

STUDI AWAL PEMBUATAN *BIODEGRADABLE PLASTIC* DARI HASIL ESTERIFIKASI GELATIN DAN ALKOHOL RANTAI PANJANG

Ernest, Asaf Kleopas S., Buana Girisuta

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan

Ciumbuleuit 94, Bandung 40141

Telp/Fax. (022)2032700; e-mail: legolas_ernest@yahoo.co.id

Abstract

Plastic is a common product used in everyday life. Conventional plastic is usually a synthetic polymer from petroleum raw material which hard to degrade in the environment. The use of high amount of plastic causes more environmental contamination such as the reduction of water quality and the infertility of soil. The reduction of the petroleum reserves and the increase of the plastic waste which is hardly degraded in soil encourage the experiment about the making of plastic from the natural resources which has the same characteristic as the conventional plastic but can be easy to degrade by the soil. The plastic is synthesized the esterification of protein and alcohol. Protein is a component which can be easily obtained and degraded by the soil.

The aim of this research is to determine the effect of the volume of water, the ratio of alcohol to protein, and the reaction temperature including the interaction between the ratio alcohol to protein and the reaction temperature on the degree of esterification of the product. In the experiment, the gelatin and cetyl alcohol was reacted with HCl as the catalyst for 16 hours. The reaction temperatures were 80 and 100 °C and the ratios of alcohol to protein were 3:1 and 5:1. From this research, the degree of esterification of the product obtained is between 0.088 – 0.1736 gram/gram. The conclusion of this research is that increase in water volume used with result in the increase on degree of esterification of the product at 80 °C. The degree of esterification will decrease if the ratio of alcohol to protein is increased at 80 °C. The degree of esterification is directly not affected by the reaction temperature. The highest degree of esterification is 0.17362 gram/gram and was obtained by used 400 mL of water, the alcohol:protein ratio was 3:1, and temperature at 80 °C.

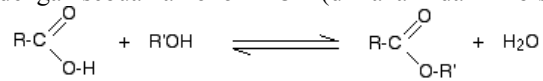
I. Pendahuluan

Secara umum plastik dibuat melalui polimerisasi dari monomernya. Plastik yang biasa dikenal adalah plastik yang berasal dari *Polyethylene* (PE), *Polypropylen* (PP), *Poly Vinyl Chloride* (PVC), dan *Vinylidene*. Selain menggunakan bahan dasar yang berupa monomer, pada pembuatan plastik ditambahkan *plasticizers* yang berfungsi untuk memperbaiki sifat-sifat plastik supaya plastik tidak bersifat kaku dan rapuh. Bahan aditif lain yang juga ditambahkan adalah pewarna, antioksidan, penyerap sinar ultraviolet, dan antilekat. Plastik konvensional saat ini diproduksi dengan bahan dasar minyak bumi. Untuk menghasilkan satu triliun kantong plastik tiap tahunnya diperlukan 120 juta barel minyak mentah. Ketersediaan cadangan minyak bumi di Indonesia yang hanya tersisa untuk 15 tahun lagi, menimbulkan masalah bagi ketersediaan plastik di masa yang akan datang. Salah satu solusi dari masalah ini adalah *biodegradable plastic*. *Biodegradable plastic* merupakan plastik yang mampu diurai secara biologis, yang berasal dari bahan baku alamiah seperti *starch* pati (jagung, kentang dan tapioka) dan polyester sintesis seperti (PLA, PHA, PCL, dan sebagainya), dan selulosa yang tidak berbahaya pada saat produksi dan daur ulang. Pada penelitian ini, bahan baku pembuatan plastik adalah protein dan alkohol rantai panjang.

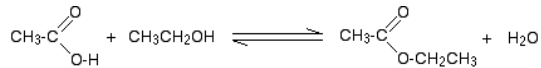
Beberapa jenis protein yang potensial digunakan sebagai bahan dasar plastik *biodegradable* adalah gelatin, zein, gluten, isolat protein kedelai, kolagen, kasein. Polimer *biodegradable* alami harus dimodifikasi sebelum dapat digunakan sebagai plastik *biodegradable*. Oleh karena itu, beberapa jenis protein yang telah disebutkan di atas harus dimodifikasi untuk dapat digunakan sebagai plastik *biodegradable*. Salah satu cara modifikasi adalah esterifikasi protein dengan alkohol.

