

# **SINTESA PATI TAPIOKA IKATAN SILANG REVERSIBEL DENGAN REAKSI *DIELS-ALDER***

**CHE-184650 Penelitian**

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

Oleh :

**Jennifer Vania (6141801033)**

**Dicky Renaldy (6141801051)**

Pembimbing :

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

**Ir. Tony Handoko, S.T., M.T., IPM.**



**PROGRAM STUDI SARJANA TEKNIK KIMIA**

**FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI**

**UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN**

**2022**

# **REVERSIBLE CROSSLINKED TAPIOCA STARCH SYNTHESIS BY DIELS-ALDER REACTION**

**CHE-184650 Research Paper**

Compiled to fulfill the final project in order to achieve a bachelor's degree in Chemical  
Engineering

By :

**Jennifer Vania (6141801033)**

**Dicky Renaldy (6141801051)**

Advisor :

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

**Ir. Tony Handoko, S.T., M.T., IPM.**



**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
PARAHYANGAN CATHOLIC UNIVERSITY**

**2022**

## LEMBAR PENGESAHAN

**JUDUL: SINTESA PATI TAPIOKA IKATAN SILANG REVERSIBEL DENGAN  
REAKSI *DIELS-ALDER***

**CATATAN:**

Telah diperiksa dan disetujui,  
Bandung, Februari 2022

Pembimbing 1



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

Pembimbing 2



Ir. Tony Handoko, S.T., M.T., IPM.



JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN

### SURAT PERNYATAAN

Kami yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama 1 : Jennifer Vania

NPM 1 : 6141801033

Nama 2 : Dicky Renaldy

NPM 2 : 6141801051

Dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian yang berjudul:

### SINTESA PATI TAPIOKA IKATAN SILANG REVERSIBEL 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 sesuai dengan peraturan yang berlaku.

Bandung, 15 Februari 2022



Jennifer Vania  
(6141801033)



Dicky Renaldy  
(6141801051)

## LEMBAR REVISI

**JUDUL: SINTESA PATI TAPIOKA IKATAN SILANG REVERSIBEL DENGAN  
REAKSI *DIELS-ALDER***

### CATATAN:

Perlu perapihan dokumen, perapihan gambar-gambar spectra agar mudah dilihat (terlalu berdempetan), perbaikan pembahasan seperti saat sidang :proksimat pati, FTIR, XRD, dll

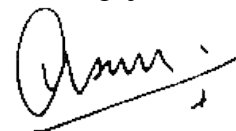
Telah diperiksa dan disetujui,  
Bandung, Februari 2022

Penguji 1



Ratna Frida Susanti,

Penguji 2



Dr. Ir. Asaf K. Sugih

## INTISARI

Penggunaan plastik sebagai bahan pengemas merupakan hal yang banyak dilakukan, khususnya di Indonesia. Plastik merupakan polimer yang mudah ditemukan, kuat, dan tidak memerlukan biaya yang mahal. Namun, plastik konvensional membutuhkan waktu yang sangat lama agar bisa terurai sehingga penggunaan plastik dapat menimbulkan beberapa masalah. Salah satunya adalah pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh menumpuknya sampah plastik. Untuk mengurangi pencemaran akibat plastik yang tertimbun, dilakukan berbagai penelitian untuk mengembangkan plastik yang dapat didaur ulang, yaitu dengan menggunakan biopolimer sebagai bahan bakunya. Biopolimer yang dapat digunakan untuk menghasilkan bioplastik adalah pati tapioka. Namun, penggunaan pati secara alami masih memiliki keterbatasan sehingga perlu dimodifikasi agar menghasilkan produk pati dengan sifat yang lebih baik untuk dijadikan bahan baku pembuatan plastik. Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi secara kimia pada pati tapioka menggunakan reaksi *Diels Alder* dengan tujuan untuk menghasilkan produk yang bersifat *biodegradable* dan *thermoreversible*. Selain itu, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rasio katalis dan temperatur terhadap reaksi transesterifikasi dan untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi dan temperatur terhadap reaksi *Diels Alder*.

