

STUDI MODIFIKASI PATI SAGU IKATAN SILANG DENGAN REAKSI *DIELS ALDER*

CHE-184650-04 PENELITIAN

Disusun untuk memenuhi salah satu syarat tugas akhir guna mencapai gelar sarjana di bidang ilmu Teknik Kimia

Oleh:

Kevin Yovan Hermanto (2017620063)

Ryan Hartono (2017620102)

Pembimbing:

Dr. Henky Muljana, S.T., M.Eng

Tony Handoko, S.T., M.T.



**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN
BANDUNG
2021**

LEMBAR PENGESAHAN

**JUDUL: STUDI MODIFIKASI PATI SAGU IKATAN SILANG DENGAN REAKSI
*DIELS ALDER***

CATATAN:



Pembimbing 1



Dr. Henky Muljana, S.T., M.Eng.

Pembimbing 2



Tony Handoko, S.T., M.T.



JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN

SURAT PERNYATAAN

Kami, yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama 1 : Kevin Yovan Hermanto

NRP 1 : 6217063

Nama 2 : Ryan Hartono

NRP 2 : 6217102

Dengan ini menyatakan bahwa penelitian yang berjudul:


STUDI MODIFIKASI PATI SAGU IKATAN SILANG DENGAN REAKSI *DIELS* *ALDER*

adalah hasil pekerjaan kami, dan seluruh ide, pendapat, atau materi dari sumber lain telah dikutip dengan cara penulisan referensi yang sesuai.


Pernyataan ini kami buat dengan sebenar-benarnya dan jika pernyataan ini tidak sesuai dengan kenyataan, maka kami bersedia menanggung sanksi peraturan yang berlaku.

Bandung, 27 Juli 2021




Kevin Yovan H.
(6217063)




Ryan Hartono
(6217102)

INTISARI

Plastik merupakan polimer yang dapat dicetak menjadi berbagai bentuk yang diinginkan, kuat, mudah diproduksi dan tidak memakan biaya besar untuk memproduksinya. Oleh karena itu plastik banyak digunakan dan berkembang luas di dunia. Walaupun plastik memiliki banyak keuntungan, plastik menimbulkan beberapa masalah yang berdampak pada lingkungan seperti menumpuknya sampah plastik dan bahan baku pembuatannya adalah bahan yang tidak terbarukan. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk membuat bahan baku bioplastik yang bersifat *biobased* dan dapat di-*recycle*. Proses pembuatannya dilakukan dengan modifikasi kimia pada pati sagu. Modifikasi tersebut adalah reaksi transesterifikasi dan modifikasi ikatan silang dengan reaksi *Diels Alder*.

Pembuatan bahan baku bioplastik ini dibagi menjadi 4 tahapan yaitu analisa bahan baku, reaksi transesterifikasi, modifikasi ikatan silang dengan reaksi *Diels Alder*, dan analisa produk. Sebelum tahap transesterifikasi bahan baku pati sagu akan dianalisa dahulu kadar airnya. Reaksi transesterifikasi akan dilakukan dengan variasi rasio katalis K_2CO_3 (0,2 mol/mol AGU; 0,3 mol/mol AGU; 0,4 mol/mol AGU dan 0,5 mol/mol AGU), sedangkan untuk modifikasi ikatan silangnya variasi yang dilakukan adalah waktu reaksi (3 jam dan 6 jam) dan suhu *annealing* (50 °C, 70 °C, 150 °C). Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk menambahkan gugus *furan* pada pati sagu alami. Kemudian hasil reaksinya direaksikan dengan *bismaleimide* menghasilkan pati ter-*crosslinking*. Produk yang dihasilkan akan dianalisa lebih lanjut. Untuk produk pati ester akan dianalisa *degree of substitution*, gugus fungsi, kristalinitas dan stabilitas termal. Sedangkan untuk pati *crosslinking* akan dianalisa kelarutannya, gugus fungsi, kristalinitas, morfologi dan stabilitas termal.

Dari data yang dihasilkan dari penelitian diperoleh bahwa variasi katalis optimum untuk reaksi transesterifikasi adalah 0,3 mol/mol AGU menghasilkan pati ester dengan nilai DS 0,32. Pati ester ini kemudian di-*crosslink* dengan reaksi *Diels Alder*. Pada tahap *crosslinking* divariasikan suhu *annealing* dan lama waktu reaksi *crosslinking*. Dari hasil penelitian didapat bahwa pada suhu *annealing* 70°C dan waktu reaksi *crosslinking* 6 jam menghasilkan pati *crosslinking* yang kelarutannya paling rendah. Pati *crosslinking* yang dihasilkan mempunyai sifat kristalin dengan struktur yang kasar, beraglomerasi dan bersifat *thermoreversible*. Pati *crosslinking* juga memiliki ketahanan termal yang lebih bagus jika dibandingkan dengan pati ester dan pati sagu asli.

Kata kunci : pati sagu, transesterifikasi, *Diels Alder*, *Thermoreversible*, *bismaleimide*.

ABSTRACT

Plastics are polymers that can be molded into various forms, powerful, easy to produce and relative cheap to produce. Therefore, plastics are widely used and widely developed in the world. Although plastic has many advantages, plastic causes some environmental problems such as the accumulation of plastic waste and the raw materials for manufacturesplastics are non-renewable materials. Therefore, this study aims to create modified sago starch that later can be used as raw material for manufacturing bioplastics that are biobased and can be recycled. The process of making bioplastics is done by chemical modification of sago starch. The modification is a transesterification reaction and crosslinking modification using Diels Alder reaction.

The process to manufacture modified starch was divided into 4 stages, namely the analysis of raw materials, transesterification reaction, crosslinking modification using Diels Alder reaction, and product analysis. Transesterification reactions performed with variations in K_2CO_3 catalyst ratio (0.2 mol/mol AGU; 0.3 mol/mol AGU; 0.4 mol/mol AGU and 0.5 mol/mol AGU). While for crosslinking modification the variations were reaction time (3 hours and 6 hours) and annealing temperature (50 °C, 70 °C, 150 °C). The transesterification reaction aimed to add a furan cluster into sago starch polymer molecule. After that the transesterification reaction product was reacted with bismaleimide to produce a crosslinked starch. Degree of substitution, functional groups, crystallinity, and thermal stability of transesterification product was analyzed. While solubility, fungtional groups, morphology, crystallinity, and thermal stability of crosslinking starch was analyzed.