Ester dihasilkan apabila asam karboksilat dipanaskan bersama alkohol dengan bantuan katalis asam. Katalis ini biasanya adalah asam sulfat pekat. Terkadang juga digunakan gas hidrogen klorida kering, tetapi katalis-katalis ini cenderung melibatkan ester-ester aromatik (yakni ester yang mengandung sebuah cincin benzen).

Reaksi esterifikasi berlangsung lambat dan dapat balik (reversibel). Persamaan untuk reaksi antara sebuah asam RCOOH dengan sebuah alkohol R'OH (dimana R dan R' bisa sama atau berbeda) adalah sebagai berikut:



Jadi, misalnya, jika kita membuat etil etanoat dari asam etanoat dan etanol, maka persamaan reaksinya adalah:



Protein merupakan polimer alami yang dalam struktur molekulnya banyak mengandung gugus karboksil. Gugus karboksil menyebabkan sifat hidrofilik protein terhadap air. Proses esterifikasi protein dengan alkohol menyebabkan sifat hidrofilik berubah menjadi hidrofobik karena gugus OH dari alkohol mensubstitusi gugus karboksil pada protein. Reaksi esterifikasi protein melibatkan gugus karboksil yang terdapat pada strukturnya dan gugus OH dari alkohol. Reaksi ini memerlukan katalis asam dan bersifat reversibel.

Salah satu prosedur esterifikasi protein adalah prosedur FRAENKEL-CONRAT dan OLCOTT (1945) yang telah dilakukan oleh WILCOX (1967). Protein disuspensikan dalam methanol atau etanol dingin (4 °C) untuk memberikan nilai suspensi sebesar 1%. Katalis asam (HCl 0,1N) ditambahkan ketika pengadukan untuk membuat konsentrasi suspensi sebesar 0,07N dalam HCl. Campuran ini diaduk selama 3 hari pada suhu 4 °C.

II. Metode

2.1 Material

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Gelatin yang diperoleh dari *Brataco Chemika* dan *corn zein* diperoleh dari *Sigma Aldrich*. Bahan-bahan lain berupa *cetyl alcohol*, HCl, dan etil eter.

2.2 Perlakuan awal

Perlakuan awal yang diberikan pada protein yaitu penghitungan kadar air di dalam gelatin yang digunakan dengan menggunakan alat *moisture analyzer*. Ke dalam wadah *moisture analyzer* dimasukkan sejumlah kecil gelatin, lalu alat tersebut dibiarkan selama beberapa menit hingga menunjukkan pembacaan kadar air.

2.3 Percobaan utama

Pembuatan plastik *biodegradable* dari protein dan alkohol dilakukan dengan cara mereaksikan kedua bahan tersebut dengan bantuan katalis asam. Semua reaktan, yaitu gelatin, alkohol, dan HCl, pertama-tama dicampurkan dalam labu erlenmeyer.

Setelah itu, labu erlenmeyer berisi reaktan ditempatkan di atas magnetic stirrer sambil dipanaskan pada temperatur konstan. Ke dalam labu erlenmeyer sebelumnya dimasukkan *stirrer flip* yang berfungsi untuk pengadukan agar semua reaktan dapat tercampur sempurna. Reaksi esterifikasi lalu dibiarkan berlangsung selama 16 jam.

2.4 Analisa gravimetri

Analisa gravimetri merupakan suatu metode analisis berdasarkan pengukuran massa padatan yang diamati. Analisa gravimetri dilakukan untuk menghitung nilai derajat esterifikasi dari produk yang dihasilkan.

Dalam penelitian ini, pertama-tama dilakukan penimbangan massa labu erlenmeyer kosong yang digunakan untuk reaksi esterifikasi. Setelah reaksi esterifikasi berlangsung selama 16 jam dan sisa reaktan yang tidak bereaksi dibuang, produk dicuci dengan etil eter. Produk basah yang telah dicuci dikeringkan sampai beratnya konstan. Dari massa produk kering yang diperoleh, dapat dihitung massa alkohol yang terdapat dalam ester dengan cara mengurangi massa produk kering dengan massa protein awal. Selisih massa ini menunjukkan seberapa banyak gugus non-polar pada alkohol yang berhasil menyerang dan menggantikan gugus COOH pada gelatin. Selisih massa tersebut dibagi dengan massa protein awal menunjukkan nilai derajat esterifikasi.