Penelitian ini dibagi menjadi dua tahap, yaitu reaksi transesterifikasi pati tapioka dengan *methyl 2-furoate* dan reaksi *crosslinking* dengan mekanisme *Diels Alder* menggunakan *bismaleimide*. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan konsentrasi *methyl 2-furoate* sebesar 2 mol/molAGU dengan variasi rasio katalis (0,3 mol/molAGU, 0,5 mol/molAGU, dan 0,7 mol/molAGU) dan temperatur reaksi (100°C dan 120°C). Reaksi *crosslinking* dilakukan dengan konsentrasi *bismaleimide* sebesar 1 mol/molAGU dengan variasi waktu reaksi (3 jam dan 6 jam) dengan temperatur *annealing* (60°C, 130°C, 150°C dan 170°C). Tahap transesterifikasi bertujuan untuk menghasilkan pati ester yang memiliki gugus furan sehingga dapat direaksikan dengan *bismaleimide* pada reaksi *crosslinking* dengan mekanisme *Diels-Alder*. Produk pati yang dihasilkan akan dilakukan serangkaian analisis yang meliputi analisis *degree of substitution* dengan metode titrasi, analisis gugus pada produk transesterifikasi dan *Diels-Alder* dengan FTIR, analisis morfologi pati dengan SEM, analisis kristalinitas dengan XRD, uji kelarutan produk, analisis stabilitas termal dengan TGA.

Dari hasil penelitian, diperoleh bahwa variasi katalis 0,3 mol/molAGU dengan temperatur reaksi transesterifikasi 120°C menghasilkan nilai DS paling baik sebesar 0,3366. Pati ester dengan DS terbesar kemudian di-*crosslinking*. Hasil pati *crosslinking* menunjukkan bahwa suhu *annealing* sebesar 60°C menghasilkan *network crosslinking* sedangkan suhu *annealing* sebesar 130°C menghasilkan pemutusan ikatan silangnya. Pati *crosslinking* mempunyai sifat kristalinitas serta memiliki stabilitas termal yang lebih baik dibandingkan dengan pati ester.

Kata kunci : pati tapioka, bioplastik, modifikasi pati, *Diels-Alder*, *thermoreversible*

## ABSTRACT

*The use of plastic as a packaging material is something that is widely practiced, especially in Indonesia. Plastic is a polymer that is easy to find, strong, and does not require expensive costs. However, conventional plastics take a very long time to decompose, so the use of plastics can cause some problems. One of them is environmental pollution caused by the accumulation of plastic waste. To reduce the yield of buried plastic, various studies have been carried out to develop recyclable plastics, namely by using biopolymers as raw materials. The biopolymer that can be used to produce bioplastics is tapioca starch. However, the use of natural starch still has limitations so it is necessary to produce starch products with better properties to be used as raw materials for making plastics. In this study, a chemical modification of tapioca starch using the Diels Alder reaction will be carried out with the aim of producing a product that is biodegradable and thermoreversible. In addition, this study aims to determine the effect of catalyst ratio and temperature on the transesterification reaction and to determine the effect of reaction time and temperature on the Diels Alder reaction.*

*This research was divided into two stages, namely the transesterification reaction of tapioca starch with methyl 2-furoate and the cross reaction using the Diels Alder mechanism using bismaleimide. The transesterification reaction was carried out with a concentration of methyl 2-furoate of 2 mol/molAGU with various catalysts (0.3 mol/molAGU, 0.5 mol/molAGU, and 0.7 mol/molAGU) and reaction temperature (100°C and 120°C). The crosslinking reaction was carried out with a bismaleimide concentration of 1 mol/molAGU with variations in reaction time (3 hours and 6 hours) with annealing temperatures (60°C, 130°C, 150°C and 170°C). The transesterification step aims to produce starch esters that have furan groups so that they can be reacted with bismaleimide in a cross-reaction with the Diels-Alder mechanism. The resulting starch product will be analyzed which includes an analysis of the degree of substitution by titration, group analysis on the product of transesterification and Diels-Alder with FTIR, starch morphology analysis by SEM, crystallinity analysis by XRD, product solubility test, thermal analysis by TGA.*

*From the results of this research, it was found that the variation of the catalyst 0.3 mol/molAGU with the transesterification reaction temperature 120°C produced the best DS value of 0.3366. The starch ester with the largest DS was then crosslinked. The results of starch crosslinking showed that the annealing temperature of 60°C resulted in network crosslinking, while the annealing temperature of 130°C resulted in crosslinking. Crosslinking starch has crystallinity properties and has better thermal properties than ester starch.*

*Keywords: tapioca starch, bioplastic, modified starch, Diels-Alder, thermoreversible*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa karena atas berkat, rahmat, dan karunia-Nya, penulis mampu menyelesaikan laporan penelitian yang berjudul “Sintesa Pati Tapioka Ikatan Silang Reversibel Dengan Reaksi Diels Alder” tepat pada waktunya.