From the data that was gathered during research, the optimum catalyst variation for transesterification reaction is 0.3 mol / mol AGU. This variation produces esterified starch with a DS value of 0.32. This esterified starch was then crosslinked with diels alder reaction. At the crosslinking stage annealing temperature and reaction time were varied. From the research it was found that crosslinked starch with 70 °C annealing temperature and 6 hours reaction time has the lowest solubility. The resulting crosslinking starch has crystalline properties with a rough surface, multi-grouped structure and have thermoreversible ability. Crosslinking starch that produced also has a better thermal resistance when compared to esterified starch and natural sago starch.

Key words: sago starch, transesterification, Diels Alder, Thermoreversible, bismaleimide.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa karena atas berkat, rahmat, dan karunia-Nya, penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian yang berjudul “STUDI MODIFIKASI PATI SAGU IKATAN SILANG DENGAN REAKSI *DIELS ALDER*” tepat pada waktunya.

Pada kesempatan ini, penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih atas bantuan dari berbagai pihak, khususnya kepada:

1. Dr. Henky Muljana, S.T., M.Eng. dan Tony Handoko, S.T., M.T. selaku dosen pembimbing yang telah membimbing, mengarahkan, memotivasi, dan memberikan saran serta masukan yang sangat bermanfaat dalam penyusunan proposal ini.
2. Seluruh dosen pengajar Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan yang senantiasa memberikan ilmu dan pengarahan kepada penulis.
3. Orang tua dan keluarga yang selalu memberi doa, dukungan, dan semangat kepada penulis selama pembuatan proposal ini.
4. Rekan-rekan mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan, HMPSTK UNPAR, dan LKM UNPAR serta pihak- pihak lain yang turut membantu baik secara langsung maupun tidak langsung yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, sehingga penyusunan proposal ini dapat diselesaikan tepat pada waktunya.

Penulis menyadari bahwa laporan penelitian ini masih terdapat beberapa kekurangan dan jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan adanya kritik dan saran yang membangun bagi penulis agar laporan penelitian ini dapat menjadi lebih baik lagi. Akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih dan semoga laporan penelitian ini dapat bermanfaat bagi berbagai pihak.

Bandung,

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	i
SURAT PERNYATAAN	ii
LEMBAR REVISI.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xiv
INTISARI.....	xv
ABSTRACT	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tema Sentral Masalah.....	7
1.3 Identifikasi Masalah.....	7
1.4 Premis-premis	8
1.5 Hipotesis	8
1.6 Tujuan Penelitian	8
1.7 Manfaat Penelitian	9
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	16
2.1 Bioplastik.....	16

2.2 Pati	17
2.2.1 Amilosa	17
2.2.2 Amilopektin	19
2.2.3 Fisikokimia Pati	19
2.3 Pati Sagu	21
2.4 Modifikasi Pati.....	22
2.4.1 Modifikasi Fisika	22
2.4.2 Modifikasi Kimia	23
2.4.2.1 Oksidasi.....	23
2.4.2.2 Eterifikasi	24
2.4.2.3 Transesterifikasi pati	24
2.4.2.4 Crosslinking	25
2.5 Reaksi Diels Alder	26
2.6 State of the art	29
BAB III METODE PENELITIAN	31
3.1 Alat.....	31
3.1.1 Peralatan Utama	31
3.1.2. Peralatan Analisa	31
3.2 Bahan	32
3.2.1 Bahan Utama.....	32

3.2.2 Bahan Analisa	33
3.3 Prosedur Percobaan.....	33
3.3.1 Transesterifikasi Pati Sagu dengan Furan Based Ester (Methyl 2-furoate)	34
3.3.2 Reaksi Crosslinking Diels Alder dengan Bismaleimides	34
3.4 Rancangan Percobaan	37
3.4.1 Matriks Percobaan	37
3.5 Metode Analisa	38
3.5.1 Analisa Kadar Air Pati Sagu	38
3.5.2 Analisa Produk.....	38
3.5.2.1 Analisa Degree of Substitution Pati Ester.....	38
3.5.2.2 Analisa Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	39
3.5.2.3 Analisa Scanning Electron Microscope (SEM)	39
3.5.2.4 Analisa X-ray Diffractions (XRD).....	40
3.5.2.5 Uji Kelarutan.....	40
3.5.2.6 Analisa Thermogravimetric Analysis (TGA)	40
3.6 Lokasi dan Jadwal Kerja Penelitian	40
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	43
4.1 Karakterisasi Bahan Baku Utama	43
4.2 Penelitian Utama.....	43
4.3 Tahap Transesterifikasi	46

4.3.1 Analisa Degree of Substitution (DS)	46
4.3.1.1 Pengaruh Rasio Katalis Terhadap Nilai DS.....	48
4.3.1.2 Pengaruh Rasio Reagen Terhadap Nilai DS	50
4.3.1.3 Pengaruh Suhu Reaksi Terhadap Nilai DS	51
4.3.2 Analisa FTIR Pati Ester	53
4.3.2.1 Pengaruh Rasio Katalis Terhadap Hasil Analisa FTIR.....	55
4.3.2.2 Pengaruh Rasio Reagen Transesterifikasi pada Hasil Analisa FTIR.	57
4.3.3 Analisa XRD Pati Ester dan Pati Sagu Asli.....	58
4.3.3.1 Pati Sagu Asli.....	58
4.3.3.2 Pati Ester	59
4.3.5 Analisa TGA Pati Ester.....	59
4.4 Tahap Crosslinking	61
4.4.1 Uji Kelarutan.....	62
4.4.1.1 Pengaruh Suhu Annealing Terhadap Hasil Uji Kelarutan	63
4.4.1.2 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Hasil Uji Kelarutan.....	65
4.4.1.3 Pengaruh Konsentrasi Bismaleimide Terhadap Hasil Uji Kelarutan.	65
4.4.1.4 Pengaruh Nilai DS Terhadap Hasil Uji Kelarutan.....	66
4.4.2 Analisa FTIR Pati Crosslinking	67
4.5.4 Analisa XRD Pati Crosslinking	69
4.5.5 Analisa SEM Pati Crosslinking	72