III. Hasil dan Diskusi

3.1 Perlakuan awal

Pada perlakuan awal, gelatin tersebut diukur kadar airnya dengan *moisture analyzer*. Hasil pengukuran kadar air yang didapat adalah sebesar 9.36 % dari massa gelatin total. Data yang diperoleh dari perlakuan awal ini akan digunakan sebagai acuan dalam percobaan utama dalam penelitian ini.

3.2 Esterifikasi gelatin dengan alkohol rantai panjang (*cetyl alcohol*)

Hasil yang diperoleh dari percobaan utama ini berupa derajat esterifikasi. Derajat esterifikasi (DE) adalah suatu nilai yang menggambarkan banyaknya alkohol yang bereaksi dengan protein. Besarnya derajat esterifikasi dihitung dengan cara membagi massa alkohol di dalam produk dengan massa gelatin awal.

Sebelum reaksi esterifikasi dilakukan, bubuk gelatin mengendap (tidak saling campur) didalam campuran larutan alkohol dengan HCl. Perubahan secara fisik terjadi setelah reaksi esterifikasi selesai dilakukan. Perubahan yang terjadi yaitu warna larutan menjadi keruh putih kekuningan dan bubuk gelatin telah terlarut menjadi larutan.

Variasi jenis alkohol memberikan perbedaan hasil produk secara signifikan terhadap fasa larutan yang terbentuk. Penggunaan *cetyl alkohol* menghasilkan larutan dua fasa (larutan keruh dengan larutan kuning muda). Pembahasan lebih lanjut mengenai variasi jenis alkohol akan dibahas pada bab berikutnya. Produk yang telah dikumpulkan berbentuk bongkahan, berwarna kuning kecoklatan, dan bersifat *brittle*.

DE untuk berbagai variasi kondisi proses disajikan pada Tabel 3. Proses pemodelan dilakukan untuk menjelaskan hubungan matematika antara masing-masing variabel proses dengan DE produk. Nilai R^2 model sebesar 0.919.

Kurva pengaruh variabel proses terhadap derajat esterifikasi terdiri dari dua jenis kurva, yaitu kurva pertama untuk temperatur 80 °C dan kurva kedua untuk temperatur 100 °C.

Persamaan model dari Gambar 4 adalah

$$Y_{st} = b_1.x_0 + b_2.x_1 + b_3.x_2 + b_4.x_3 + b_5.x_1.x_2 + b_6.x_1.x_3 + b_7.x_2.x_3 + b_8.x_1.x_1 + b_9.x_1.x_1.x_2 + b_{10}.x_1.x_1.x_3$$

Dimana: Y_{st} = Derajat esterifikasi (DE)

b = beta

x_0 = 1

x_1 = volume air (WV)

x_2 = perbandingan massa alkohol protein (MR)

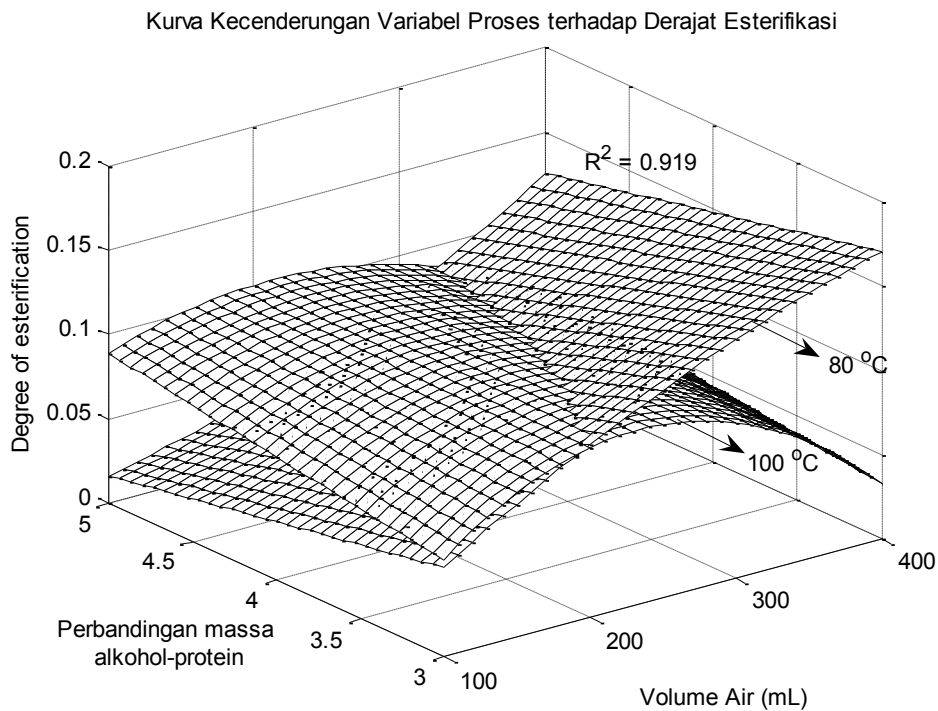
x_3 = temperatur (T)