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

1. Dr. Henky Muljana, S.T., M.Eng. dan Ir. Tony Handoko, S.T., M.T., IPM. selaku dosen pembimbing yang telah membimbing dan memberikan saran serta masukan dalam penyusunan laporan penelitian ini.
2. Seluruh dosen pengajar Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan yang senantiasa memberikan ilmu kepada penulis.
3. Orang tua dan keluarga yang senantiasa memberikan doa, dukungan, dan semangat kepada penulis selama penyusunan laporan penelitian ini.
4. Rekan-rekan mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan, serta pihak-pihak lain yang turut membantu baik secara langsung maupun tidak langsung yang tidak dapat penulis sebutkan secara satu persatu, sehingga penyusunan laporan penelitian ini dapat penulis selesaikan tepat pada waktunya.

Sebagai penulis menyadari betul 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 banyak terima kasih dan semoga proposal ini dapat bermanfaat bagi berbagai pihak.

Bandung, Januari 2022

Penulis



## DAFTAR ISI

|  |      |
|--|------|
| LEMBAR PENGESAHAN .....                          | i    |
| SURAT PERNYATAAN .....                           | ii   |
| LEMBAR REVISI .....                              | iii  |
| DAFTAR ISI.....                                  | v    |
| DAFTAR GAMBAR.....                               | ix   |
| DAFTAR TABEL .....                               | xi   |
| INTISARI .....                                   | xii  |
| <i>ABSTRACT</i> .....                            | xiii |
| BAB I PENDAHULUAN.....                           | 1    |
| 1.1 Latar Belakang .....                         | 1    |
| 1.2. Tema Sentral Masalah .....                  | 5    |
| 1.3. Identifikasi Masalah .....                  | 5    |
| 1.4. Premis .....                                | 5    |
| 1.5. Hipotesis.....                              | 7    |
| 1.6. Tujuan Penelitian .....                     | 7    |
| 1.7. Manfaat Penelitian .....                    | 8    |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....                    | 9    |
| 2.1. Polimer.....                                | 9    |
| 2.1.1. Plastik Termoset .....                    | 9    |
| 2.1.2. Plastik Termoplastik.....                 | 9    |
| 2.1.3. Bio-based dan Biodegradable Plastic ..... | 10   |
| 2.2 Pati .....                                   | 11   |
| 2.2.1 Karakteristik Fisika Pati .....            | 11   |
| 2.2.1.1 Bentuk dan Ukuran Pati.....              | 11   |
| 2.2.1.2 Granula Pati.....                        | 12   |
| 2.2.1.3 Kristalinitas .....                      | 12   |
| 2.2.1.4 Swelling Power .....                     | 14   |
| 2.2.1.5 Sifat Birefringence.....                 | 14   |
| 2.2.1.6 Gelatinisasi .....                       | 14   |
| 2.2.1.7 Retrogradasi.....                        | 15   |
| 2.2.1.8 <i>Melting</i> .....                     | 15   |
| 2.2.2 Karakteristik Kimia Pati .....             | 16   |
| 2.2.2.1 Amilosa.....                             | 16   |
| 2.2.2.2 Amilopektin.....                         | 17   |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.3. Pati Tapioka .....   | 17        |
| 2.4. Modifikasi Pati .....  | 18        |
| 2.4.1. Modifikasi Pati secara Fisika.....   | 18        |
| 2.4.1.1. Heat-moisture Treatment .....  | 18        |
| 2.4.1.2 Annealing.....  | 18        |
| 2.4.1.3 Pembekuan .....   | 19        |
| 2.4.1.4. Ultra High Pressure Treatment .....  | 19        |
| 2.4.1.5. Perlakuan panas.....   | 19        |
| 2.4.2. Modifikasi Pati secara Kimia.....  | 19        |
| 2.4.2.1. Oksidasi .....   | 20        |
| 2.4.2.2. Esterifikasi.....  | 20        |
| 2.4.2.3. Eterifikasi .....  | 22        |
| 2.4.2.4. Perlakuan Asam .....   | 22        |
| 2.4.2.5. Cross-Linking .....  | 23        |
| 2.5. Reaksi Polimer <i>Diels-Alder</i> .....  | 27        |
| 2.6. State of the Art .....   | 28        |
| <b>BAB III METODE PENELITIAN.....</b>   | <b>30</b> |
| 3.1 Alat.....   | 30        |
| 3.1.2 Peralatan Utama .....   | 30        |
| 3.2 Bahan.....  | 31        |
| 3.2.1 Bahan Percobaan Utama.....  | 31        |
| 3.2.2 Bahan Percobaan Analisis.....   | 31        |
| 3.3 Prosedur Percobaan.....   | 32        |
| 3.3.1 Transesterifikasi Pati Tapioka dengan Furan <i>Based Ether (Methyl-2-Furoate)</i> ..... | 32        |
| 3.3.2 Reaksi Crosslinking Diels-Alder dengan Bismaleimide .....                               | 33        |
| 3.4 Rancangan Percobaan.....  | 34        |
| 3.5 Metode Analisis.....  | 35        |
| 3.5.1 Analisis Bahan Baku .....   | 36        |
| 3.5.1.1 Analisis Kadar Air .....  | 36        |
| 3.5.1.2 Analisis Kadar Pati .....   | 36        |
| 3.5.2 Analisis Produk .....   | 36        |
| 3.5.2.1 Analisis <i>Degree Of Substitution (DS)</i> Pati Ester dengan Cara Titrasi.....       | 36        |
| 3.5.2.2 Analisis Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) .....                         | 36        |
| 3.5.2.3 Analisis Scanning Electron Microscope (SEM) .....                                     | 37        |
| 3.5.2.4 Analisis <i>X-ray Diffractions (XRD)</i> .....  | 37        |

