

## Laporan Kegiatan Penelitian

# Studi Proses Transesterifikasi Pati Sagu di dalam Media Subkritik CO<sub>2</sub>

Oleh :

Dr. Henky Muljana, ST., M.Eng.



JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN

2012

## ABSTRAK

Pati merupakan salah satu polimer alam yang sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku *biodegradable plastics*. Pati alami (*native starch*) perlu terlebih dahulu dimodifikasi menjadi pati ester atau pati ester asam lemak agar memenuhi sifat-sifat sebagai *biodegradable plastics*. Hanya saja proses modifikasi pati ini belum dapat dikembangkan dalam skala komersial/skala industri akibat penggunaan pelarut organik yang cukup mahal dan kurang ramah lingkungan seperti piridin dan DMSO. Oleh karenanya, perlu dicari alternatif pelarut lain yang murah, dan ramah lingkungan serta dapat menghasilkan produk yang memenuhi kriteria sebagai bahan *biodegradable plastics*. Salah satu alternatif pelarut adalah dengan menggunakan CO<sub>2</sub>.

Dalam penelitian ini, telah dilakukan studi terhadap proses transterifikasi/esterifikasi pati sagu dengan menggunakan asetat anhidrida (Ac<sub>2</sub>O), dan vinil laurat sebagai reagen di dalam media subkritik CO<sub>2</sub> dengan menggunakan reaktor bertekanan tinggi. Percobaan dilakukan dengan memvariasikan beberapa variabel proses antara lain tekanan (2 – 6 MPa), temperatur (50 – 100 °C), konsentrasi Ac<sub>2</sub>O mula-mula (2 – 5 mol/mol anhydroglucose unit (AGU)), jenis katalis garam (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOAc, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dan ratio katalis garam (0.1 – 0.4 mol/mol AGU). Dari hasil percobaan ini, produk pati sagu asetat dengan DS antara 0.09 - 0.47, X<sub>Ac2O</sub> antara 7 – 82% and nilai S<sub>SA</sub> antara 5.5 – 55% dan produk pati laurat dengan nilai DS antara 0.02 – 0.44 dapat diperoleh. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa media subkritik CO<sub>2</sub> merupakan pelarut yang potensial untuk digunakan sebagai pelarut dalam reaksi modifikasi pati sagu, khususnya untuk pembuatan pati asetat dan pati ester asam lemak

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Proses pembuatan plastik secara komersial mulai dilakukan setelah teknologi tersebut dipatenkan pada tahun 1870 dan semenjak saat itu, permintaan akan plastik mulai meningkat hampir 10% setiap tahunnya (Sugih, 2008). Permintaan dan penggunaan plastik dunia yang paling besar adalah untuk kebutuhan kemasan/*packaging* (Sugih, 2008). Tingginya pemanfaatan plastik di dunia memicu munculnya 2 permasalahan besar yaitu adalah masalah limbah plastik yang tidak dapat terurai secara alami di alam (*non biodegradable*) dan juga adalah permasalahan sumber bahan baku plastik yang semakin menipis yaitu berasal dari minyak bumi (*petroleum based material*) (Sugih, 2008). Karena itu perlu dicari sumber material/bahan baku plastik lainnya yang dapat terurai secara alami di alam dan bukan berasal dari minyak bumi. Salah satu kemungkinan adalah dengan menggunakan bahan-bahan polimer alami (biopolimer) seperti pati (Muljana et al., 2010e). Akan tetapi, penggunaan pati sebagai bahan baku plastik *biodegradable* juga masih sangatlah terbatas (Junistia et al., 2008; Sugih, 2008). Hal ini disebabkan oleh sifat alami dari pati yang sangat *brittle*, sangat hidrofilik, dan memiliki kekuatan mekanik yang rendah (de Graaf et al., 2003; Muljana et al., 2008). Untuk itu pati perlu terlebih dahulu dimodifikasi untuk memperbaiki kekurangan dari sifat alaminya tersebut.

Dari proses modifikasi pati yang ada, proses esterifikasi pati dengan material yang mengandung asam lemak seperti *fatty acid vinyl ester* (FAVE), *fatty acid methyl ester* (FAME), minyak nabati dan *fatty acid chlorides* dengan derajat substitusi yang tinggi (DS 2-3) dapat menghasilkan pati ester yang memiliki sifat-sifat yang lebih baik dibandingkan pati alaminya dan cocok untuk digunakan sebagai bahan baku *biodegradable packaging* (Aburto et al., 1999a; Aburto et al., 2005; Sagar & Merrill, 1995; Sugih, 2008 {Sagar, 1995 #341}). Hanya saja proses esterifikasi/transesterifikasi dengan menggunakan bahan mengandung asam lemak tersebut diatas belum dapat dikembangkan secara komersial terutama karena prosesnya yang menggunakan bahan-bahan organik seperti piridin dan DMSO sebagai pelarut yang kurang ramah lingkungan (Muljana et al., 2010e). Selain itu proses pemisahan yang sulit antara produk dan pelarut juga merupakan salah satu kendala lain yang muncul (Muljana et al., 2010d).

Untuk itu pelarut lain sebagai alternatif sangatlah dibutuhkan, dan CO<sub>2</sub> merupakan salah satu pelarut alternatif yang sangat potensial untuk digunakan (Muljana et al., 2010a). Beberapa keuntungan penggunaan CO<sub>2</sub> sebagai pelarut antara lain adalah merupakan pelarut yang “green”, murah, tidak mudah terbakar, inert dan memiliki sifat sebagai *plasticizer* untuk kebanyakan material polimer dan biopolimer (Kemmere, 2005; Nalawade et al., 2006).

Saat ini penggunaan CO<sub>2</sub> sebagai pelarut untuk berbagai modifikasi biopolimer termasuk pati mulai banyak digunakan termasuk juga adalah reaksi esterifikasi menggunakan asam lemak (Muljana et al., 2010e; Yalpani, 1993). Baru-baru ini telah juga dilaporkan hasil reaksi esterifikasi pati kentang menggunakan FAVE, FAME dan anhidrida dengan rentang derajat substitusi (DS) antara 0.01-0.31 (Muljana et al., 2010e). Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa DS yang dihasilkan masih terlalu rendah dimana terkait erat dengan nilai DS ini adalah sifat material yang masih sangat *brittle* (Junistia et al., 2009). Akan tetapi produk pati ester asam lemak tersebut sudah memiliki sifat hidrofobik yang baik (Muljana et al., 2010e).

Di dalam penelitian ini akan digunakan pati sagu sebagai sumber biopolimer, dimana penggunaan pati sagu diharapkan dapat meningkatkan DS dari produk pati ester dibandingkan dengan pati kentang. Hal ini dimungkinkan karena perbedaan struktur kristal dari kedua material tersebut (Muljana et al., 2010d). Sebagai sumber asam lemak akan digunakan fatty acid vinil ester (FAVE). Selain itu, di dalam penelitian ini akan juga dipelajari reaksi esterifikasi pati sagu dengan asetat anhidrida sebagai *model compound*, dengan tujuan untuk lebih memahami reaksi yang terjadi pada sistem yang lebih sederhana (rantai carbon yang lebih pendek). Produk yang dihasilkan akan dikarakterisasi lebih lanjut menggunakan analisa *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FT-IR) dan analisa *Scanning Electron Microscope* (SEM).

## 1.2 Tujuan Khusus

1. Mengetahui potensi penggunaan CO<sub>2</sub> sebagai pelarut dalam proses transesterifikasi dan esterifikasi pati sagu dengan asetat anhidrida dan FAVE.
2. Mempelajari pengaruh dari beberapa faktor terhadap reaksi esterifikasi dan transesterifikasi pati sagu di dalam media sub-kritik CO<sub>2</sub>, antara lain pengaruh dari temperatur, tekanan, jenis katalis, rasio reaktan terhadap pati, serta rasio katalis terhadap pati dan karakteristik pati sagu ester yang dihasilkan.

### **1.3 Urgensi Penelitian**

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui apakah fluida subkritik CO<sub>2</sub> merupakan pelarut yang potensial untuk digunakan sebagai pelarut dalam proses transesterifikasi dan esterifikasi pati sagu, khususnya untuk pembuatan pati asetat dan pati ester asam lemak. Selain itu, penelitian ini juga dilakukan untuk mengetahui apakah faktor temperatur, tekanan, jenis katalis, rasio reagen terhadap pati, serta rasio katalis terhadap pati turut mempengaruhi reaksi yang terjadi. Hasil ini akan dijadikan dasar bagi penelitian lanjutan yaitu dengan menggunakan sistem yang lebih kompleks yaitu minyak nabati dan minyak goreng bekas sebagai reagen. Melalui hasil penelitian ini, diharapkan penggunaan pelarut ramah lingkungan seperti CO<sub>2</sub> dapat dikembangkan lebih lanjut dalam skala yang lebih besar.

## BAB II

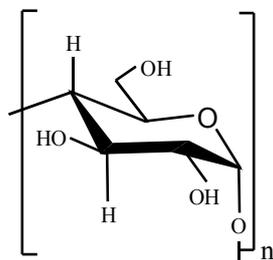
### TINJAUAN PUSTAKA

Di dalam tinjauan pustaka ini, akan diuraikan tentang pati dan proses modifikasi pati baik secara konvensional maupun dengan menggunakan pelarut CO<sub>2</sub> sub- dan superkritik khususnya di dalam reaksi esterifikasi/transeterifikasi menggunakan berbagai sumber asam lemak.