Nilai masing-masing konstanta (beta) yang diperoleh sebagai berikut:

$\beta =$	0	0.05333	0.508
	1	-0.20074	-0.0007
	2	-0.26078	-0.1304
	3	-0.13318	-0.0067
	4	-0.51979	-0.0003
	5	0.8924	0
	6	0.44399	0.0017
	7	0.89847	0
	8	0.45011	0
	9	-1.5675	-0

Tabel 1 Derajat esterifikasi gelatin-alkohol rantai panjang dengan berbagai variasi kondisi proses

Rasio Protein:Alkohol	Volume air (mL)	Massa Sample (gram)		Massa Alkohol terikat (gram)		Derajat Esterifikasi (gram/gram)	
		80 °C	100 °C	80 °C	100 °C	80 °C	100 °C
1:3	400	6.3361	5.619	0.8681	0.151	0.17362	0.0302
	133.33	5.8911	5.7885	0.4231	0.3205	0.08462	0.0641
	100	5.6514	5.84	0.1834	0.372	0.03668	0.0744
1:5	400	6.0816	5.764	0.6136	0.296	0.12272	0.0592
	133.33	5.5121	6.026	0.0441	0.558	0.00882	0.1116
	100	5.6328	5.83	0.1648	0.362	0.03296	0.0724

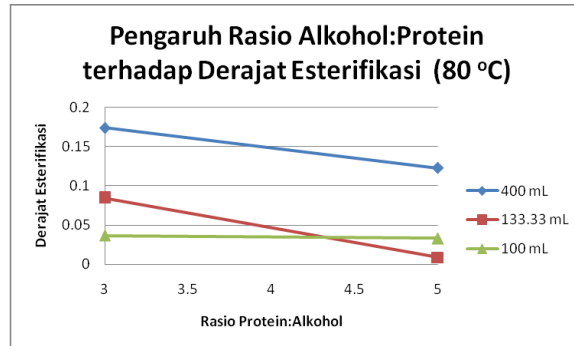


Gambar 1 Kurva pengaruh variabel proses terhadap derajat esterifikasi

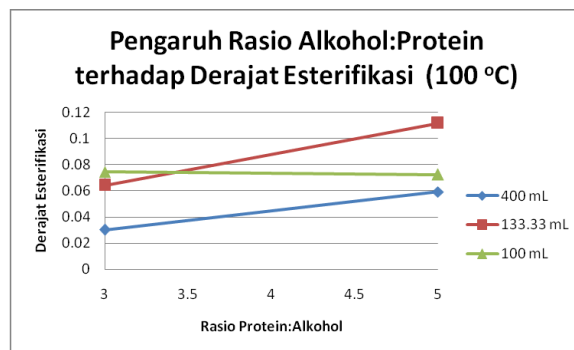
3.4. Pengaruh variabel-variabel proses terhadap derajat esterifikasi

3.4.1. Pengaruh ratio massa alkohol : protein terhadap DE

Berdasarkan pengolahan data pada penelitian dengan menggunakan alkohol rantai panjang terdapat kecenderungan pengaruh rasio alkohol:protein terhadap derajat esterifikasi yang dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2 Kurva Rasio Alkohol:Protein terhadap Derajat Esterifikasi (80 °C)