|   |    |
|---|----|
| 3.5.2.5 Analisis Thermal Gravimetri Analysis (TGA) .....                                  | 37 |
| 3.5.2.6 Uji Kelarutan .....   | 37 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....  | 39 |
| 4.1 Karakterisasi Pati Tapioka .....  | 39 |
| 4.2 Reaksi Transesterifikasi .....  | 40 |
| 4.2.1 Analisis Degree of Substitution (DS) .....  | 40 |
| 4.2.1.1 Pengaruh Rasio Katalis Terhadap Nilai DS .....                                    | 41 |
| 4.2.1.2 Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Nilai DS .....                                | 43 |
| 4.2.2 Analisis FTIR .....   | 44 |
| 4.2.3 Analisis XRD .....  | 48 |
| 4.2.4 Analisis SEM.....   | 51 |
| 4.2.5 Analisis TGA.....   | 52 |
| 4.3 Reaksi Crosslinking.....  | 54 |
| 4.3.1 Uji Kelarutan .....   | 55 |
| 4.3.1.1 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Kelarutan .....                                    | 56 |
| 4.3.1.2 Pengaruh Temperatur <i>Annealing</i> Terhadap Kelarutan .....                     | 56 |
| 4.3.1.3 Estimasi Derajat <i>Crosslinking</i> .....  | 58 |
| 4.3.2 Analisis FTIR .....   | 59 |
| 4.3.3 Analisis XRD .....  | 63 |
| 4.3.4 Analisis TGA.....   | 66 |
| 4.3.5 Analisis SEM.....   | 67 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....   | 70 |
| 5.1 Kesimpulan .....  | 70 |
| 5.2 Saran .....   | 70 |
| DAFTAR PUSTAKA .....  | 71 |
| LAMPIRAN A PROSEDUR ANALISIS .....  | 78 |
| A.1 Analisis Bahan Baku .....   | 78 |
| A.1.1 Analisis Kadar Air .....  | 78 |
| A.2 Analisis Produk.....  | 79 |
| A.2.1 Analisis <i>Degree of Substitution</i> Hasil Transesterifikasi dengan Titrasi ..... | 79 |
| A.2.2 Analisis Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) .....                       | 80 |
| A.2.3 Analisis Scanning Electron Microscope (SEM).....                                    | 80 |
| A.2.4 Analisis <i>X-ray Diffractions</i> (XRD).....                                       | 81 |
| A.2.5 Uji Kelarutan.....  | 81 |
| A.2.6 Analisis Thermal Gravimetri Analysis (TGA).....                                     | 82 |

|  |     |
|--|-----|
| LAMPIRAN B MATERIAL SAFETY DATA SHEET .....  | 83  |
| B.1 Dimetil Sulfoksida (DMSO) .....  | 83  |
| B.2 Kalium Karbonat ( $K_2CO_3$ ).....   | 85  |
| B.3 Bismaleimide (1,1'-(Methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide ( $C_{21}H_{14}N_2O_4$ )..... | 86  |
| B.4 Kloroform ( $CHCl_3$ ).....  | 88  |
| B.5 Natrium Hidroksida (NaOH).....   | 89  |
| B.6 Asam Klorida (HCl) .....   | 90  |
| B.7 Asam Oksalat Dihidrat ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) .....                                  | 92  |
| B.8 Indikator <i>Fenolftalein</i> (PP) .....   | 93  |
| B.9 Metanol ( $CH_3OH$ ) .....   | 95  |
| B.10 Methyl-2-Furoate ( $C_6H_6O_3$ ) .....  | 96  |
| LAMPIRAN C HASIL ANTARA.....   | 99  |
| C.1 Hasil Analisis Proksimat.....  | 99  |
| C.2 Hasil Analisis Uji DS .....  | 99  |
| C.3 Hasil Analisis Uji Kelarutan.....  | 100 |
| C.4 Hasil Perhitungan Rasio FTIR Pati Ester.....   | 101 |
| C.5 Hasil Perhitungan Rasio FTIR Pati <i>Crosslinking</i> .....                              | 102 |
| LAMPIRAN D CONTOH PERHITUNGAN .....  | 103 |
| D.1 Perhitungan Degree of Substitution (DS) .....  | 103 |
| D.2 Perhitungan Uji Kelarutan .....  | 105 |
| D.3 Perhitungan Derajat Kristalinitas (XRD).....   | 105 |
| D.4 Perhitungan Rasio Absorbansi pada Analisa FTIR .....                                     | 106 |
| D.4.1 Pati Ester .....   | 106 |
| D.4.2 Pati <i>Crosslinking</i> .....   | 106 |
| D.5 Perhitungan Estimasi Nilai Derajat <i>Crosslinking</i> .....                             | 107 |