#### 2.1 Pati dan modifikasi pati

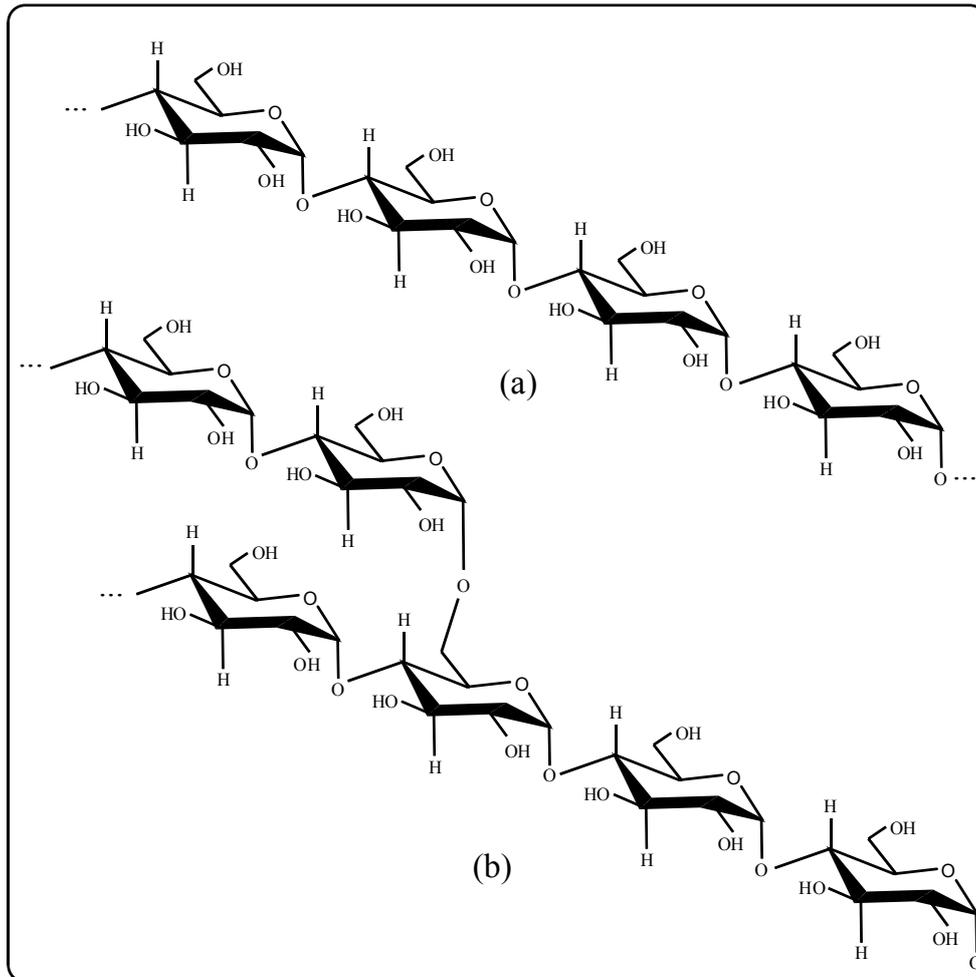
Pati merupakan biopolimer alami terbesar kedua setelah selulosa. Pati dapat diperoleh dari berbagai sumber di alam seperti pada biji-bijian (jagung, gandum, beras, *barley*), pada umbi (kentang dan ubi kayu), pada kacang-kacangan (kacang hijau, kacang polong), serta dari batang (sagu) (Muljana et al., 2010d).

Sebagai biopolimer, pati tersusun oleh *anhydroglucose* sebagai monomer. Di dalam setiap monomer tersebut terkandung tiga buah gugus OH (sebuah gugus OH primer dan dua buah gugus OH sekunder, lihat Gambar 2.1) (Muljana et al., 2010d).



Gambar 2.1 Struktur molekul AGU (Muljana et al., 2010d)

Molekul-molekul AGU tersusun dalam 2 jenis polimer yang berbeda yaitu amilosa dan amilopektin (Gambar 2.2) (Steeneken, 2009). Amilosa adalah polimer yang memiliki rantai lurus dan monomer-monomer AGU-nya dihubungkan melalui ikatan  $\alpha$ -D-(1,4) glukosidik. Berat molekul amilosa adalah sekitar  $1.6 \times 10^5$  Da –  $7 \times 10^5$  Da. Amilopektin adalah polimer dengan rantai bercabang. Monomer-monomernya dihubungkan melalui ikatan  $\alpha$ -D-(1,4) glukosidik sedangkan cabang dihubungkan dengan rantai utama melalui ikatan  $\alpha$ -D-(1,6) glukosidik. Berat molekul amilopektin adalah sekitar  $4 \times 10^8$  Da –  $5 \times 10^8$  Da.



Gambar 2.2 Komponen penyusun pati (a) Rantai amilosa (b) Rantai amilopektin (Muljana et al., 2010d)

Secara alami pati akan memiliki kandungan amilosa dan amilopektin yang berbeda-beda (Tabel 2.1), dan hal ini akan memberikan pengaruh yang besar terhadap karakteristik masing-masing pati tersebut.

Tabel 2.1 Kandungan amilosa pada berbagai pati (Eckhoff & Watson, 2009; Perez et al., 2009)

Pati	Kandungan Amilosa (%)
Kentang	21
Sagu	27
Tapioka	16.7
Ubi Jalar	18.9

Maizena (normal)	21.5
Gandum	26
Jagung	28

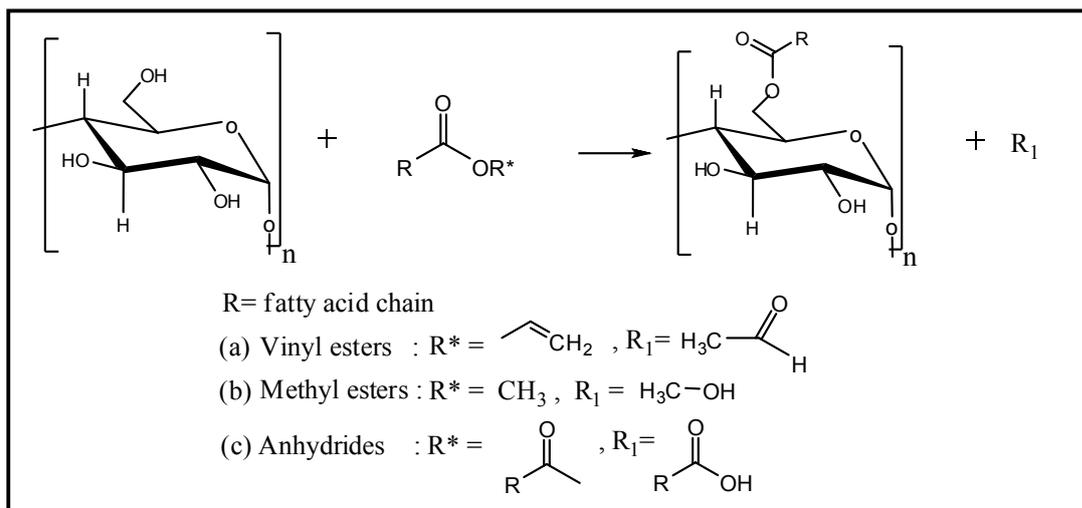
Salah satu karakteristik yang berbeda dan dipengaruhi oleh kandungan dari amilosa dan amilopektinnya adalah struktur kristal dari pati (Muljana et al., 2010d). Secara umum, granula pati terbagi menjadi dua area yaitu amorf dan area semi kristalin. Area semi kristalin terdiri dari area kristalin dan area amorf. Amilopektin merupakan komponen pembentuk area kristalin sedangkan amilosa akan membentuk area amorf. Karakteristik kristalinitas granula pati dapat diamati dengan menggunakan instrumen X-Ray Diffraction (XRD) dimana pati dapat dibedakan menjadi 3 jenis yaitu tipe A, tipe B, dan tipe C (campuran tipe A dan tipe B). Pati yang berasal dari biji-bijian seperti pati jagung dan pati gandum umumnya termasuk dalam pati tipe A. Pati yang berasal dari umbi seperti kentang umumnya termasuk dalam tipe B. Sedangkan pati yang berasal dari akar seperti pati singkong dan pati dari kacang-kacangan, dan pati sagu termasuk ke dalam tipe C. (Aburto et al., 1999b). Pati tipe B lebih resisten terhadap tekanan dibandingkan tipe A dan tipe C (Muljana et al., 2010d).

Dalam bentuk alaminya (*native*), pati memiliki aplikasi yang terbatas. Untuk memperbaiki sifat dan karakteristik dari pati alami maka pati dimodifikasi baik secara fisika maupun kimia (Muljana et al., 2010d). Modifikasi pati secara fisika dapat dilakukan melalui proses gelatinisasi, *heat-moisture treatment*, dan *annealing*. Di dalam modifikasi pati secara kimia, esterifikasi pati merupakan proses yang paling sering dilakukan. Melalui proses esterifikasi, pati ester akan memiliki kestabilan termal yang lebih baik, *pasting profile* yang lebih baik, dan akan mengalami penurunan temperatur gelatinisasi (Muljana et al., 2010d).

Dewasa ini, pati ester asam lemak merupakan salah satu produk modifikasi pati yang terus menerus dikembangkan. Hal ini disebabkan karena produk pati yang mengandung gugus asam lemak tersebut telah memiliki sifat hidrophobik dan termoplastik yang baik (sesuai dengan kriteria dari plastik biodegradable). Semakin panjang rantai asam lemak yang tersubstitusi pada molekul pati, maka semakin hidrophobik pula pati tersebut (Muljana et al., 2010e). Keunggulan lain dari pati ester asam lemak adalah memiliki nilai *glass transition temperature (Tg)* yang rendah sehingga mengurangi sifat *brittle* dari produk. Hal ini disebabkan oleh adanya gugus ester asam lemak dalam pati yang berperan sebagai *internal*

*plasticizer* dan dapat memberikan efek *plasticization* (Sagar & Merrill, 1995). Gambar 2.3 menunjukkan skema reaksi dari proses esterifikasi pati dengan berbagai sumber asam lemak.

Dengan berbagai keunggulan dan karakteristik produk yang dihasilkan, pati ester asam lemak sangat berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan *biodegradable plastic* (Junistia et al., 2009). Sayangnya, pembuatan pati ester asam lemak umumnya masih dilakukan dengan pelarut organik yang kurang ramah lingkungan seperti DMSO dan piridin. Selain itu harganya yang relatif mahal dan kesulitan di dalam pemisahan antara produk dan pelarut membuat proses sintesa pati ester asam lemak secara komersial/skala besar menjadi terhambat (Muljana et al., 2010d). Selain itu, di dalam skala laboratorium mulai juga dikembangkan proses esterifikasi pati dengan menggunakan asam lemak klorida (fatty acid chlorides) tanpa menggunakan pelarut (*solventless*) (Aburto et al., 1999a). Hanya saja, proses ini juga belum dapat dilakukan dalam skala besar karena harga reaktan yang relatif mahal dan sifatnya yang korosif (Sugih, 2008).