4.5.6 Analisa TGA Pati Crosslinking	73
4.5.6.1 Perbandingan Hasil Analisa TGA pada Produk dan Bahan Baku	73
4.5.6.2 Pengaruh Waktu Reaksi Diels Alder Terhadap Hasil TGA.....	74
4.5.6.3 Pengaruh Suhu Annealing Terhadap Hasil Analisa TGA.....	75
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	78
5.1 Kesimpulan	78
5.2 Saran	78
DAFTAR PUSTAKA.....	80
LAMPIRAN A PROSEDUR ANALISA	86
A.1 Prosedur Analisa Produk.....	86
A.1.1 Analisa Degree of Substitution	86
A.1.2 Analisa Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	87
A.1.3 Uji Kelarutan.....	87
A.1.4 SEM	88
A.1.5 XRD	89
A.1.6 Uji TGA	90
A.1.7 Prosedur Uji Kadar Air	90
LAMPIRAN B MATERIAL SAFETY DATA SHEET	91
B.1 Dimetil Sulfoksida (DMSO).....	91
B.2 Kalium Karbonat (K ₂ CO ₃).....	94

B.3 Bismaleimide (1,1'-(Methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide (C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₄)	96
B.4 Kloroform	98
B.5 Natrium Hidroksida	99
B.6 Asam Klorida	100
B.7 Asam Oksalat Dihidrat (H ₂ C ₂ O ₄ . 2H ₂ O).....	101
B.8 Indikator Fenolftalein (PP)	104
B.9 Metanol	106
B.10 Methyl 2-furoate	108
LAMPIRAN C CONTOH PERHITUNGAN.....	110
C.1 Contoh Perhitungan Nilai DS.....	110
C.2 Contoh Perhitungan %kelarutan.....	112
C.3 Contoh Perhitungan Rasio Absorbansi pada Analisa FTIR	112
C.4 Contoh Perhitungan Derajat Kristalinitas.....	113
LAMPIRAN D DATA ANTARA.....	114
D.1 Uji DS Pati Ester	114
D.1.1 Rasio Katalis K ₂ CO ₃ 0,2 mol/mol AGU.....	114
D.1.2 Rasio Katalis K ₂ CO ₃ 0,3 mol/mol AGU	114
D.1.3 Rasio Katalis K ₂ CO ₃ 0,4 mol/mol AGU.....	114
D.1.4 Rasio Katalis K ₂ CO ₃ 0,5 mol/mol AGU.....	114

D.2 %Solubility Pati Crosslinking	115
D.3 Derajat Kristalinitas	115

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Pengelompokan Bioplastik	16
Gambar 2.2 Struktur Amilosa	19
Gambar 2.3 Stuktur Amilopektin.....	19
Gambar 2.4 Struktur Pati Tipe A (kiri) dan B (kanan)	20
Gambar 2.5 Mekanisme Transesterifikasi	25
Gambar 2.6 Perpindahan Elektan pada Reaksi <i>Diels Alder</i>	27
Gambar 2.7 Reaksi <i>Diels Alder</i> pada Percobaan oleh Nossa.....	29
Gambar 3.1 Rangkaian Alat Reaksi Transesterifikasi dan <i>Diels Alder</i>	32
Gambar 3.2 Diagram Alir Transesterifikasi Pati Sagu	36
Gambar 3.3 Diagram Alir Reaksi <i>Crosslinking</i> dengan <i>Bismaleimides</i>	37
Gambar 4.1 Pengaruh Katalis terhadap Nilai DS	50
Gambar 4.2 Pengaruh Rasio Reagen terhadap Nilai DS.....	51
Gambar 4.3 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Nilai DS.....	52
Gambar 4.4 Perbandingan Pati Ester dan Pati Sagu Asli.....	54
Gambar 4.5 Analisa FTIR Pati Ester pada Rasio Katalis Berbeda	56
Gambar 4.6 Pengaruh Rasio <i>Methyl 2-furoate</i>	57
Gambar 4.7 Hasil Analisa XRD Pati Sagu Asli.....	58
Gambar 4.8 Hasil Analisa XRD Pati Ester	59

Gambar 4.9 Hasil TGA Pati Ester dan Pati Sagu Asli	60
Gambar 4.10 Pengaruh Waktu Reaksi dan Suhu <i>Annealing</i>	64
Gambar 4.11 Pengaruh Konsentrasi <i>Bismaleimide</i> Terhadap % <i>Solubility</i>	66
Gambar 4.12 Pengaruh Nilai DS Terhadap Hasil Uji Kelarutan	66
Gambar 4.13 Perbandingan Produk Pati ester dan Pati <i>Crosslinking</i>	67
Gambar 4.14 Hasil Analisa Pati <i>Crosslinking</i>	69
Gambar 4.15 Hasil Analisa XRD Pati <i>Crosslinking</i>	70
Gambar 4.16 Hasil Analisa XRD Pati <i>Crosslinking</i>	71
Gambar 4.17 Analisa SEM Pati Sagu Asli	72
Gambar 4.18 Analisa SEM Produk Pati <i>Crosslinking</i> dengan Waktu Reaksi 3 jam (kiri) dan 6 jam (kanan)	73
Gambar 4.19 Hasil Perbandingan Produk Analisa TGA	74
Gambar 4.20 Pengaruh Waktu Reaksi pada Uji TGA	75
Gambar 4.21 Analisa TGA Produk <i>Crosslinking</i>	76
Gambar A.2 Prosedur Analisa DS dengan Cara Titrasi.....	86
Gambar A.3 Prosedur Analisa FTIR.....	87
Gambar A.4 Prosedur Uji Kelarutan.....	87
Gambar A.5 Prosedur Analisa SEM	88
Gambar A.6 Prosedur Analisa XRD	89