## DAFTAR GAMBAR

|   |    |
|---|----|
| <b>Gambar 1.1</b> Produksi Plastik di Seluruh Dunia dari 1950-2020 (Statista, 2021) .....   | 1  |
| <b>Gambar 1.2</b> Produksi Minyak Bumi di Indonesia dari 2015-2019 (Kementerian ESDM, 2020)....   | 2  |
| <b>Gambar 2.1</b> Struktur polimer.....   | 9  |
| <b>Gambar 2.2</b> Kategori bioplastik berdasarkan bahan baku dan sifatnya .....   | 10 |
| <b>Gambar 2.3</b> Struktur Kristalin dan Amorfus pada Granula Pati .....  | 12 |
| <b>Gambar 2.4</b> (a) Maltese Cross yang diamati dibawah sinar polarisasi. (b) Granula polihedral. (c) Blocklets dalam cincin semi-kristalin (hitam) dan amorf (abu-abu). (d) Kristalin dan Amorf lamella dibentuk dari double-helix (silinder) dan amilopektin (garis hitam) dan amilosa (garis merah). (e) 3 double-helix amilopektin dengan polimorfik kristal tipe A dan B. (f) Unit glukosa berdasarkan double helix ..... | 13 |
| <b>Gambar 2.5</b> Struktur Amilosa .....  | 16 |
| <b>Gambar 2.6</b> Struktur Amilopektin .....  | 17 |
| <b>Gambar 2.7</b> Reaksi oksidasi pati menghasilkan oxidized starch .....   | 20 |
| <b>Gambar 2.8</b> Reaksi esterifikasi pati dengan acetic anhydride .....  | 21 |
| <b>Gambar 2.9</b> Struktur methyl 2-furoate .....   | 21 |
| <b>Gambar 2.10</b> Reaksi katalis basa dengan pati .....  | 21 |
| <b>Gambar 2.11</b> Mekanisme transesterifikasi pati .....   | 22 |
| <b>Gambar 2.12</b> Reaksi eterifikasi pati dengan propylene oxide .....   | 22 |
| <b>Gambar 2.13</b> Reaksi hidrolisis pati dengan asam .....   | 23 |
| <b>Gambar 2.14</b> Reaksi Diels-Alder antara etilen dengan 1,3-butadiena menghasilkan sikloheksana .....  | 24 |
| <b>Gambar 2.15</b> Beberapa contoh dienofil .....   | 25 |
| <b>Gambar 2.16</b> Bentuk s-cis dan s-trans senyawa diena .....   | 25 |
| <b>Gambar 2.17</b> Reaksi Diels-Alder antara furan dan maleimide .....  | 26 |
| <b>Gambar 2.18</b> Reaksi Diels-Alder antara siklopentadiena-siklopentadiena .....  | 27 |
| <b>Gambar 2.19</b> Reaksi Diels-Alder antara anthracene dengan maleimide .....  | 27 |
| <b>Gambar 2.20</b> Reaksi Diels-Alder antara fulvenes dengan maleimide .....  | 27 |
| <b>Gambar 2.21</b> Mekanisme Reaksi Modifikasi Pati penelitian Nossa, dkk.....  | 29 |
| <b>Gambar 3.1</b> Prosedur Reaksi Transesterifikasi.....  | 33 |
| <b>Gambar 3.2</b> Prosedur Reaksi Crosslinking .....  | 34 |
| <b>Gambar 4. 1</b> Pengaruh rasio katalis terhadap nilai DS.....  | 42 |