Gambar 2.3 Skema reaksi antara pati dengan berbagai sumber asam lemak (Muljana et al., 2010d)

## 2.2 Proses Modifikasi Pati Dalam Media Sub dan Superkritik CO<sub>2</sub>

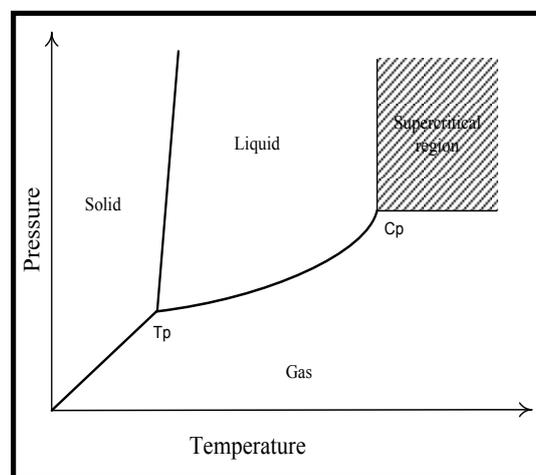
CO<sub>2</sub> telah dimanfaatkan secara luas sebagai pelarut/solvent pada berbagai proses modifikasi polimer dan biopolimer karena sifatnya yang meningkatkan swelling dari bahan, dan sebagai *plasticizer* (Kemmere, 2005). Kedua hal ini akan mempermudah proses modifikasi dari bahan-bahan tersebut (Muljana et al., 2010b). Selain itu, jika CO<sub>2</sub> mencapai

kondisi di atas titik kritiknya ( $P = 7.3 \text{ MPa}$  dan  $T = 31^\circ\text{C}$ , Gambar 2.4), maka pelarut ini memiliki keunggulan lain yaitu memiliki densitas seperti cairan dan viskositas seperti gas yang tentunya sangat ideal untuk suatu pelarut/solvent (lihat Tabel 2.2) (Muljana et al., 2010a).

Tabel 2.2 Perbandingan Sifat Gas, cairan dan Fluida Superkritik (Muljana et al., 2010d).

Sifat	Gas	Fluida Superkritik	Cairan
$\rho \text{ ( kg m}^{-3} \text{ )}$	1	100 – 800	1000
$\mu \text{ ( Pa s )}$	0.001	0.005 – 0.01	0.05 – 0.1
$\mathcal{D} \text{ ( m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ )}$	$1.10^{-5}$	$1.10^{-7}$	$1.10^{-9}$

Saat ini, proses modifikasi pati baik secara fisika dan kimia dengan menggunakan  $\text{CO}_2$  sebagai pelarut sudah mulai banyak dilakukan oleh peneliti-peneliti di dunia (Muljana et al., 2010d; Rizvi & Mulvaney, 1991). Proses modifikasi pati secara fisika akibat pengaruh dari tekanan dan juga keberadaan  $\text{CO}_2$  telah diteliti oleh Francisco dan Sivic dan Muljana et al. (Francisco & Sivic, 2002; Muljana et al., 2009).



Gambar 2.4 Diagram fasa  $\text{CO}_2$  murni (Muljana et al., 2010d)

Francisco dan Sivic melakukan penelitian tentang perilaku gelatinisasi pada pati singkong, kentang, dan gandum dengan kandungan air yang tinggi. Kondisi operasi berlangsung pada tekanan yang berbeda (0.1 , 8, dan 30 MPa) dan temperatur yang bervariasi (50-70  $^\circ\text{C}$ ) (Francisco & Sivic, 2002). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa tekanan berpengaruh terhadap tingkat gelatinisasi pada masing-masing jenis pati. Sedangkan Muljana

et al. melakukan gelatinisasi pati kentang dengan kandungan air yang rendah (16.2 – 40 % wt/wt) pada variasi tekanan (0.1- 25 MPa) dan variasi temperatur (50 - 90 °C) (Muljana et al., 2009). Kandungan air yang rendah, menyebabkan tingkat gelatinisasi maksimum (14% wt/wt) terjadi pada tekanan dan temperatur operasi yang maksimum. Namun, keduanya sama-sama menyatakan bahwa CO<sub>2</sub> superkritik berperan sebagai *plasticizer* dalam proses gelatinisasi (Francisco & Sivik, 2002; Muljana et al., 2009).

Berbeda dengan modifikasi pati secara fisika, proses modifikasi pati secara kimia menggunakan CO<sub>2</sub> sebagai pelarut belum banyak dilakukan. Sejauh ini, hanya terdapat tiga kelompok peneliti yang membahas tentang modifikasi pati secara kimia di dalam CO<sub>2</sub> sub dan superkritik, yaitu penelitian yang dilakukan oleh Harris, Holser dan Shogren, serta Muljana et al (Harris et al., 1999; Holser & Shogren, 2003; Muljana et al., 2010d).

Harris (1999), dalam penelitiannya melakukan esterifikasi pati HYLON RTM VII (pati jagung dengan kandungan amilosa 70%) menggunakan reagen asetat anhidrida dengan variasi katalis pada temperatur dan tekanan tinggi ( $\geq 2500$  psia) selama 2.5 – 3 jam. CO<sub>2</sub> superkritik berpotensi sebagai medium reaksi dinyatakan oleh Holser & Shogren (2003). Dalam penelitiannya, pati ester diperoleh dengan mereaksikan alkenil suksinat-asam anhidrida menggunakan katalis basa dan asam. Reaksi berlangsung pada temperatur 50°C dan tekanan 54 MPa selama 2 jam. Penggunaan katalis basa ( NaOH ) dinilai lebih efektif dibandingkan dengan katalis asam (asam asetat) (Harris et al., 1999).

Dalam sintesis pati ester asam lemak menggunakan CO<sub>2</sub> sub dan superkritik yang dilakukan oleh Muljana et al. pati kentang (tipe B) direaksikan dengan berbagai turunan asam lemak (metil dan vinil ester, anhidrida) pada berbagai kondisi proses, antara lain : tekanan (6-25 MPa), temperatur (120-150 °C) menggunakan berbagai katalis basa. Kekurangan yang muncul dari hasil penelitian ini adalah masih rendahnya DS dari produk yang dihasilkan sehingga pati ester tersebut masih belum dapat diaplikasikan sebagai bahan plastic *biodegradable* (Muljana et al., 2010e).

Penelitian lebih lanjut perlu dilakukan untuk meningkatkan DS dan reaktifitas dari proses sintesa pati ester tersebut dengan menggunakan bahan pati yang lebih mudah di proses di dalam tekanan tinggi seperti pati type A ataupun pati type C. Selain itu, penelitian dengan memanfaatkan minyak goreng bekas sebagai sumber bahan baku asam lemak juga sangat potensial mengingat jumlahnya yang besar dan merupakan limbah industri makanan. Hanya saja sistem reaksi menggunakan minyak goreng bekas sangat kompleks, jadi untuk dapat lebih mudah memahami proses/mekanisme di dalam sintesa pati ester ini, maka perlu

dipelajari sistem reaksi yang lebih sederhana yaitu dengan menggunakan asetat anhidrida dan FAVE sebagai *model compound*.

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

Di dalam bab ini akan diuraikan tahapan-tahapan penelitian yang akan dilakukan mulai dari tahap percobaan pendahuluan, percobaan utama dan tahap analisis hasil.

#### **3.1 Perobaan Pendahuluan**

Percobaan pendahuluan dalam penelitian ini dibagi ke dalam 2 bagian yaitu kalibrasi tekanan reaktor dan pengukuran kadar air pati.

##### **a. Kalibrasi tekanan reaktor**

Kalibrasi tekanan reaktor dilakukan karena reaktor bertekanan tinggi yang digunakan di dalam penelitian ini tidak dilengkapi dengan pompa sehingga pengaturan besar tekanan reaktor sulit dilakukan.

Kalibrasi tekanan reaktor dilakukan dengan mengalirkan gas CO<sub>2</sub> dari tabung gas ke dalam reaktor pada tekanan dan temperatur tertentu. Kemudian, nilai tekanan reaktor yang terukur pada *pressure indicator* dibaca. Setelah itu, reaktor dipanaskan hingga mencapai temperatur tertentu dan nilai tekanan reaktor yang terukur pada *pressure indicator* dibaca kembali. Proses tersebut diulangi untuk beberapa variasi temperatur sehingga diperoleh data tekanan reaktor pada berbagai temperatur. Dengan demikian hubungan antara tekanan dan temperatur reaktor dapat diketahui.

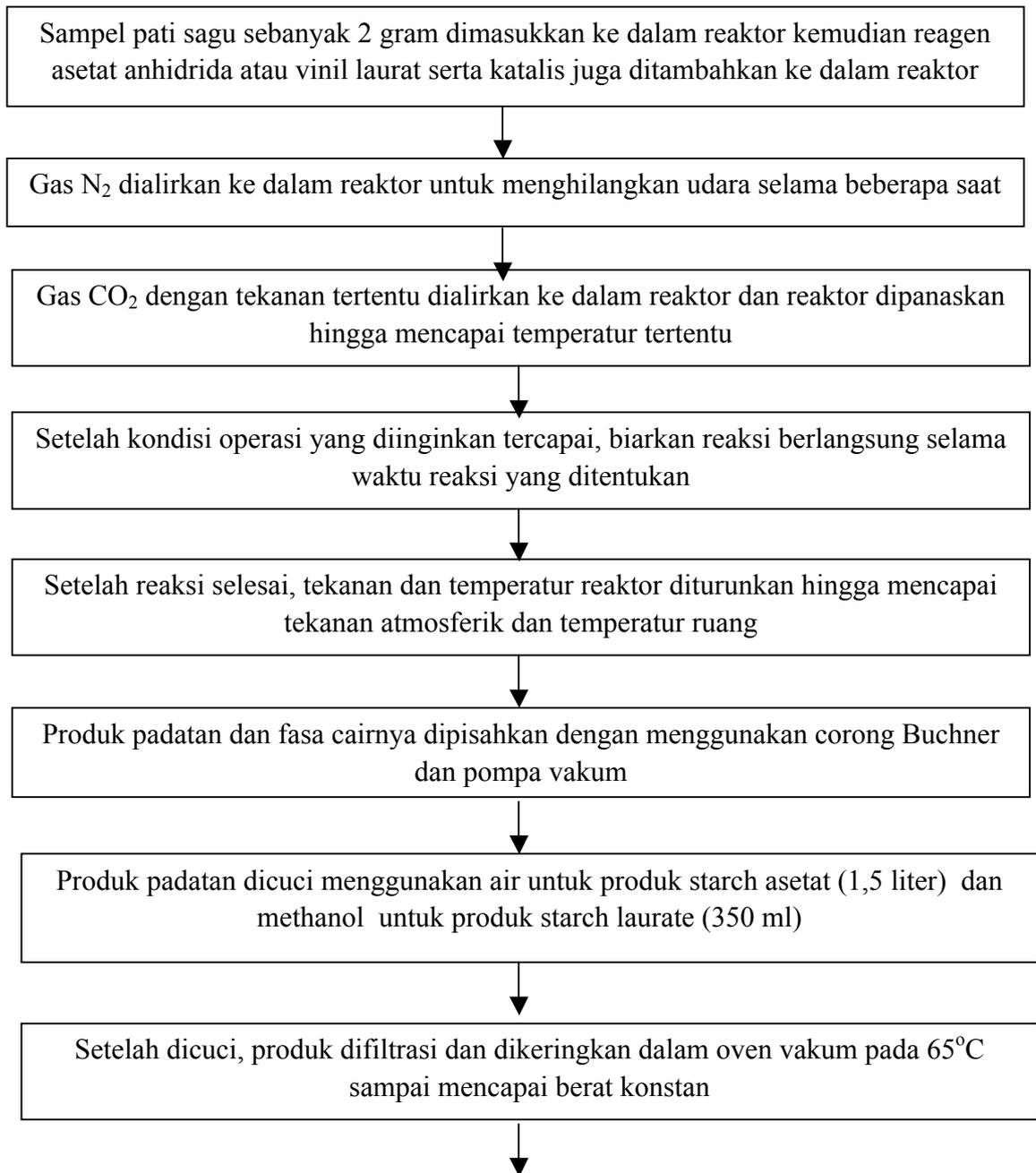
##### **b. Pengukuran kadar air pati**

Pengukuran kadar air pati dilakukan karena pati yang tersedia mungkin memiliki kandungan air yang berbeda akibat perlakuan selama proses penyimpanan. Selain itu, berat pati yang digunakan pada percobaan utama dihitung dalam basis kering. Oleh sebab itu, kadar air pati perlu diketahui sehingga berat pati yang harus ditimbang pada percobaan utama dapat ditentukan.