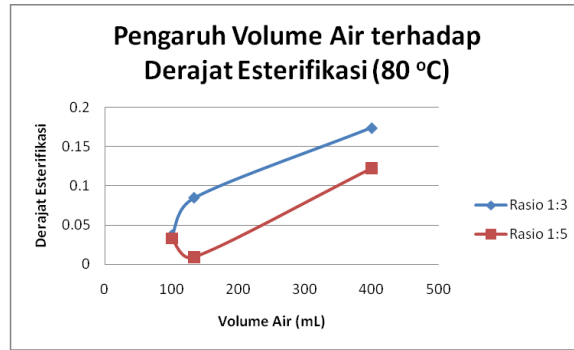


Gambar 3 Kurva Rasio Alkohol:Protein terhadap Derajat Esterifikasi (100 °C)

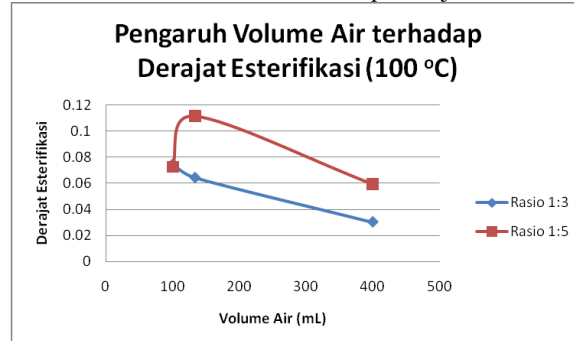
Gambar 2 dan Gambar 3 menunjukkan hasil yang berkebalikan dimana pada temperatur 80 °C penambahan jumlah reaktan akan menurunkan derajat esterifikasi sedangkan pada temperatur 100 °C penambahan jumlah reaktan akan meningkatkan derajat esterifikasi. Hal ini menunjukkan adanya interaksi antara jumlah reaktan dengan temperatur yang digunakan. Alkohol yang digunakan reaktif pada suasana asam sehingga kelarutannya dalam air akan mempengaruhi derajat esterifikasinya. Alkohol cetyl memiliki kelarutan dalam air sebesar 1.34×10^{-5} gram/ liter pada temperatur kamar. Kenaikan temperatur akan meningkatkan nilai kelarutannya dalam air. Hal ini menyebabkan kenaikan derajat esterifikasi pada penambahan alkohol dalam larutan HCl pada temperatur yang lebih tinggi. Pada temperatur 80 °C kelarutan alkohol dalam air lebih kecil dibandingkan pada temperatur 100 °C.

3.4.2. Pengaruh volume air terhadap DE

Penambahan volume air juga dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Hal ini diperoleh melalui penelitian dengan menggunakan alkohol cetyl dan gelatin sebagai reaktan serta temperatur reaksi yang divariasikan pada 80 °C dan 100 °C. Pengaruh volume air dan temperatur reaksi dapat dilihat pada Gambar 4 dan Gambar 5.



Gambar 4 Kurva Volume Air terhadap Derajat Esterifikasi (80 °C)



Gambar 5 Kurva Volume Air terhadap Derajat Esterifikasi (100 °C)

Katalis asam yang digunakan dalam esterifikasi protein juga dapat mengubah gugus amina ($-NH_2$) yang terdapat pada rantai samping suatu struktur protein menjadi gugus karboksil ($-COOH$). Semakin banyak gugus karboksil yang terdapat pada suatu protein mengakibatkan semakin banyaknya tempat kemungkinan terjadi reaksi dengan alkohol.

3.4.4. Pengaruh temperatur terhadap DE

Kenaikan temperatur tidak menyebabkan kecenderungan tertentu terhadap derajat esterifikasi. Hal ini dapat disebabkan oleh berbagai efek yang saling bertolak belakang pada reaksi akibat kenaikan temperatur. Seperti telah disebutkan sebelumnya, kenaikan temperatur dapat menyebabkan reaksi berjalan lebih cepat, sehingga dapat meningkatkan derajat esterifikasi. Walaupun demikian, kenaikan temperatur juga dapat menyebabkan mendidihnya air dan terbentuknya gelembung uap air dalam jumlah besar sehingga berpotensi menurunkan efektifitas kontak antar cairan.