| <b>Gambar 4. 2</b> Hidrolisis ester dengan KOH dan metanol (Khurana dkk, 2003).....   | 43 |
| <b>Gambar 4. 3</b> Pengaruh temperatur reaksi terhadap nilai DS .....   | 43 |
| <b>Gambar 4. 4</b> Hasil analisis FTIR pati tapioka dan MF03120.....  | 46 |
| <b>Gambar 4. 5</b> Perbandingan analisis FTIR antara MF03120 dengan MF07100.....  | 47 |
| <b>Gambar 4. 6</b> Hasil analisis XRD (a) pati tapioka dan pati ester; (b) pati tapioka; (c) pati ester ....  | 50 |
| <b>Gambar 4. 7</b> Hasil analisis SEM dengan perbesaran (a) pati tapioka 400×; (b) pati tapioka 5000×; (c) pati ester 400×; (d) pati ester 5000×.....   | 52 |
| <b>Gambar 4. 8</b> Hasil analisis TGA pati ester.....   | 53 |
| <b>Gambar 4. 9</b> Perbandingan hasil uji kelarutan (a) dan (b) pati ester; (c) pati CL06060 .....  | 55 |
| <b>Gambar 4. 10</b> Pengaruh waktu reaksi terhadap kelarutan pati crosslinking .....  | 56 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Gambar 4. 11</b> Homopolimerisasi dari bismaleimide (Fischer, 2016) .....   | 58 |
| <b>Gambar 4. 12</b> Reaksi antara pati furan dengan bismaleimide .....   | 59 |
| <b>Gambar 4. 13</b> Hasil analisis FTIR antara pati ester dan pati CL06060.....  | 60 |
| <b>Gambar 4. 14</b> Hasil analisis FTIR (a) sebelum annealing; (b) CL06060; (c) CL06130; (d)<br>CL06150.....                                   | 61 |
| <b>Gambar 4. 15</b> Hasil analisis XRD pati crosslinking (a) sebelum annealing; (b) CL06060; (c)<br>CL06150.....                               | 65 |
| <b>Gambar 4. 16</b> Perbandingan hasil analisis XRD pati crosslinking dengan pati ester .....  | 65 |
| <b>Gambar 4. 17</b> Hasil analisis TGA pati crosslinking dan pati ester.....   | 66 |
| <b>Gambar 4. 18</b> Reaksi ikatan silang antara furan dan maleimide (Briou dkk., 2021).....  | 67 |
| <b>Gambar 4. 19</b> Hasil analisis SEM (a) pati tapioka ×5000; (b) pati ester ×5000 ; (c) pati CL06060<br>×5000 ; (d) pati CL06150 ×5000 ..... | 68 |
| <b>Gambar A. 1</b> Prosedur Analisis Kadar Air Pati.....   | 78 |
| <b>Gambar A. 2</b> Prosedur Analisis DS dengan Cara Titration.....   | 79 |
| <b>Gambar A. 3</b> Prosedur Analisis FTIR .....  | 80 |
| <b>Gambar A. 4</b> Prosedur Analisis SEM.....  | 80 |
| <b>Gambar A. 5</b> Prosedur Analisis XRD .....   | 81 |
| <b>Gambar A. 6</b> Prosedur Uji Kelarutan .....  | 81 |
| <b>Gambar A. 7</b> Prosedur Analisis TGA.....  | 82 |