Untuk melakukan pengukuran kadar air pati, sampel pati sagu sebanyak 2 gram diletakkan dalam cawan penguapan kemudian dipanaskan dalam oven vakum pada temperatur 60°C sampai mencapai berat konstan.

### 3.2 Percobaan Utama

Dalam tahap percobaan utama, dilakukan modifikasi pati melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi sampel pati sagu dengan 2 jenis reagen yaitu asetat anhidrida dan vinil laurat dalam pelarut CO<sub>2</sub>. Variasi-variasi yang dilakukan dalam tahap percobaan utama ini meliputi variasi ratio reagen terhadap pati, variasi jenis katalis, variasi ratio katalis, temperatur dan tekanan. Langkah-langkah percobaan utama disajikan dalam diagram alir berikut ini.





Produk yang diperoleh dianalisis melalui titrasi (DS), FT-IR, dan SEM

### 3.3 Tahap Analisis

Pada tahap analisis ini akan dilakukan penentuan nilai *degree of substitution* (DS) dengan metode hidrolisis, analisis gugus fungsi dengan *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR), dan analisis struktur permukaan dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

#### 3.3.1 Analisa Nilai DS

Untuk melakukan analisa perolehan nilai DS, digunakan 2 metode yaitu titrasi dan *High Resolution – Nuclear Magnetic Resonance* (H-NMR). Pada metode titrasi, sampel produk akan dicampurkan dengan larutan NaOH 0.1 N dan beberapa tetes indikator fenolftalein sampai larutan berwarna merah. Kemudian, campuran diletakkan dalam *waterbath shaker* pada 30°C selama 72 jam. Setelah itu, kelebihan NaOH dititrasi balik menggunakan HCl 0.1 N sampai warna merah menghilang. Sedangkan, untuk analisa nilai DS menggunakan H-NMR akan dilakukan dengan mengirimkan sampel produk ke Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI), Serpong.

#### 3.3.2 Analisa Gugus Fungsi

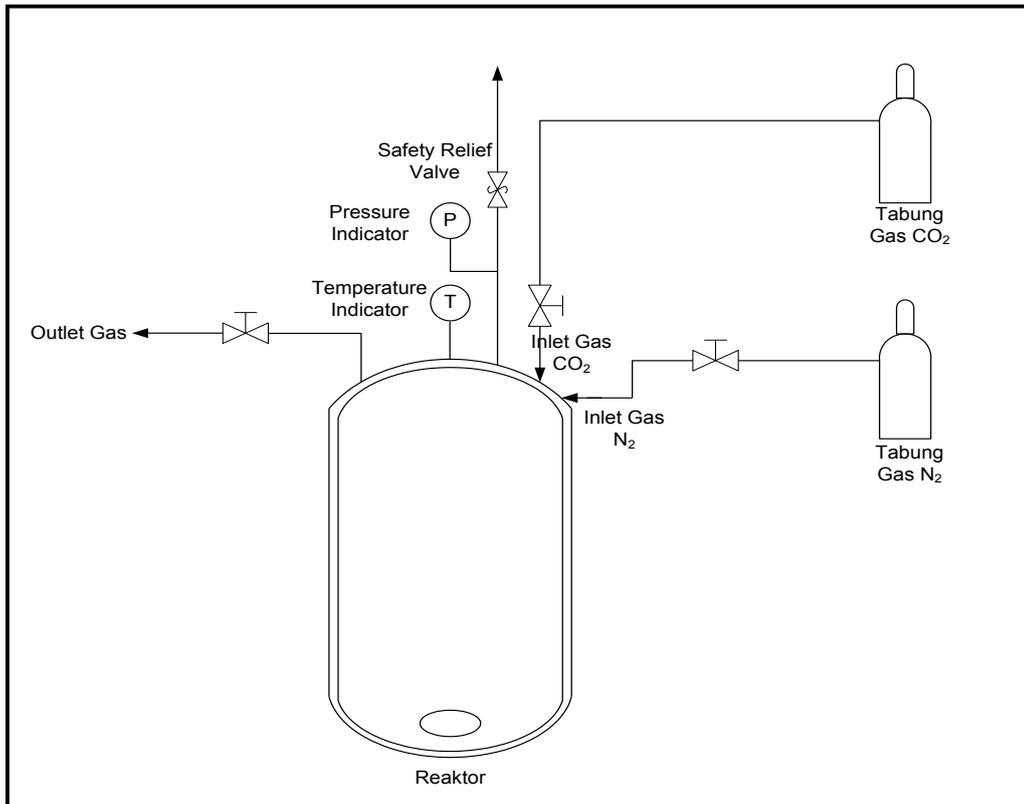
Analisa gugus fungsi merupakan analisa kualitatif yang dilakukan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam sampel pati ester asam laurat. Analisa gugus fungsi dilakukan menggunakan FT-IR. Dalam penelitian ini, analisis tersebut dilakukan dengan mengirimkan sampel produk ke Institut Teknologi Bandung (ITB).

#### 3.3.3 Analisa Struktur Permukaan

Analisa struktur permukaan dilakukan untuk mengetahui morfologi dari permukaan pati ester asam laurat yang dihasilkan pada penelitian ini. Analisa struktur permukaan dilakukan menggunakan SEM. Dalam penelitian ini, analisa struktur permukaan pati ester asam laurat dilakukan dengan mengirimkan sampel produk ke Institut Teknologi Bandung (ITB).

### 3.4 Rangkaian Alat

Alat utama yang digunakan dalam percobaan ini ialah reaktor bertekanan tinggi. Rangkaian reaktor bertekanan tinggi yang akan digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada gambar dibawah.



Gambar 3.2 Rangkaian alat reaktor bertekanan tinggi

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Di dalam bab ini akan dibahas hasil-hasil yang diperoleh pada tahap percobaan pendahuluan maupun pada tahap percobaan utama. Pada percobaan utama ada 2 reaksi yang dipelajari yaitu reaksi esterifikasi antara pati sagu dengan asetat anhidrida dan reaksi transesterifikasi antara pati sagu dengan vinil laurat sesuai dengan rencana percobaan yang telah diuraikan pada bab sebelumnya.

#### **4.1 Percobaan Pendahuluan**

##### **4.1.1 Kalibrasi Tekanan Reaktor**

Percobaan pendahuluan dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kondisi operasi yang akan digunakan pada percobaan utama. Hal ini diperlukan karena *set up* alat percobaan yang digunakan belum menggunakan pompa bertekanan tinggi, akibatnya kondisi operasi percobaan akan sangat bergantung pada tekanan awal gas CO<sub>2</sub> yang dimasukkan dan perubahan tekanan akibat proses pemanasan di dalam reaktor. Interaksi antara pemanasan (peningkatan temperatur) dan tekanan akhir yang bisa dicapai inilah yang akan diketahui lewat percobaan pendahuluan. Selain itu, dengan asumsi volume reaktor yang tetap, dari percobaan pendahuluan ini juga dapat diketahui massa CO<sub>2</sub> yang ada di dalam reaktor. Massa CO<sub>2</sub> diperoleh dari hubungan densitas CO<sub>2</sub> pada kondisi temperatur dan tekanan tertentu. Perhitungan densitas CO<sub>2</sub> dapat dihitung dengan bantuan *Span-Wagner Equation of State (EOS) calculation*. (Muljana et al., 2011).

Hasil dari kalibrasi temperatur reaktor terhadap tekanan dapat dilihat pada tabel 4.1.

Tabel 4.1 Tabel Kalibrasi T-P

Kalibrasi T-P		T (°C)	P (MPa)
T (°C)	P (MPa)	95	7
30	6	110	7.4
40	6	125	7.4
50	6.2	135	7.9
60	6.3	140	8
75	6.5	150	8.4
85	6.7	160	8.5

Dari data di atas dapat dilihat bahwa tekanan tertinggi yang dapat dicapai pada percobaan ini adalah 8.5 MPa ( $T = 160^{\circ}\text{C}$ ), kondisi ini cukup jauh dari tekanan yang diinginkan untuk mencapai kondisi superkritik di dalam reaktor yaitu tekanan sebesar 14.8 MPa dan temperatur sebesar  $87,12^{\circ}\text{C}$  untuk reaksi esterifikasi pati sagu dengan asetat anhidrat (Muljana et al., 2010d) dan tekanan di atas 10 MPa dibutuhkan untuk mencapai kondisi superkritik untuk reaksi transesterifikasi pati sagu dengan vinil laurat. Data terakhir ini diperoleh berdasarkan estimasi dari data kelarutan metil laurat di dalam superkritik  $\text{CO}_2$  (Muljana et al., 2010e). Oleh karena itu, percobaan utama hanya dapat dilakukan pada kondisi subkritik saja.