3.4.5. Pengamatan kualitatif terhadap produk yang dihasilkan

Protein yang digunakan adalah gelatin bubuk yang berwarna coklat kekuningan dan tidak berbau. Gelatin bubuk tidak mudah larut dalam air, sehingga dibutuhkan pengadukan pada temperatur yang cukup tinggi (60 °C). Alkohol yang digunakan adalah alkohol cetyl. Pada temperatur ruang, alkohol cetyl berfasa padat, berwarna putih, getas, tidak berbau, dan tidak larut dalam air. Alkohol cetyl merupakan alkohol rantai panjang yang memiliki 16 atom karbon per molekul.

Produk yang dihasilkan merupakan produk yang masih bercampur dengan air dan alkohol sisa. Produk ini dicuci dengan menggunakan eter untuk menghilangkan kelebihan alkohol. produk yang telah bersih masih menyatu dengan air sehingga perlu dipisahkan dengan *rotavapor* hingga kering. Produk kering ini pada umumnya lengket, berbau, dan getas. Produk kering yang dihasilkan memiliki warna yang bervariasi dari warna kuning hingga coklat. Produk dengan warna yang semakin kuning pada umumnya bersifat lebih getas dan kurang lengket. Produk kering disimpan dalam *eksikator* karena memiliki sifat hidrofilik. Produk tidak boleh menyerap air agar tidak terjadi reaksi hidrolisis yang dapat memutuskan rantai esternya.

IV. Kesimpulan

Pada temperatur 80 °C, Semakin banyak volume air yang digunakan akan menyebabkan derajat esterifikasi semakin besar dan semakin besar rasio alkohol:protein yang digunakan akan menyebabkan semakin kecil derajat esterifikasinya. Temperatur tidak berpengaruh secara langsung pada derajat esterifikasi tetapi berpengaruh pada volume air dan rasio alkohol:protein yang digunakan. Derajat esterifikasi paling tinggi adalah 0.17362 gram/gram dan diperoleh dari penelitian menggunakan 400 mL air, rasio protein:alkohol 1:3, dan temperatur 80 °C.

V. Daftar Pustaka

- Aalbersberg, W. IJ., *Industrial Proteins in Perspective*.
- Bertrand-Harb, Catherine, Chobert, J. M., Dufour, E., Haertle, T., *Esterification of Food Proteins: Characterization of The Derivatives by A Colorimetric Method and by Electrophoresis*.
- Chibnall, A. C., Mangan, J. L., and Rees, M. W., *Studies on the Amide and C-Terminal Residues in Proteins*, Department of Biochemistry, University of Cambridge, 1957.
- De Graaf, Leontine A., Kolster, Petr, *Industrial Proteins As A Green Alternative for Petro Polymers: Potential & Limitation*, The Netherlands, 1998.
- Fessenden, Ralp J., Fessenden, Joan S., *Kimia Organik Jilid 2*, Alih Bahasa: Aloysius Hadyana Pudjaatmaka Ph. D., edisi ketiga, Penerbit Erlangga, Jakarta, 1982.
- Fraenkel-Conrat, H., Olcott, H. S., *Esterifications of Proteins with Alcohols of Low Molecular Weight*, J. Biol. Chem., 161, pp 259-268, 1945.
- Graveland, A., *Wheat Gluten Structure*, The Netherlands, 1996.
- Grobben, A. H., Visser, A., *Collagen and Gelatin: Related Proteins Used in Food Products*, 1997.
- Kester, J. J., Fennema, O. R., *Edible Films and Coatings: A Review*.
- Kolster, P., Vereijken, J. M., De Graaf, L. A., *Protein Mocification and Technical Applications*.
- Mattarella, Nina L., Creamer, Lawrence K., and Richardson, Thomas, *Amidation or Esterification of Bovine .beta.-lactoglobulin to Form Positively Charged Proteins*, 1983.
- Montgomery, Douglas C., *Design and Analysis of Experiments, fifth edition*, USA: John Wiley & Sons.
- Mulder, W., *Gelatin in Photographic Systems*, 1997.
- Orliac, O., Silvestre, F., *Microwave Esterification of Sunflower Proteins in Solvent-free Conditions*, 2002.
- Van Boekel, M. A. J. J., Brands, A. C. M. J., *The Mailard Reactions of Proteins*.
- Vereijken, J. M., *Soy Proteins: Nomenclature, Composition, Structure, and Functionality*, The Netherlands, 2000.
- Walstra, P., *Functional Properties of Industrial Proteins*.
- Weegles, P. L., *Wheat Gluten: Market, Applications and Opportunities*, The Netherlands, 1996.