## DAFTAR TABEL

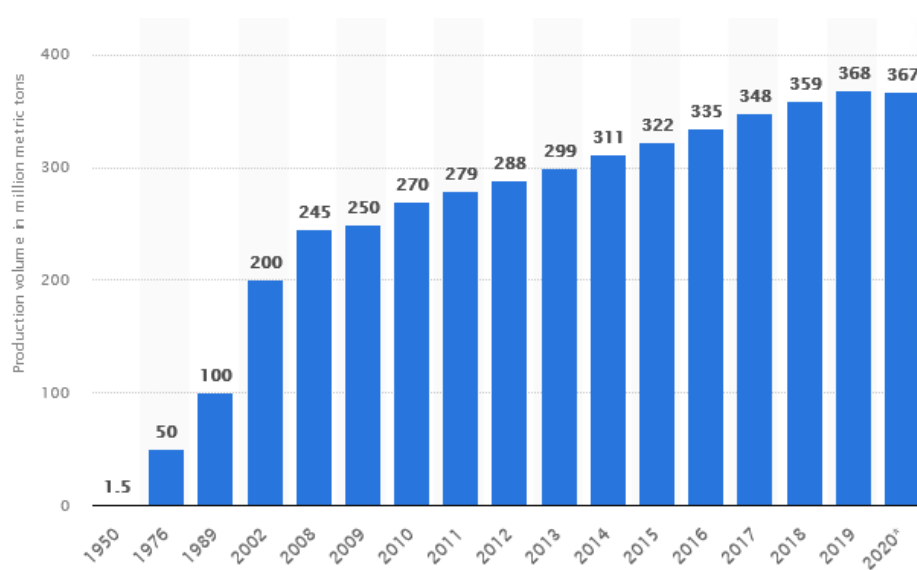
|   |    |
|---|----|
| <b>Tabel 1. 1</b> Produksi Tanaman Singkong di Indonesia .....          | 3  |
| <b>Tabel 2.1</b> Bentuk dan Ukuran Granular Pati.....                   | 11 |
| <b>Tabel 2.2</b> Persen Kristalinitas dari Berbagai Pati .....          | 13 |
| <b>Tabel 2.3</b> Temperatur Gelatinisasi Berbagai Sumber Pati.....      | 14 |
| <b>Tabel 2.4</b> Rasio Amilosa-Amilopektin dari Berbagai Pati .....     | 16 |
| <b>Tabel 3.1</b> Rancangan Penelitian Tahap Transesterifikasi.....      | 35 |
| <b>Tabel 3.2</b> Rancangan Penelitian Tahap Crosslinking .....          | 35 |
| <b>Tabel 3. 4</b> Rencana Kerja Penelitian.....                         | 38 |
| <b>Tabel 4. 1</b> Hasil Analisis Proksimat Pati Tapioka.....            | 39 |
| <b>Tabel 4. 2</b> Hasil analisis DS pati ester .....                    | 41 |
| <b>Tabel 4. 3</b> Gugus fungsi utama dalam pati tapioka.....            | 45 |
| <b>Tabel 4. 4</b> Hasil analisis FTIR pati tapioka dan pati ester ..... | 48 |
| <b>Tabel 4. 5</b> Persentase Kristalinitas .....                        | 51 |
| <b>Tabel 4. 6</b> Kode percobaan reaksi crosslinking .....              | 54 |
| <b>Tabel 4. 7</b> Estimasi Derajat Crosslinking .....                   | 58 |
| <b>Tabel 4. 8</b> Hasil analisis FTIR pati crosslinking.....            | 62 |
| <b>Tabel 4. 9</b> Persentase Kristalinitas pati crosslinking .....      | 64 |

## BAB I

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

Material polimer yang digunakan oleh sebagian besar masyarakat dunia salah satunya adalah polimer plastik. Plastik merupakan bahan yang sering digunakan karena sifatnya yang ringan, relatif kuat, serta memiliki harga yang sangat terjangkau. Penggunaan plastik dari tahun ke tahun mengalami peningkatan yang sangat signifikan, sehingga pihak produsen akan berbondong-bondong memproduksi plastik dalam jumlah yang banyak agar memenuhi kebutuhan konsumen. Berdasarkan data yang dikemukakan oleh Statista, jumlah produksi plastik secara global sejak tahun 1950 hingga tahun 2020 cenderung selalu mengalami peningkatan dan pada tahun 2020 produksi plastik mencapai 367 juta metrik ton.



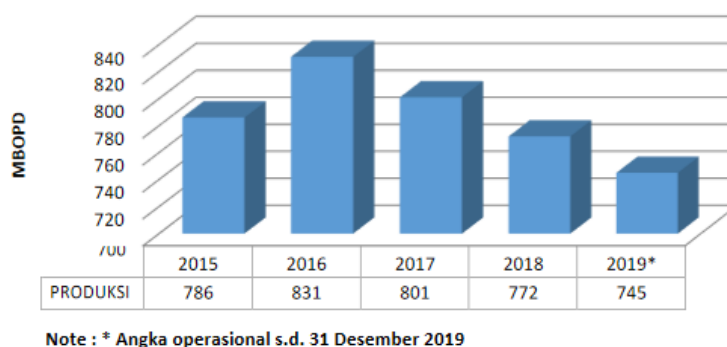
**Gambar 1.1** Produksi Plastik di Seluruh Dunia dari 1950-2020 (Statista, 2021)

Dapat dilihat dari **Gambar 1.1** data produksi plastik setiap tahunnya selalu meningkat dan produksi plastik yang semakin tinggi disebabkan akibat tingginya konsumen penggunaan plastik. Indonesia merupakan salah satu negara dengan jumlah penggunaan plastik yang cukup tinggi. Oleh karena itu plastik yang telah digunakan akan menjadi sampah. Sampah plastik yang semakin menumpuk dapat menjadi limbah yang mencemari lingkungan.



Data yang dikemukakan oleh Data Asosiasi Industri Plastik Indonesia (INAPLAS) dan Badan Pusat Statistik (BPS) mengungkapkan bahwa sampah plastik di Indonesia mencapai 64 juta ton per tahun (Portal Informasi Indonesia, 2019). Sebanyak 3,2 juta ton sampah plastik dibuang ke laut dan sampah plastik berupa kantong plastik terbuang sebanyak 10 miliar lembar per tahun atau sebanyak 85000 ton kantong plastik. Berdasarkan data yang diperoleh dari Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) (2016) dikatakan bahwa Indonesia menjadi negara terbesar ke-2 di dunia yang membuang sampah plastik ke laut. Hal ini membuktikan bahwa Indonesia belum memiliki kemampuan yang baik untuk mengolah limbah plastik.