#### 4.1.2 Penentuan Kadar Air

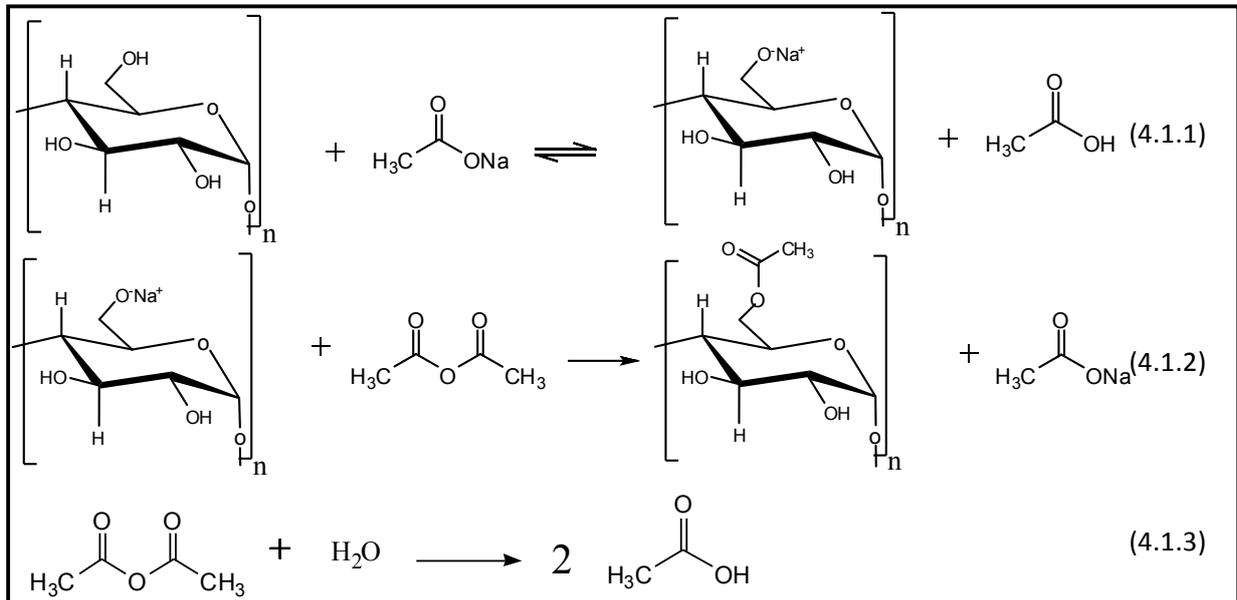
Penentuan kadar air bertujuan untuk mengetahui kandungan air yang terkandung pada bahan. Karena sifatnya yang higroskopis, kadar air pati perlu diukur secara berkala. Dari hasil analisa yang dilakukan diperoleh rata-rata kadar air pati sagu sebesar 15,76 % berat.

## 4.2 Percobaan Utama

### 4.2.1 Reaksi esterifikasi antara pati sagu dengan asetat anhidrida

Reaksi antara pati dengan asetat anhidrida akan berlangsung mengikuti skema pada gambar 2.3. Selain reaksi utama tersebut, reaksi esterifikasi pati sagu dengan asetat anhidrat juga akan melibatkan reaksi samping, dimana asetat anhidrida dapat

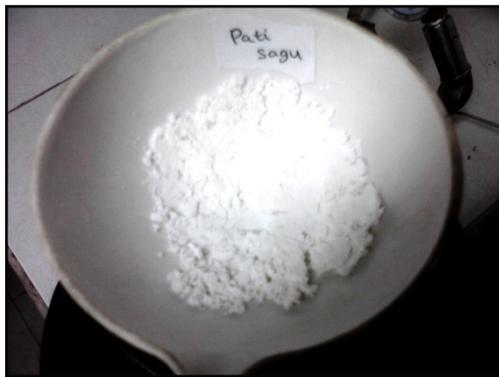
terhidrolisis menjadi asam asetat. Reaksi lengkap dapat dilihat pada gambar berikut ini.



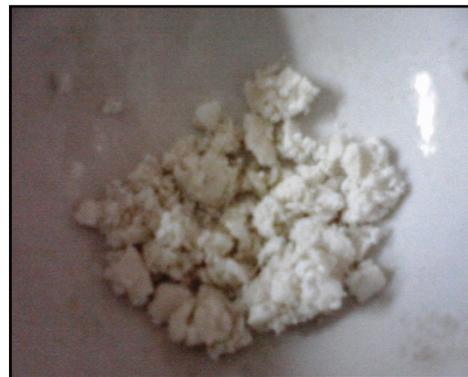
Gambar. 4.1 Skema reaksi asteelasi pati dengan asetat anhidrida dan sodium asetat (NaOAc) sebagai katalis (Muljana et al., 2010c; Muljana et al., 2010d)

Pada percobaan ini, reaksi dilangsungkan antara pati sagu (3 g, basis kering) dan asetat anhidrida ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) dengan menggunakan garam sodium asetat (NaOAc) sebagai katalis dan media *densified*  $\text{CO}_2$  di dalam sebuah reaktor batch. Pengaruh variabel yang ingin dipelajari adalah pengaruh tekanan (2 – 6 MPa), temperatur (50 – 100 °C), and jumlah  $\text{Ac}_2\text{O}$  awal (2 – 5 mol/mol anhydroglucose unit (AGU)) terhadap besarnya *degree of substitution* (DS), konversi  $\text{Ac}_2\text{O}$  ( $X_{\text{Ac}_2\text{O}}$ ) and selektivitas reaksi ( $S_{\text{SA}}$ ), dimana keseluruhan reaksi tersebut dilangsungkan dengan waktu reaksi selama 1 jam.

Pada kondisi percobaan tersebut, produk yang dihasilkan berupa serbuk putih (Gambar 4.2 b) dengan rentang DS antara 0.09 sampai dengan 0.47. Beberapa tempuhan percobaan menghasilkan produk yang berwarna kecoklatan (Gambar 4.2 c). Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi oksidasi pati sagu di dalam reaktor oleh udara yang mengandung  $\text{O}_2$  selama reaksi dan hal ini tidak diharapkan terjadi. Udara mungkin tertinggal di dalam reaktor akibat waktu *flushing*  $\text{N}_2$  yang terlalu singkat ataupun  $\text{N}_2$  yang diumpankan ke dalam reaktor terlalu sedikit.



(a)



(b)



(c)

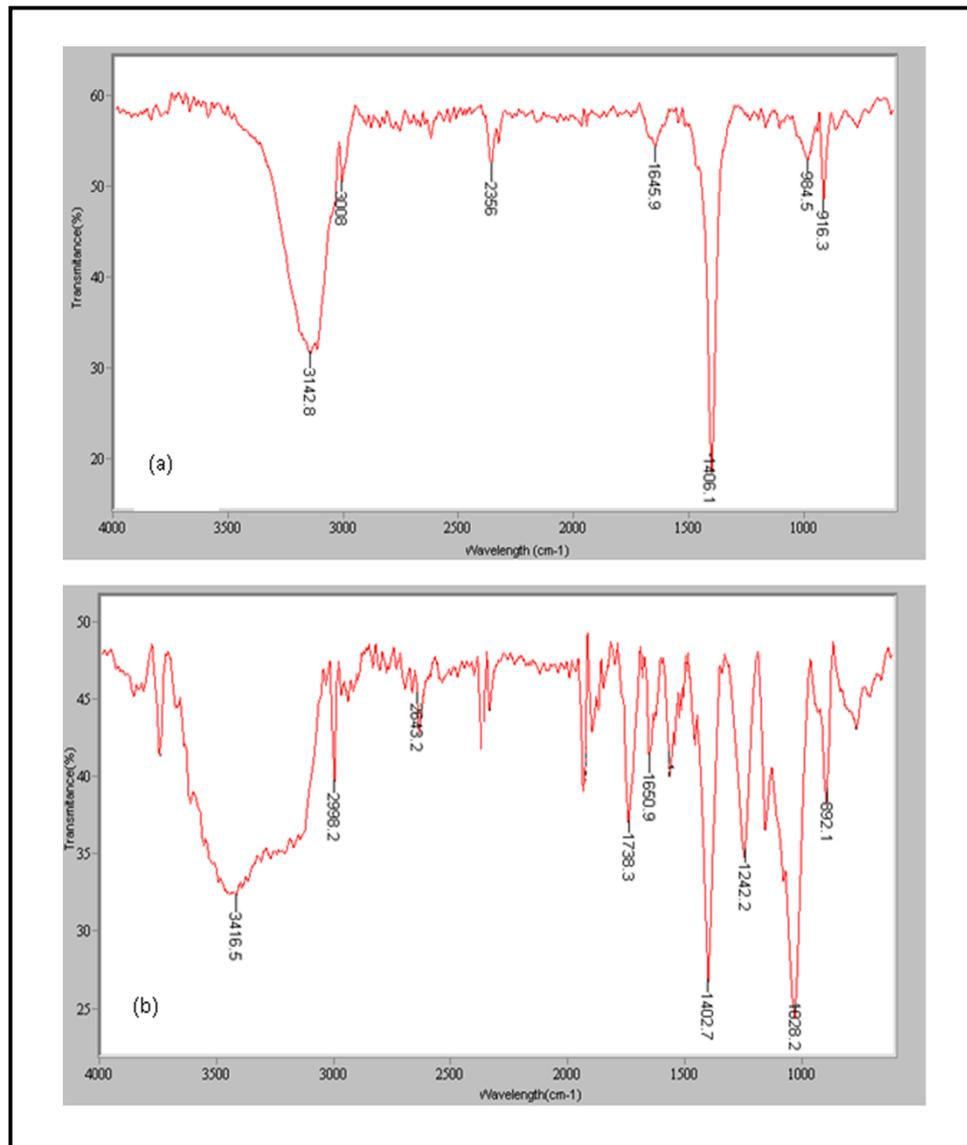
Gambar 4.2 Hasil foto dari pati sagu (a) produk pati sagu asetat (b) dan produk pati sagu asetat yang teroksidasi (c)

Hasil percobaan lengkap dapat dilihat pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4 serta Tabel 4.1. Hasil analisa karakterisasi produk yaitu analisa FT-IR dan analisa SEM untuk produk pati sagu asetat tersebut akan dijelaskan berikut ini.