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Produksi Plastik di Dunia	2
Tabel 1.2 Data Produksi Minyak Bumi di Indonesia.....	3
Tabel 1.3 Data Cadangan Minyak Bumi di Indonesia.....	4
Tabel 1.4 Produksi Tanaman Sagu di Indonesia.....	5
Tabel 1.5 Premis-premis Transesterifikasi Pati	10
Tabel 1.6 Premis-premis Reaksi <i>Diels Alder</i>	105
Tabel 2.1 Kekuatan Mekanis LDPE	17
Tabel 2.2 Kandungan Amilosa pada Berbagai Jenis Pati	18
Tabel 2.3 Puncak-Puncak Difraksi Hasil Analisa X-Ray	21
Tabel 2.4 Komposisi Berbagai Pati Sagu.....	22
Tabel 2.5 Contoh Dienofil dan Pengelompokannya	27
Tabel 2.6 Contoh Diena dan Pengelompokannya.....	28
Tabel 3.1 Matriks Penelitian Tahap Transesterifikasi	38
Tabel 3.2 Matriks Penelitian Tahap <i>Crosslinking</i>	38
Tabel 3.3 Jadwal Kerja Penelitian.....	42
Tabel 4.1 Hasil Analisa Proksimat Pati Sagu	43
Tabel 4.2 Kode Produk Tahap Transesterifikasi.....	44
Tabel 4.3 Kode Produk Tahap <i>Crosslinking</i>	45

Tabel 4.4 Daftar Analisa pati ester dan pati sagu alami (<i>native</i>) yang dilakukan.	46
Tabel 4.5 Perbandingan Nilai DS dengan Peneliti Sebelumnya.....	47
Tabel 4.6 Hasil Analisa FTIR Pati Ester.....	55
Tabel 4.7 Tabel Suhu Degradasi Produk Pati Sagu dan Pati Ester.....	61
Tabel 4.8 Daftar Analisa Pati <i>Crosslinking</i> yang Dilakukan.....	62
Tabel 4.9 Hasil Uji Kelarutan.....	62
Tabel 4.10 Hasil Analisa FTIR Pati <i>crosslinking</i>	68
Tabel 4.11 Perbandingan Suhu Degradasi Produk dan Bahan Baku.....	74
Tabel 4.12 Perbandingan Suhu Degradasi.....	74
Tabel 4.13 Perbandingan Suhu Degradasi.....	76

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Plastik merupakan polimer yang dapat dicetak menjadi berbagai bentuk yang diinginkan, kuat, fleksibel, dan tidak memakan biaya yang besar untuk memproduksinya. Oleh karena itu, plastik banyak digunakan dan berkembang luas ke seluruh dunia (Clunies, 2019). Berdasarkan sifat fisiknya plastik dibedakan menjadi dua, yaitu termoplastik dan *thermoset*. Termoplastik merupakan plastik yang bersifat *reversible*, artinya dapat dilelehkan kembali dengan pemanasan dan dapat mengeras kembali saat dilakukan pendinginan. Sedangkan *thermoset* merupakan plastik yang bersifat *irreversible*, artinya setelah dilakukan pemanasan dan pembentukan maka plastik tidak dapat dibentuk maupun dilelehkan kembali (PlasticsEurope, 2018).

Indonesia merupakan salah satu negara yang berkontribusi dalam memproduksi dan mengonsumsi plastik. Dalam keseharian, masyarakat Indonesia pun sulit untuk menghindari penggunaan plastik. Berdasarkan data yang didapat konsumsi plastik konvensional di Indonesia mencapai 9,6 juta ton per tahunnya (Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan, 2019).

Indonesia belum memiliki kemampuan untuk mengolah limbah plastik dengan baik. Hal ini ditunjukkan dengan produksi limbah plastiknya. Indonesia merupakan negara yang memiliki sungai dengan sampah plastik terbesar sebanyak 101.300 ton setelah China, Vietnam, dan Filipina. Limbah plastik dari sungai ini nantinya akan bermuara di laut, mencemari laut dan membahayakan kehidupan biota laut (Ritchie dan Roser, 2018).

Sumber lain juga menunjukkan pada tahun 2010 masyarakat Indonesia menghasilkan sampah sebanyak 0,52 kg per orang setiap harinya dan 11% dari sampah-sampah tersebut adalah sampah plastik (Jambeck, dkk, 2015). Meskipun limbah plastik yang diproduksi Indonesia tidak sebesar negara ASEAN lain seperti Malaysia, Thailand dan Vietnam, limbah plastik Indonesia yang dibuang ke laut mencapai 0,48-1,29 juta ton tiap tahunnya, lebih tinggi dari ketiga negara tersebut

(Jambeck, dkk, 2015). Hal ini membuktikan bahwa Indonesia belum dapat mengolah limbah plastiknya dengan baik.

Tabel 1.1 Produksi Plastik di Dunia (European Plastic Association, 2015-2019)

Tahun	Total Produksi Plastik (Juta Ton)
2018	359
2017	348
2016	335
2015	322
2014	311
2013	299
2012	288
2011	279

Produksi plastik di seluruh dunia bertambah tiap tahunnya seperti yang dapat dilihat pada **Tabel 1.1**. Jumlah produksi plastik yang bertambah banyak bukanlah hal baik karena tidak semua limbah plastik yang sudah tidak terpakai dapat didaur ulang. Hanya sekitar 9% limbah plastik yang didaur ulang dan hanya sekitar 10% dari limbah plastik yang didaur ulang tersebut dapat didaur ulang secara terus menerus (Geyer dkk, 2017).

Umumnya limbah plastik diolah dengan cara pembakaran dan *landfill*. Namun jika limbah plastik dibakar akan menghasilkan emisi karbon dan berdampak pada pemanasan global. Selain itu jika limbah plastik diolah dengan cara *landfill*, plastik membutuhkan waktu antara 100 sampai 500 tahun agar dapat terdegradasi secara sempurna (PlasticsEurope, 2016). Hal ini menunjukkan plastik yang bersifat *non-biodegradable*.

