seiichi, Yamada, Miwa, Matsumoto, Ken'ichiro, Tajima, Kenji, Satoh, Yasuharu, Munekata, Masanobu, . . . Kambe, Hiromi. (2008). A microbial factory for lactate-based polyesters using a lactate-polymerizing enzyme. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45), 17323-17327.
- Vaidya, A., et al., *Production and recovery of lactic acid for polylactide—an overview*. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2005. **35**(5): p. 429-467.
- Tsukegi, T., Motoyama, T., Shirai, Y., Nishida, H., Endo, T. (2007). Racemization behavior of L,L-lactide during heating. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 552-559
- Vink, E.T., et al., *Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production*. *Polymer degradation and stability*, 2003. **80**(3): p. 403-419.
- Wang, Y, & Hsieh, Y-L. (2008). Immobilization of lipase enzyme in polyvinyl alcohol (PVA) nanofibrous membranes. *Journal of Membrane Science*, 309(1), 73-81.
- Yang, Yan, Yu, Yang, Zhang, Yuanxin, Liu, Chengbai, Shi, Wei, & Li, Quanshun. (2011). Lipase/esterase-catalyzed ring-opening polymerization: A green polyester synthesis technique. *Process Biochemistry*, 46(10), 1900-1908.
- Yoo, D.K., D. Kim, and D.S. Lee, *synthesis of lactide from oligomeric PLA Effects of temperature, pressure, and catalyst*. *Macromolecular Research*, 2009. **14**(5): p. 510-516.