#### 4.2.1.1 Karakterisasi Produk

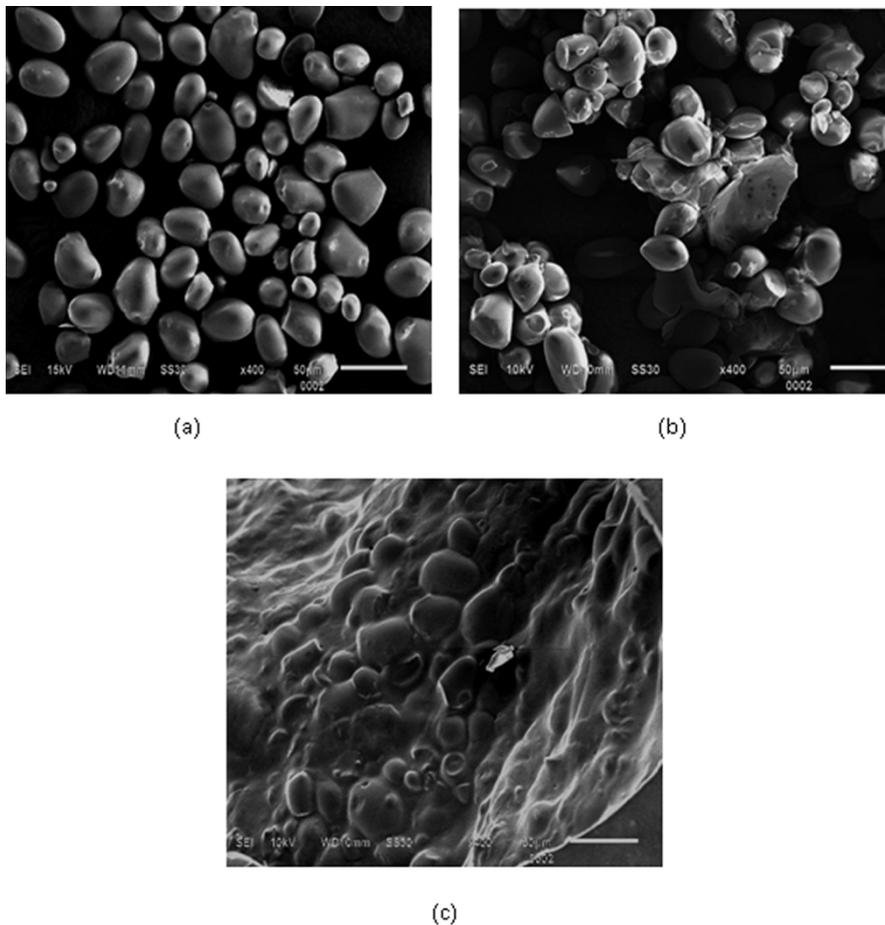
Spektrum FTIR dari pati sagu dan pati sagu asetat diberikan pada Gambar 4.3. Pada kedua spektra tersebut (Gambar 4.3) dapat dilihat beberapa puncak gugus fungsi yang merupakan karakteristik dari pati, misalnya saja gugus fungsi O-H (*stretching* atau pita uluran) antara  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ , C-H *stretching* antara  $2700-3300\text{ cm}^{-1}$ , O-H (*bending* atau pita tekukan) antara  $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ , C-H *bending* antara  $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ , dan C-O, C-C *stretching* antara  $800-1300\text{ cm}^{-1}$  (Muljana et al., 2010a; Shogren, 2003; Xu et al., 2004).

Dari hasil analisa FTIR ini, dapat dilihat perbedaan yang signifikan antara spektra dari pati sagu dan spektra dari pati sagu asetat yaitu adanya gugus asetil pada spektra pati sagu asetat pada  $1738,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  stretching, Gambar 4.3 b ). Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi pati sagu dengan reaktan asetat anhidrida menjadi pati asetat dapat berlangsung (Muljana et al., 2010a; Shogren, 2003; Xu et al., 2004).



Gambar 4.3 Spektra FT-IR dari pati sagu (a) and pati sagu asetat dengan DS sebesar 0.47 (b).

Dari gambar-gambar permukaan pati yang dihasilkan menggunakan analisa SEM (Gambar 4.4), dapat dilihat perubahan yang nyata dari permukaan pati sagu akibat terjadinya reaksi modifikasi tersebut (Muljana et al., 2010c). Pada produk pati sagu asetat terjadi peningkatan ikatan hidrogen antar molekul pati dan mengarah ke perpaduan antar granula pati tersebut (DS = 0.21, Gambar 4.4 b) dan perpaduan tersebut semakin nyata pada produk pati asetat dengan DS yang lebih tinggi (DS = 0.47, Gambar 4.4 c) (Muljana et al., 2010c). Sama halnya seperti hasil yang ditunjukkan oleh FT-IR, hasil dari analisa SEM ini juga membuktikan bahwa reaksi asetilasi pati sagu tersebut dapat berlangsung.

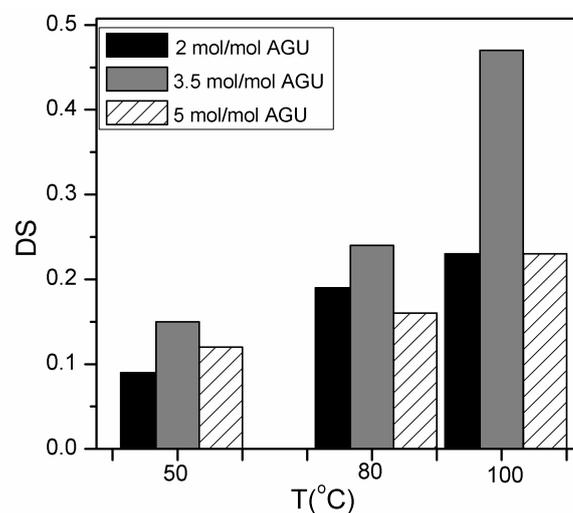


Gambar 4.4. Hasil SEM untuk pati sagu (a), pati sagu asetat dengan DS = 0.21 (b), dan DS of 0.47 (c).

#### 4.2.1.2 Pengaruh dari variabel-variabel proses terhadap reaksi esterifikasi pati dengan asetat anhidrida

Berikut ini akan dijelaskan pengaruh dari beberapa variabel proses seperti temperatur, tekanan, dan konsentrasi awal  $\text{Ac}_2\text{O}$  terhadap DS,  $\text{XAc}_2\text{O}$  dan  $S_{SA}$ .

Pengaruh dari temperatur ditampilkan pada Gambar 4.5 dan Tabel 4.2. Dari data-data yang diperoleh dapat dilihat bahwa peningkatan temperatur reaksi memberikan pengaruh yang positif terhadap harga DS,  $\text{XAc}_2\text{O}$  dan SSA dan trend ini juga sesuai dengan informasi yang diperoleh dari literatur (Harris et al., 1999; Muljana et al., 2010a). Peningkatan temperatur menimbulkan peningkatan laju reaksi asetilasi pati dengan asetat anhidrida (Gambar 4.1.1-4.1.2) sehingga harga DS meningkat. Selain itu, peningkatan harga selektivitas reaksi (SSA) pada temperatur yang besar menunjukkan bahwa reaksi asetilasi sebagai reaksi utama lebih selektif dibandingkan reaksi hidrolisis asetat anhidrida sebagai reaksi samping (Gambar 4.1.3) (Muljana et al., 2010a). Hal ini menunjukkan bahwa besarnya energi aktivasi reaksi utama ( $E_a$ , Gambar 4.1.1 – 4.1.2) lebih besar dibandingkan  $E_a$  reaksi samping (Gambar 4.1.3) (Muljana et al., 2010a).



Gambar 4.5. Nilai DS dari produk sagu asetat pada berbagai harga temperatur dan konsentrasi awal  $\text{Ac}_2\text{O}$ . Tekanan reaksi adalah 6 MPa.

Tabel 4.2 . Harga  $X_{Ac_2O}$  and  $S_{SA}$  pada berbagai temperatur dan konsentrasi awal  $Ac_2O$

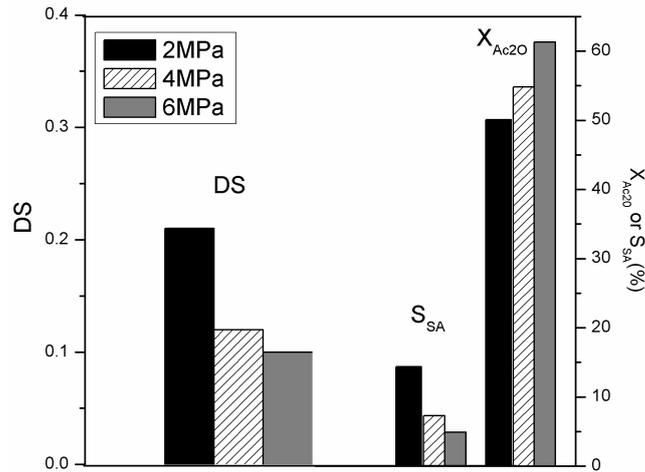
Konsentrasi Awal (mol/mol AGU)	Temperatur (°C)					
	50		80		100	
	$X_{Ac_2O}$ (%)	$S_{SA}$ (%)	$X_{Ac_2O}$ (%)	$S_{SA}$ (%)	$X_{Ac_2O}$ (%)	$S_{SA}$ (%)
2	82.3	5.5	n.m. <sup>b</sup>	n.m.	n.m.	n.m.
3.5	65.1	6.4	63.6	10.6	n.m.	n.m.
5	24.6	9.4	25.4	13	32.7	16.2

<sup>a</sup>Kondisi percobaan : tekanan 6 MPa, dan konsentrasi katalis 0.4 mol/mol AGU

<sup>b</sup>.n.m. : tidak diukur

Berbeda dengan pengaruh temperatur, perubahan konsentrasi  $Ac_2O$  awal tidak memberikan efek yang positif terhadap DS,  $X_{Ac_2O}$  dan  $S_{SA}$ .  $X_{Ac_2O}$  menurun pada konsentrasi awal  $Ac_2O$  yang semakin besar, akan tetapi  $S_{SA}$  meningkat secara signifikan pada konsentrasi awal  $Ac_2O$  yang semakin besar. Hal lain yang dapat diamati dari hasil percobaan ini adalah rendahnya besaran  $X_{Ac_2O}$  (24.6 – 32.7%) dan rendahnya harga  $S_{SA}$  (9.4 – 16.2%) pada konsentrasi awal  $Ac_2O$  yang paling tinggi (Tabel 4.2) menunjukkan bahwa belum seluruh  $Ac_2O$  terkonversi menjadi produk dan reaksi samping hidrolisis asetat anhidrida (Gambar 4.1.3) lebih dominan jika dibandingkan dengan reaksi utama (Muljana et al., 2010a).

Untuk harga DS, seperti dapat dilihat pada Gambar 4.5, harga DS mencapai maksimum pada konsentrasi awal  $Ac_2O$  3.5 mol/mol AGU dan kemudian menurun pada konsentrasi awal  $Ac_2O$  yang lebih tinggi (lihat tabel 4.2). Hal ini menunjukkan bahwa laju alir reaksi hidrolisis (Gambar 4.1.3) lebih cepat jika dibandingkan laju reaksi utama antara pati dan  $Ac_2O$  (Muljana et al., 2010a). Pembentukan asam asetat sebagai hasil produk samping (Gambar 4. 1.3) akan juga mengurangi laju reaksi utama (Gambar 4.1.1 – 4.1.2) akibat pergeseran reaksi kesetimbangan ke arah reaktan (Muljana et al., 2010a).