Penggunaan plastik konvensional secara jangka panjang dapat memberikan dampak negatif terhadap lingkungan. Selain itu, penggunaan plastik jangka panjang juga menyebabkan penumpukan limbah. Hal ini terjadi karena kebanyakan plastik digunakan sekali pakai sehingga limbah yang ada belum sempat terurai namun sudah ada limbah yang baru sehingga terjadi akumulasi limbah plastik.

Selain masalah limbah yang ditimbulkan plastik, masalah lain yang ditimbulkan plastik konvensional adalah bahan bakunya yang tidak terbarukan. Sekarang ini, plastik konvensional yang digunakan sebagian besar disintesis atau diproduksi menggunakan material yang berasal dari produk turunan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui, yaitu minyak bumi (PlasticsEurope, 2018). Data produksi minyak bumi di Indonesia dapat dilihat pada **Tabel 1.2**. Sedangkan data cadangan minyak bumi di Indonesia dapat dilihat pada **Tabel 1.3**. Berdasarkan data dari kedua tabel tersebut dapat dilihat bahwa cadangan dan produksi minyak bumi di Indonesia menurun seiring dengan berjalannya waktu, sedangkan permintaan produksi plastik naik setiap tahunnya sesuai **Tabel 1.1**, selain itu di seluruh dunia sekitar 4-6% dari minyak bumi digunakan sebagai bahan baku untuk membuat plastik (PlasticsEurope, 2017) dan permintaan minyak bumi untuk membuat plastik bertambah setiap tahunnya sedangkan minyak bumi yang diperlukan terbentuk dengan waktu yang sangat lama. Hal ini menimbulkan masalah terhadap produksi plastik di masa depan.

Tabel 1.2 Data Produksi Minyak Bumi di Indonesia (Kementrian ESDM)

Tahun	Total Produksi (Ribu Barrel per Hari)
2010	945
2011	902
2012	860
2013	824
2014	789
2015	786
2016	831
2017	801
2018	772

Tabel 1.3 Data Cadangan Minyak Bumi di Indonesia (Ribu Barel) (Kementrian ESDM)

Tahun	Terbukti	Potensial	Total
2008	3747,5	4471,7	8219,2
2009	4303,1	3695,4	7998,5
2010	4230,2	3534,3	7764,5
2011	4039,8	3692,7	7732,3
2012	3741,3	3666,9	7408,2
2013	3692,5	3857,3	7549,8
2014	3642,3	3750,9	7375,1
2015	3602,5	3702,5	7305
2016	3306,91	3944,2	7251,11
2017	3170,9	4364	7434,9
2018	3154,3	4357,9	7512,2

Berdasarkan masalah-masalah yang sudah dijabarkan di atas banyak upaya yang dilakukan untuk mengembangkan plastik yang mudah terdegradasi secara biologis atau disebut *biodegradable* dan disintesis dari material yang terbarukan. Produk ini disebut dengan sebutan bioplastik. Umumnya bioplastik digunakan sebagai alternatif plastik konvensional untuk membuat produk sekali pakai seperti plastik untuk pengemasan. Bioplastik dapat dibuat menggunakan biopolimer, yaitu jenis polimer yang terbuat dari sumber terbarukan dan bersifat *biodegradable* sebagai pengganti polimer hidrokarbon (minyak bumi) yang digunakan untuk membuat plastik konvensional. Salah satu biopolimer yang digunakan untuk membuat bioplastik adalah pati. Pati memiliki karakteristik biologi dan kimia yang tidak beracun sehingga cocok digunakan untuk bioplastik (Ayoub dkk, 2009)

Pati sagu dipilih sebagai bahan baku pembuatan bioplastik karena sagu bukanlah makanan pokok bagi masyarakat Indonesia, namun jumlahnya yang sangat melimpah di Indonesia. 55% dari seluruh tanaman sagu di dunia terdapat di Indonesia (Apriani, 2016). Data produksi tanaman sagu di Indonesia dapat dilihat

pada **Tabel 1.4**. Berdasarkan data tersebut dapat dilihat bahwa produksi tanaman sagu di Indonesia bertambah banyak setiap tahunnya (Direktorat Jendral Perkebunan, 2019). Satu pohon sagu dapat menghasilkan 200-400 kg pati, bahkan ada yang menghasilkan 800 kg pati per pohonnya (Santoso, 2017).

Tabel 1.4 Produksi Tanaman Sagu di Indonesia (Direktorat Jendral Perkebunan, 2018)

Tahun	Produksi (Ton)			
	<i>Smallholders</i>	Pemerintah	Pribadi	Total
2010	89.629	-	-	89.629
2011	85.960	-	-	85.960
2012	93.265	-	39.044	132.309
2013	93.893	-	61.168	155.061
2014	249.488	-	61.168	310.656
2015	277.129	-	146.817	423.946
2016	275.379	-	108.234	383.613
2017	324.679	-	108.234	432.913
2018	362.633	-	108.250	470.883
2019	370.104	-	108.257	478.361

Kebanyakan pati alami terbatas dalam aplikasi industri karena memiliki banyak kekurangan. Contohnya dalam aplikasi pengemasan pati memiliki banyak kekurangan karena memiliki gugus hidroksil. Hal ini menyebabkan sifat hidrofilik pada pati, sifat penghalang kelembaban yang buruk, dan sensitivitas air yang tinggi, sangat tergantung pada kelembaban sekitar, membatasi aplikasi mereka sebagai kemasan alternatif. (Averous & Boquillon, 2004). Selain itu, pati alami memiliki kekuatan yang rendah terhadap tekanan yang diberikan. Susunan molekular pati menyebabkan pati bersifat *brittle*, sehingga tidak sesuai digunakan sebagai pengemas (Shah dkk, 2016).

Pati harus tidak menyerap air, elastis, dan memiliki viskositas yang bagus ketika diberikan tekanan pada berbagai suhu jika ingin diaplikasikan dalam bidang pengemasan (Carter dkk., 1991). Oleh karena itu, pati perlu dimodifikasi terlebih

dahulu sebelum diproses sebagai alternatif plastik pengemasan. Metode modifikasi yang dipilih adalah modifikasi secara transesterifikasi dan ikatan silang. Kedua metode modifikasi ini dapat memperkuat ikatan molekul dalam pati sehingga pati tidak menyerap air, memiliki stabilitas termal yang lebih baik, dan sifat mekanik yang lebih bagus (Duanmu dkk, 2017).