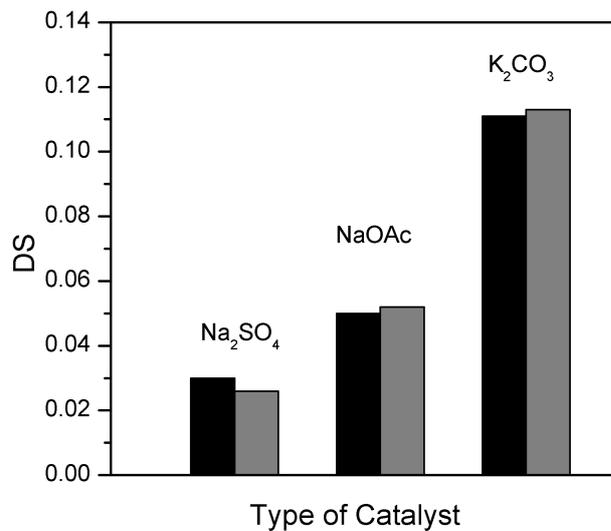


Gambar 4.6. Pengaruh tekanan terhadap DS,  $S_{SA}$ , dan  $Ac_2O$ . Keseluruhan data diperoleh pada temperatur  $50^{\circ}C$ , jumlah NaOAc 0.5 mol NaOAc/mol AGU, dan konsentrasi awal  $Ac_2O$  sebesar 3 mol/mol AGU.

Pengaruh dari tekanan terhadap reaksi disajikan pada gambar 4.6. Dari gambar tersebut, dapat dilihat bahwa baik nilai DS maupun nilai  $S_{SA}$  menurun sementara itu  $X_{Ac_2O}$  meningkat pada tekanan yang semakin besar. Hasil yang kami peroleh ini berbeda dengan apa yang telah dilaporkan di literatur. Pada rentang tekanan antara 6 – 8 MPa, Muljana et al. (2010) melaporkan bahwa tekanan memiliki pengaruh yang kecil terhadap DS,  $X_{Ac_2O}$  dan  $S_{SA}$ . Pengaruh dari tekanan terhadap reaktivitas akan meningkat pada tekanan mendekati tekanan kritis dari campuran (Muljana et al., 2010a). Perbedaan hasil yang diperoleh pada percobaan dibandingkan dengan hasil dari literatur dapat disebabkan oleh perbedaan dari kristalinitas pati yang digunakan pada masing-masing percobaan yang mengakibatkan perbedaan sifat gelatinisasi dari pati pada tekanan yang tinggi dan perbedaan reaktivitas dari pati tersebut jika direaksikan dengan reaktan (Muljana et al., 2009).

#### 4.2.1.3 Pengaruh katalis terhadap reaksi transesterifikasi pati dengan vinil laurat

Di dalam studi reaksi transesterifikasi pati dengan vinil laurat, titik berat penelitian lebih kepada mempelajari pengaruh jenis katalis dan konsentrasi katalis terhadap nilai DS pada tekanan dan temperatur konstan. Kondisi tekanan dan temperatur yang dipilih adalah 8 MPa dan  $100^{\circ}C$ .



Gambar 4.7. Pengaruh jenis katalis terhadap perubahan nilai DS. Keseluruhan data diperoleh pada temperatur 100°C, tekanan 8 MPa, ratio katalis 0.1 mol /mol AGU, dan konsentrasi awal vinil laurat sebesar 2 mol/mol AGU.

Dari hasil yang ditunjukkan pada Gambar 4.7, dapat dilihat bahwa perbedaan garam sebagai katalis sangat berpengaruh terhadap nilai DS yang diperoleh. Dapat dilihat bahwa penggunaan garam K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebagai katalis memberikan pengaruh yang paling besar. Hasil yang sama dapat dilihat pada literatur, dimana pada reaksi transterifikasi pati kentang dengan menggunakan reagen vinil laurat juga dihasilkan DS paling besar pada katalis garam K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Muljana et al., 2010e).

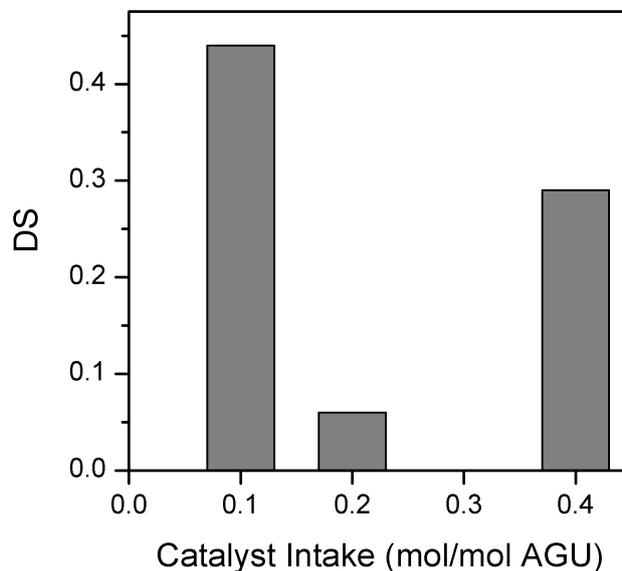
Hasil ini dapat dijelaskan melalui skema reaksi pada gambar 4.1.1 dan gambar 4.1.2, bahwa peranan katalis adalah untuk mendeprotonisasi pati membentuk pati alkosida (Gambar 4.1.1), yang merupakan bentuk aktif dari pati sebelum bereaksi lebih lanjut dengan vinil laurat. Jumlah pati yang dapat terdeprotonisasi (Gambar 4.1.1) akan semakin besar pada katalis yang semakin basa (pK<sub>b</sub> yang paling kecil) (Muljana et al., 2010e). Tabel 4.3 menunjukkan data pK<sub>b</sub> garam yang digunakan pada percobaan ini, dan dapat dilihat bahwa garam K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> memiliki harga pK<sub>b</sub> yang paling kecil dan urutan kereaktifan dari garam-garam tersebut sesuai dengan DS yang diperoleh pada percobaan ini (Gambar 4.7). Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> merupakan garam yang bersifat paling asam (Tabel 4.3) sehingga DS yang dihasilkan dari reaksi adalah DS yang paling kecil. Sebagai tambahan, selain pengaruhnya terhadap proses deprotonisasi, garam Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

juga diketahui memiliki sifat dapat meningkatkan kestabilan pati terhadap gelatinisasi dan mencegah proses *swelling* dari pati (Steeneken & Woortman, 2008). Kedua hal tersebut tentunya juga akan menurunkan kereaktifan dari reaksi transesterifikasi pati sagu dengan vinil laurat tersebut dan mengakibatkan nilai DS yang lebih rendah dibandingkan kedua jenis garam yang lain (Gambar 4.7).

Tabel 4.3 Data pKb garam (Muljana et al., 2010e)

Jenis katalis	pKb
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17
NaOAc	9.24
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.66

Pengaruh dari ratio katalis terhadap reaktifitas dari reaksi dipelajari dengan melakukan variasi dengan rentang dari 0.1 – 0.4 mol/mol AGU, dimana katalis yang dipilih adalah katalis yang menghasilkan nilai DS yang paling besar yaitu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Gambar 4.8. Pengaruh ratio katalis terhadap perubahan nilai DS. Keseluruhan data diperoleh pada temperatur 80°C, tekanan 8 MPa, katalis K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dan konsentrasi awal vinil laurat sebesar 3 mol/mol AGU.

Dari Gambar 4.8, dapat dilihat bahwa semakin besar ratio katalis  $K_2CO_3$  maka DS dari produk pati laurat yang dihasilkan berkurang (pada 0.2 mol/mol AGU) dan kemudian akan meningkat kembali pada ratio katalis sebesar 0.4 mol/mol AGU. Saat ini belum ada penjelasan yang baik terhadap trend dari hasil yang diperoleh. Tetapi berdasarkan apa yang sudah ada di dalam literatur, trend dari hasil ini dapat disebabkan oleh dua buah pengaruh yang saling berlawanan dan juga kemungkinan interaksi dari keduanya. Pengaruh yang pertama adalah pengaruh positif dari katalis dimana pada jumlah katalis yang semakin banyak maka reaktifitas akan semakin tinggi dan DS yang dihasilkan akan semakin besar (Gambar 4.8) (Sugih, 2008). Pengaruh kedua adalah adanya pengaruh dari katalis  $K_2CO_3$  terhadap proses depolimerisasi dari pati.  $K_2CO_3$  dikenal sebagai katalis yang digunakan di dalam berbagai proses hidrolisis biopolimer (depolimerisasi) menjadi molekul-molekul yang lebih kecil (Kumar, 2010). Terkait dengan hal tersebut, maka pada konsentrasi  $K_2CO_3$  yang semakin besar dapat menyebabkan semakin banyak pati yang terdepolimerisasi dan menurunkan nilai DS. Akan tetapi, penjelasan ini harus dikaji lebih lanjut. Diperlukan data-data percobaan secara kuantitatif dan kualitatif untuk memahami bagaimana pengaruh ratio  $K_2CO_3$  ini terhadap reaksi depolimerisasi pati di dalam media sub- dan superkritik  $CO_2$ . Selain itu, akan dibutuhkan juga data kelarutan  $CO_2$  di dalam pati sagu terdepolimerisasi.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

Penelitian yang dilakukan ini merupakan tahap awal dari studi penggunaan media subkritik CO<sub>2</sub> sebagai pelarut untuk proses esterifikasi pati sagu dengan asetat anhidrat menjadi pati sagu asetat dan transesterifikasi pati sagu dengan vinil laurat menjadi pati sagu laurat. Melalui hasil penelitian ini, diharapkan penggunaan pelarut ramah lingkungan seperti CO<sub>2</sub> dapat dikembangkan lebih lanjut dalam skala yang lebih besar.

Dari hasil-hasil percobaan ini dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Reaksi modifikasi pati sagu di dalam media sub-kritik CO<sub>2</sub> berhasil dilangsungkan sesuai dengan hasil karakterisasi produk dengan menggunakan analisa FT-IR dan SEM.
2. Media subkritik CO<sub>2</sub> merupakan pelarut yang potensial untuk digunakan sebagai pelarut dalam reaksi modifikasi pati sagu, khususnya untuk pembuatan pati asetat dan pati ester asam lemak.
3. Reaktifitas dari pati sagu, katalis garam dan reagen yang digunakan (asetat anhidrida dan vinil laurate) di dalam reaksi esterifikasi/transesterifikasi di dalam media subkritik CO<sub>2</sub> sangat dipengaruhi oleh perubahan temperatur, perubahan tekanan, konsentrasi asetat anhidrida mula-mula, jenis katalis garam, dan ratio katalis garam mula-mula.
4. Hasil dari penelitian ini dapat dijadikan dasar bagi penelitian lanjutan yaitu dengan menggunakan sistem reaksi yang lebih kompleks yaitu minyak nabati dan minyak goreng bekas sebagai reagen.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aburto, J., Alric, I., & Borredon, E. (1999a). Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent. *Starch-Starke*, *51*, 132-135.
- Aburto, J., Alric, I., & Borredon, E. (2005). Organic solvent-free transesterification of various starches with lauric acid methyl ester and triacyl glycerides. *Starch-Starke*, *57*, 145-152.
- Aburto, J., Hamaili, H., Mouysset-Baziard, G., Senocq, F., Alric, I., & Borredon, E. (1999b). Free-solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch - part 2. *Starch-Starke*, *51*, 302-307.
- de Graaf, R. A., Karman, A. P., & Janssen, L. (2003). Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch-Starke*, *55*, 80-86.
- Eckhoff, S. R., & Watson, S. A. (2009). Corn and sorghum starches: Production. In J. BeMiller & R. Whistler (Eds.). *Starch : Chemistry and technology* (pp. 374-431). New York: Academic Press.
- Francisco, J. D., & Sivik, B. (2002). Gelatinization of cassava, potato and wheat starches in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, *22*, 247-254.
- Harris, R., Jureller, S. H., Kerschner, J. L., Trzasko, P. T., & Humphreys, R. W. (1999). Polysaccharide modification in densified fluid. U. P. Office. United States National Starch and Chemical Investment Holding Corporation.
- Holser, R., & Shogren, R. L. (2003). Chemical modification of starches in the presence of supercritical carbon dioxide. In *International Symposium on Supercritical Fluids*. (pp. 1117-1121). Versailles, France.
- Junistia, L., Sugih, A. K., Manurung, R., Picchioni, F., Janssen, L., & Heeres, H. J. (2008). Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants. *Starch-Starke*, *60*, 667-675.
- Junistia, L., Sugih, A. K., Manurung, R., Picchioni, F., Janssen, L., & Heeres, H. J. (2009). Experimental and modeling studies on the synthesis and properties of higher fatty esters of corn starch. *Starch-Starke*, *61*, 69-80.

- Kemmere, M. F. (2005). Supercritical carbon dioxide for sustainable polymer processes. In M. F. Kemmere & T. Meyer (Eds.). *Supercritical carbon dioxide : In polymer reaction engineering* (pp. 1 - 14). Weinheim: Wiley - VCH.
- Kumar, S. (2010). Hydrothermal treatment for biofuels : Lignocellulosic biomass to bioethanol, University of Auburn.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. (2010a). Green starch conversions: Studies on starch acetylation in densified co<sub>2</sub>. *Carbohydrate Polymers*, 82, 653-662.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. (2010b). Process-product studies on starch acetylation reactions in pressurised carbon dioxide. *Starch-Starke*, 62, 566-576.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. (2008). Modification of starch using supercritical carbon dioxide, University of Groningen.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. (2009). Supercritical carbon dioxide (scco<sub>2</sub>) induced gelatinization of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 78, 511-519.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. (2010c). Acetylation of starch in supercritical co<sub>2</sub>. In *Starch Convention*.(pp.). Detmold, Germany.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. (2010d). Starch modification in supercritical co<sub>2</sub>, University of Groningen.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. (2011). Experimental and modeling studies on the solubility of sub- and supercritical carbon dioxide (scco<sub>2</sub>) in potato starch and derivatives. *Polymer Engineering & Science*, 51, 28-36.
- Muljana, H., van der Knoop, S., Keijzer, D., Picchioni, F., Janssen, L., & Heeres, H. J. (2010e). Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide. *Carbohydrate Polymers*, 82, 346-354.
- Nalawade, S. P., Picchioni, F., & Janssen, L. (2006). Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 19-43.
- Perez, S., Baldwin, P. M., & Gallant, D. J. (2009). Structural features of starch granules i. In J. BeMiller & R. Whistler (Eds.). *Starch : Chemistry and technology* (pp. 149 - 188). New York: Academic Press.

- Rizvi, S. S. H., & Mulvaney, S. J. (1991). Extrusion processing with supercritical fluids. U. P. Office. United States Cornell Research Foundation, Inc.
- Sagar, A. D., & Merrill, E. W. (1995). Properties of fatty-acid esters of starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 1647-1656.
- Shogren, R. L. (2003). Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction. *Carbohydrate Polymers*, 52, 319-326.
- Steeneken, P. A. M. (2009). Exploring the white gold, excursions in starch. Chemical Engineering Department. Groningen, University of Groningen. **Doctoraal**.
- Steeneken, P. A. M., & Woortman, A. J. J. (2008). Surface effects in the acetylation of granular potato starch. *Carbohydrate Research*, 343, 2278-2284.
- Sugih, A. K. (2008). Synthesis and properties of starch based biomaterials. Chemical Engineering Department. Groningen, University of Groningen. **Doctoraal**.
- Xu, Y. X., Miladinov, V., & Hanna, M. A. (2004). Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81, 735-740.
- Yalpani, M. (1993). Supercritical fluids - puissant media for the modification of polymers and biopolymers. *Polymer*, 34, 1102-1105.

## **BAB VI**

### **PEMBIAYAAN**

Rencana pembiayaan untuk penelitian ini sebagai berikut:

**A Gaji dan Upah**

Bingkisan untuk pelaksana Lab (4@Rp 250.000)	Rp	1.000.000
Bingkisan untuk nara sumber (1@Rp 500.000)	Rp	500.000

**B Bahan habis pakai**

Pati sagu, FAVE, minyak nabati dan bahan baku lain	Rp	1.000.000
Gas, tissue, plastik, bahan penunjang di lab	Rp	500,000

**C Analisis Sampel**

<sup>1</sup> HNMR	Rp	2,000,000
Thermal Gravimetry Analysis (TGA)	Rp	1,000,000
Scanning Electron Microscope (SEM)	Rp	500,000
FTIR	Rp	500,000

**D Lain-lain**

Fotokopi literatur	Rp	500,000
Komunikasi	Rp	500,000

<b>TOTAL</b>	<b>Rp</b>	<b>8,000,000</b>
--------------	-----------	------------------



**Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat  
Universitas Katolik Parahyangan**

Jl. Ciumbuleuit 94 Bandung 40141, telp. +62 22 2030918-20 ext 148, 144  
Fax. +62 22 2034847, email: lppm@home.unpar.ac.id

**Formulir-3. Bukti Pelaksanaan Seminar**

Dengan ini kami menerangkan bahwa:

1.	Judul Penelitian	Studi Proses Transesterifikasi Pati Sagu di dalam media SubKritik CO <sub>2</sub>
2.	Klasifikasi Penelitian <sup>1</sup>	1. Pengembangan Keilmuan 2. Pengembangan Institusi / Unpar
3.	Ketua Peneliti / Pengusul	
	- Nama	Dr. Henky Muljana, ST.,M.Eng
	- Telp / Extension	2032700/620
	- Email	hmuljana@yahoo.com
	- N I K	19990879
	- Jab. Fungsional / Struktural	III B/Ketua Jurusan Teknik Kimia
	- Bidang Keahlian	Rekayasa Produk Kimia
	- Jurusan / fakultas	Teknik Kimia/FTI

Telah melaksanakan seminar Proposal Kegiatan Penelitian / ~~Laporan Hasil Penelitian~~\* yang diselenggarakan pada 9 Desember 2011 yaitu:

1. Seminar di tingkat ~~KBI~~ / Jurusan / ~~Fakultas~~\*
2. Pertemuan ilmiah tingkat nasional: .....
3. Pertemuan ilmiah tingkat internasional: The 6<sup>th</sup> International Conference on Starch Technology (13-14 Februari 2012)

\* *beri tanda/coret yang sesuai*

\* *seminar Proposal Kegiatan Penelitian sekurang-kurangnya di tingkat KBI*

\* *seminar Laporan Hasil Penelitian didorong untuk dipresentasikan pada pertemuan ilmiah tingkat nasional / internasional*

Bandung, 08 Februari 2012

Sekretaris Jurusan Teknik Kimia Unpar

(Anastasia Prima K.,S.Si., M.T.)



**Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat  
Universitas Katolik Parahyangan**

Jl. Ciumbuleuit 94 Bandung 40141, telp. +62 22 2030918-20 ext 148, 144  
Fax. +62 22 2034847, email: lppm@home.unpar.ac.id

**Formulir-4. Penyelesaian Kegiatan Penelitian**

1.	Judul Penelitian	Studi Proses Transesterifikasi Pati Sagu di dalam media SubKritik CO <sub>2</sub>
2.	Klasifikasi Penelitian <sup>1</sup>	① Pengembangan Keilmuan 2. Pengembangan Institusi / Unpar
3.	Ketua Peneliti / Pengusul	
	- Nama	Dr. Henky Muljana, ST., M.Eng
	- Telp / Extension / Email	2032700/620/hmuljana@yahoo.com
	- N I K	19990879
	- Jab. Fungsional / Struktural	III B/Ketua jurusan Teknik Kimia
	- Bidang Keahlian	Rekayasa Produk Kimia
	- Jurusan / Fakultas	Teknik Kimia/Unpar
3.	Tim Peneliti (Bd. Keahlian)	
4.	Jadwal (max 6 bulan)	September 2011 s/d Januari 2012
5.	Pembiayaan <sup>2</sup>	1. Rp. 3.000.000 (literatur) ② Rp. 8.000.000 (laboratorium) 3. Rp. 10.000.000 (lapangan di Bandung dan sekitarnya) 4. Rp. 12.000.000 (lapangan di wilayah lebih luas)
6.	Pencairan Tahap II (50%)	1. Rp. 1.500.000 (literatur) ② Rp. 4.000.000 (laboratorium) 3. Rp. 5.000.000 (lapangan di Bandung dan sekitarnya) 4. Rp. 6.000.000 (lapangan di wilayah lebih luas)

1. *dilingkari yang sesuai*

2. *dilengkapi dengan pertanggungjawaban keuangan*

3. *dilengkapi dengan Formulir-3 Bukti Pelaksanaan Seminar*

Bandung, 08 Februari 2012

Ketua Peneliti,

(Dr. Henky Muljana, ST., M.Eng)

Menyetujui,

Sekretaris Jurusan Teknik Kimia

Dekan Fakultas Teknologi Industri

(Anastasia Prima K., S.Si, M.T.)

(Dr. Ir. Paulus Sukpto., MBA)

Ketua LPPM,

(Dr. Budi Husodo Bisowarno)