Modifikasi dengan cara ikatan silang atau *crosslinking* menghasilkan plastik yang bersifat *thermoset*. Hal ini dikarenakan terbentuknya ikatan silang pada molekul pati yang sangat kuat dan tidak dapat dikembalikan lagi menjadi bentuk pati. Agar kemasan yang dihasilkan dapat didaur ulang dilakukan ikatan silang dengan reaksi *Diels Alder* untuk mengubah ikatan silang *thermoset* menjadi ikatan silang yang *thermoreversible* sehingga produk yang dihasilkan juga akan bersifat *thermoreversible* dan dapat didaur ulang (Nossa dkk, 2015).

Penelitian mengenai metode *Diels Alder* telah banyak dilakukan, namun sebagian besar merupakan modifikasi terhadap polimer. Penelitian dengan metode *crosslinking* pada pati, terutama dengan reaksi *Diels Alder* masih sangat terbatas. Ada 2 judul penelitian yang meneliti metode *crosslinking* dengan reaksi *Diels Alder*, yaitu *Thermoreversible Crosslinked Thermoplastic Starch* oleh Tamieres S Nossa, Naceur M Belgacem, Alessandro Gandini, dan Antonio JF Carvalho pada tahun 2015 dan *Kajian Awal Pembuatan Pati Sagu Ikatan Silang dengan Reaksi Diels Alder* oleh Merianawati Sinatra dan Ivana Hasjem pada tahun 2020.

Penelitian oleh Nossa, dkk menggunakan pati jagung untuk membuat bioplastik. Reaksi yang dilakukan pada penelitian ini dilakukan dalam 3 tahap. Tahap pertama mereaksikan *furfuryl alcohol* (FA) dengan *4,4-Methylene diphenyldiisocyanate* (MDI). Tahap kedua memodifikasi gugus OH dengan menggantinya dengan hasil reaksi dari FA dan MDI untuk menambahkan gugus *furane* pada pati. Pada tahap ketiga pati bergugus *furane* direaksikan dengan *bismaleimide* (BMI) mengikuti reaksi *Diels Alder* menghasilkan pati yang ter-*crosslinking* dan bersifat *thermoset* (Nossa dkk, 2015). Hasil modifikasi pati ini dapat digunakan sebagai bioplastik yang dapat didaur ulang karena reaksi *Diels Alder* merupakan reaksi yang *thermoreversible*. Pada suhu 110 °C bioplastik hasil

modifikasi ini dapat meleleh meskipun merupakan plastik yang bersifat *thermoset* sehingga dapat dibentuk ulang (Nossa dkk, 2015).

Penelitian yang dilakukan oleh Ivana dan Merianawati berhasil menciptakan tahap reaksi yang lebih singkat daripada Nossa dan waktu reaksi yang lebih cepat. Penelitian mereka berdua juga menggunakan jenis pati yang berbeda, yaitu pati sagu. Pada penelitian ini reaksi dilakukan dalam 2 tahap. Tahap pertama adalah reaksi transesterifikasi yaitu menggantikan gugus OH pada pati dengan gugus *furan*. Hal ini dilakukan dengan mereaksikan pati dengan *Methyl 2-furoate* menghasilkan pati ester dengan gugus *furan* pada pati. Tahap kedua mereaksikan pati ester dengan *bismaleimide* (BMI) menurut reaksi *Diels Alder* menghasilkan bioplastik yang memiliki sifat *thermoset*, tetapi *thermoreversible*. Pada penelitian ini juga dilakukan variasi konsentrasi reagen pada tahap transesterifikasi dan *Diels Alder* serta variasi suhu saat reaksi transesterifikasi dan proses *annealing*.

Berdasarkan 2 penelitian tersebut penulis mencoba untuk mengembangkan penelitian tersebut. Pengembangan yang akan dilakukan adalah mencari kondisi reaksi transesterifikasi yang baik dengan memfokuskan pada jumlah katalis. Sedangkan untuk reaksi *Diels Alder* akan difokuskan pada waktu reaksi dan suhu *annealing*.

1.2 Tema Sentral Masalah

Penelitian untuk modifikasi pati sagu ikatan silang dengan reaksi *Diels Alder* sudah pernah dilakukan sebelumnya, namun masih perlu optimasi kondisi reaksi yang digunakan. Optimasi yang dimaksud adalah optimasi kondisi reaksi tahap transesterifikasi seperti jumlah katalisnya. Sedangkan untuk tahap *crosslinking* akan dilakukan optimasi waktu reaksi dan suhu *annealing*.

1.3 Identifikasi Masalah

Berdasarkan tema sentral masalah yang disebutkan di atas, beberapa masalah yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh jumlah katalis pada tahap reaksi transesterifikasi terhadap *degree of substitution*?

2. Bagaimana pengaruh lama waktu reaksi pada tahap reaksi *Diels Alder* terhadap karakteristik pati *crosslinking*?
3. Bagaimana pengaruh suhu *annealing* pada tahap reaksi *Diels Alder* terhadap karakteristik pati *crosslinking*?
4. Bagaimana karakteristik produk pati ester yang dihasilkan dari tahapan reaksi yang sudah disusun?
5. Bagaimana karakteristik produk pati *crosslinking* yang dihasilkan dari tahapan reaksi yang sudah disusun?

1.4 Premis-premis

Berdasarkan beberapa penelitian sebelumnya tentang transesterifikasi pati dan reaksi *Diels Alder* pada polimer, dapat disusun premis-premis yang menjadi dasar dari penelitian ini. Premis-premis mengenai transesterifikasi pati terlampir pada **Tabel 1.5** dan premis-premis mengenai reaksi *Diels Alder* pada polimer terlampir pada **Tabel 1.6**.

1.5 Hipotesis

Berdasarkan premis-premis yang telah disusun penulis membuat hipotesis-hipotesis untuk penelitian sebagai berikut:

1. Jumlah katalis pada reaksi transesterifikasi yang banyak akan meningkatkan nilai *degree of substitution*.
2. Semakin lama waktu reaksi *Diels Alder* semakin banyak *network crosslinking* pada produk yang dihasilkan.
3. Suhu *annealing* pada suhu 70 °C akan menghasilkan pati *crosslinking* dengan *network crosslinking* yang lebih banyak.
4. Pati ester yang dihasilkan akan memiliki stabilitas termal yang lebih rendah dari pati sagu alami ataupun pati *crosslinking*.
5. Pati *crosslinking* yang dihasilkan akan memiliki stabilitas termal lebih baik dari pati sagu alami ataupun pati ester dan bersifat *thermoreversible*.

1.6 Tujuan Penelitian

Laporan penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui pengaruh jumlah katalis pada tahap reaksi transesterifikasi terhadap *degree of substitution*.
2. Mengetahui pengaruh waktu reaksi pada tahap reaksi *Diels Alder* terhadap karakteristik pati crosslinking.
3. Mengetahui pengaruh suhu *annealing* pada tahap reaksi *Diels Alder* terhadap karakteristik pati crosslinking.
4. Mempelajari karakteristik produk pati ester yang dihasilkan.
5. Mempelajari karakteristik produk pati *crosslinking* yang dihasilkan.

1.7 Manfaat Penelitian

Dengan adanya penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat-manfaat bagi:

1. Pemerintah

Dalam mendukung upaya menjaga kelestarian lingkungan dari sampah plastik yang dilakukan pemerintah, diharapkan penelitian ini dapat menjadi alternatif solusi masalah sampah plastik yang dialami Indonesia.

2. Industri

Penelitian ini diharapkan dapat membuka peluang usaha baru dengan pemakaian bahan baku yang mudah didapatkan dan relatif murah, namun menghasilkan produk yang sering digunakan masyarakat dan relatif ramah lingkungan.

3. Penulis

Dengan penelitian ini diharapkan wawasan dan pengetahuan penulis bertambah khususnya pemahaman tentang pati dan modifikasinya serta pemahaman tentang bioplastik dan reaksi-reaksi yang dilakukan dalam pembuatan bioplastik.

4. Masyarakat

Diharapkan penelitian ini dapat menjadi edukasi bagi masyarakat mengenai masalah yang ditimbulkan oleh plastik konvensional serta menarik masyarakat untuk beralih ke penggunaan bioplastik sebagai salah satu solusi penanganan limbah plastik di lingkungan.

Tabel 1.5 Premis-premis Transesterifikasi Pati

Bahan Baku	Reaktan	Pelarut	Massa Bahan Baku	Waktu Reaksi	Kondisi Reaksi	Katalis	Parameter Penelitian	Metode Analisa	Hasil	Referensi
Pati Jagung	<i>Vinyl laurate</i> dan <i>vinyl stearate</i> dengan perbandingan yang berbeda-beda	DMSO	0,5 g	24 jam	Transesterifikasi pada 80-110 °C, tekanan ruang	Na ₂ HPO ₄ , CH ₃ COO Na, K ₂ CO ₃ dengan jumlah yang berbeda	DS, kekuatan mekanik, parameter model	H-NMR, Instron Series IX Automated Materials Testing System 1,09 (tensile properties), model matematika	DS merupakan fungsi kebasaaan katalis, suhu 110 °C dan perbandingan katalis besar menghasilkan DS besar, material lebih kaku untuk DS besar	Junistia, Laura, dkk, 2009
Pati Singkong	Minyak sayur	tidak memakai pelarut	2 g	tidak dicantumkan	transesterifikasi pada 80-110 °C, tekanan ruang	<i>Aluminium Chloride</i>	ikatan kimia, kristalinitas, kelarutan dalam air, hidrofobisitas, pengaruh suhu terhadap produk yang dihasilkan, modulus <i>young</i> dan kekuatan <i>tensile</i>	FTIR, difraksi X-ray, titrasi (analisa DS), penimbangan massa (kelarutan dan penyerapan air), analisa termal (TG-DTG), uji mekanik	DS dari 0,09-0,53, dengan modifikasi kristalinitas tidak berubah signifikan, pati ester lebih tahan terhadap air,	Issola, A.G. Gouater, dkk, 2018

Tabel 1.5 Premis-premis Transesterifikasi Pati (Lanjutan)

Bahan Baku	Reaktan	Pelarut	Massa Bahan Baku	Waktu Reaksi	Kondisi Reaksi	Katalis	Parameter Penelitian	Metode Analisa	Hasil	Referensi
Pati Sagu	<i>Methyl ester</i> dengan asam lemak yang berbeda-beda (laurat, palmitat dan oleat)	<i>Densified CO₂</i>	2,5 g dry basis	1,5 jam	Transesterifikasi pada 100-120 °C, tekanan 100-150 bar	K ₂ CO ₃	ikatan kimia, morfologi, suhu degradasi, suhu <i>glass transition</i>	FTIR, TGA, DSC, SEM	transesterifikasi berhasil, granula pati ester cenderung menempel satu sama lain, nilai DS tertinggi didapat pada tekanan 100 bar; suhu 120 °C dan reaktan metil palmitat	Hermawan, Erik dkk, 2015
Pati kentang	<i>Methyl ester, vinyl ester, dan anhidrat</i>	<i>Supercritical CO₂</i>	3,53 g	18 jam	Transesterifikasi pada 140 °C dan 150 °C, 6-25 MPa	K ₂ CO ₃ , <i>triethylamine</i> , Na ₂ HPO ₄ , Natrium asetat	DS, hidrofobisitas, <i>melting point</i> , suhu kristalisasi, ikatan kimia	H-NMR, <i>water contact angle measurement</i> , DSC, TGA, FTIR	K ₂ CO ₃ merupakan katalis yang menghasilkan DS terbaik, pati ester memiliki hidrofobisitas lebih tinggi, hidrofobisitas meningkat seiring meningkatnya DS, suhu kristalisasi dan <i>melting point</i> tidak dipengaruhi DS, pati ester berhasil terbentuk	Muljana, Henky dkk, 2010

Tabel 1.5 Premis-premis Transesterifikasi Pati (Lanjutan)

Bahan Baku	Reaktan	Pelarut	Massa Bahan Baku	Waktu Reaksi	Kondisi reaksi	Katalis	Parameter Penelitian	Metode Analisa	Hasil	Referensi
Pati sagu	Limbah minyak kelapa sawit	<i>Supercritical</i> CO ₂	2,5 g dry basis	1,5 jam	transesterifikasi pada 120 °C, 15-21 MPa	K ₂ CO ₃	<i>Ester Content</i> , ikatan kimia, morfologi, kristalinitas, hidrofobitas, melting point, suhu kristalisasi	titrasi, HNMR, FTIR, SEM, difraksi X-Ray, water contact angle measurement, TGA, DSC	Pati ester berhasil terbentuk, Ester Content tertinggi didapat pada 15 MPa dengan 0,1 mol/mol AGU K ₂ CO ₃ , granula pati hasil modifikasi cenderung bergabung, pati ester memiliki hidrofobitas lebih tinggi dan meningkat seiring peningkatan EC, melting point dan suhu kristalisasi menurun pada pati ester, pati ester memiliki stabilitas termal lebih tinggi	Muljana, Henky dkk, 2016

Tabel 1.5 Premis-premis Transesterifikasi Pati (Lanjutan)

Bahan Baku	Reaktan	Pelarut	Massa Bahan Baku	Waktu Reaksi	Kondisi Reaksi	Katalis	Parameter Penelitian	Metode Analisa	Hasil	Referensi
Pati singkong (suspensi)	asetat anhidrat, butirat anhidrat, propionat anhidrat	air	40% (w/w water)	30, 40, 60 menit	transesterifikasi pada suhu ruang	NaOH	kekuatan mekanik, absorpsivitas air, kelarutan di air, DS	Alat uji mekanik yang umum (LLOYD, LRX Plus), sample dikondisikan pada 27 °C dengan 65% RH selama 24 jam (metode Vimolvan dkk, 2001), sample direndam di 800 ml air sambil diaduk pada ketinggian 600 ml (Aicello water solubility test), titrasi	Pati ester berhasil terbentuk, DS meningkat seiring meningkatnya reaktan, DS yang tinggi menghasilkan tensile strength tinggi dengan elongasi rendah, DS yang tinggi juga akan mengurangi absorpsifitas pati terhadap air	Jerachai mongkol, Sudarat, dkk, 2006

Tabel 1.6 Premis-premis Reaksi *Diels Alder* pada Polimer

Bahan Baku	Reaktan	Pelarut	Massa Bahan Baku	Waktu Reaksi	Kondisi Reaksi	Suhu <i>Diels Alder</i> dan <i>r-Diels Alder</i>	Parameter Penelitian	Metode Analisa	Hasil	Referensi
Pati Jagung	1,1'-(<i>Methylene</i> -di-4,1- <i>phenylene</i>) <i>bismaleimide</i>	DMSO		10 hari	60°C selama 10 hari dan 120°C selama 5 jam	60°C (DA) dan 120°C (rDa)	Komposisi kimia dan viskositas	FTIR dan H-NMR Spektrofotometer	Plastik bersifat <i>thermoreversible</i>	Nossa, dkk, 2015
Minyak Jatropa	1,10-(<i>Methylenedi</i> -4,1- <i>phenylene</i>) <i>bismaleimide</i>	CHCl ₃		24 jam	50°C 300rpm		Suhu dan modulus elastisitas	H-NMR spektrofotometer, FTIR, DSC termogram, DMTA	Terbentuk <i>thermoreversible network</i> . semua sampel mempunyai <i>self healing properties</i> . sampel yang mengandung rantai tak jenuh bersifat lebih <i>brittle</i> .	Iqbal, 2018
<i>Ethylene/propylene</i> /diene rubbers (EP[D]M)	<i>Aliphatic bismaleimides</i> (BM) disintesa dari 1,12- <i>diaminododecane</i>	TFH	40 gram	30 menit	suhu kamar	50°C-70°C (DA) dan 120 (rDA)	<i>Cross-link density, tensile strength, Young's modulus, dan kelarutan</i>	<i>Mass Spectra</i> , H-NMR, FTIR, <i>Element Analysis</i> , TGA, dan DMTA	EPDM bergugus <i>furane</i> yang terbukti bersifat <i>thermoreversible</i>	Polgar dkk, 2015

Tabel 1.6 Premis-premis Reaksi *Diels Alder* pada Polimer (Lanjutan)

Bahan Baku	Reaktan	Pelarut	Massa Bahan Baku	Waktu Reaksi	Kondisi Reaksi	Suhu <i>Diels Alder</i> dan <i>r-Diels Alder</i>	Parameter Penelitian	Metode Analisa	Hasil	Referensi
2,5-bis(furan-2-Methyl carbamoyl)terephthalic acid	<p>4 jenis <i>bismaleimide</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> • N,N0-(Methylenebis(2-Methyl-4,1-phenylene)) <i>bismaleimid</i>; • N,N0-(Methylenebis(2-ethyl-4,1-phenylene)) <i>bismaleimide</i>; • N,N0-(Methylenebis(2-ethyl,6-Methyl-4,1-phenylene)) <i>bismaleimide</i>; • N,N0-(Methylenebis(2,6-diethyl-4,1-phenylene)) <i>bismaleimide</i> 	<i>tetrahydrofuran</i>	equimolar dengan pelarut	10 jam	60°C	60 °C (DA) dan 150 °C - 160 °C (r-DA)	<i>Degree of polymerization</i> , massa molekular rata-rata (Mn), sifat <i>termal polyimida</i>	H-NMR spektrofotometer, C-NMR spektrofotometer, FTIR, TGA, <i>conductometric titration</i>	Keempat jenis <i>bismaleimide</i> dapat dipakai untuk membuat poliimida bersifat <i>thermosetting</i> dan <i>thermoreversible</i> .	Patel dan Patel, 2013