Plastik memiliki bahan dasar berupa minyak mentah atau *crude oil* yang telah mengalami proses lebih lanjut sehingga menjadi produk petrokimia (Sulistiyono, 2016). *Crude oil* yang digunakan sebagai bahan dasar pembuatan plastik konvensional memiliki sifat yang tidak dapat diperbaharui dan seiring berjalannya waktu jumlah pasokan minyak bumi semakin lama akan semakin menipis (Kholiq, 2012). Menurut Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (2012) dikatakan bahwa plastik *non-biodegradable* membutuhkan waktu sekitar 400 hingga 500 tahun untuk mengalami proses penguraian. Apabila plastik *non-biodegradable* ini menumpuk menjadi limbah maka akan menimbulkan dampak yang negatif bagi lingkungan terutama kualitas air dan tanah yang akan semakin menurun (Yustiani dkk, 2018).



**Gambar 1.2** Produksi Minyak Bumi di Indonesia dari 2015-2019 (Kementerian ESDM, 2020)

Berdasarkan **Gambar 1.2** diketahui bahwa produksi minyak bumi di Indonesia mengalami penurunan dari tahun 2016 hingga 2019. Seiring berjalannya waktu, produk minyak bumi semakin sedikit sedangkan produksi plastik semakin bertambah. Jika produksi

plastik terus meningkat maka di masa yang akan datang cadangan minyak bumi akan semakin menipis.

Berdasarkan masalah yang telah dijabarkan diatas banyak upaya yang dapat dilakukan untuk mengatasi masalah tersebut, salah satunya adalah mengganti plastik *non-biodegradable* menjadi plastik *biodegradable*. Plastik *biodegradable* memiliki keunggulan yaitu berasal dari bahan alam nabati dan juga dapat terurai secara cepat oleh mikroorganisme. Plastik *biodegradable* ini berasal dari biopolimer dimana biopolimer ini tersedia sangat luas dan melimpah di alam. Biopolimer memiliki sifat dapat diperbaharui dan ramah terhadap lingkungan (Kamsiati,dkk., 2017).

Salah satu jenis biopolimer sebagai bahan pembuatan bioplastik adalah pati. Pati berasal dari berbagai macam jenis tumbuhan, contohnya adalah singkong dan juga disebut sebagai pati tapioka (Azizah, 2013). Pemilihan pati tapioka ini adalah karena dinilai memiliki jumlah yang sangat melimpah di Indonesia. **Tabel 1.1** menunjukkan data yang dikemukakan oleh Kementerian Pertanian Republik Indonesia mengenai produksi tanaman singkong di Indonesia. Dapat dilihat bahwa produksi tanaman singkong semakin bertambah dari tahun 2015 hingga 2019.

**Tabel 1. 1** Produksi Tanaman Singkong di Indonesia (Kementerian Pertanian Republik Indonesia)

| Tahun | Produksi (ton) |
|-------|----------------|
| 2014  | 23.436.384     |
| 2015  | 21.801.415     |
| 2016  | 20.255.867     |
| 2017  | 27.623.800     |
| 2018  | 28.187.400     |
| 2019  | 28.762.400     |

Satu pohon singkong mampu menghasilkan 10-15 kg singkong per tanamannya (Alif dkk, 2018) dan 1 kg singkong dapat menghasilkan sebanyak 0,49 kg pati tapioka (Yanti dkk., 2017). Selain karena jumlahnya yang melimpah di Indonesia, pati tapioka memiliki harga

yang relatif murah jika dibandingkan dengan harga pati sagu dan pati tapioka merupakan bahan nabati yang mampu terurai secara alami di lingkungan (Anonim, 2006). Pati tapioka sebagian besar digunakan dalam bidang pangan dan juga dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan plastik *biodegradable* (Kamsiati dkk, 2017).

Pati merupakan suatu polimer polisakarida yang tersusun atas tiga gugus hidroksil per monomernya. Pati yang alami memiliki sifat tidak tahan terhadap panas, tidak tahan terhadap proses pengadukan sehingga mudah pecah dan juga tidak tahan dalam suasana asam (Koswara, 2009). Sebagai bahan utama pembuatan plastik, pati harus dimodifikasi untuk mengubah sifat alami pati. Salah satu modifikasi secara kimia adalah metode *cross-linking*. Modifikasi *cross-linking* akan menghambat pembengkakan granula, memberikan peningkatan stabilitas terhadap asam, perlakuan panas, sifat mekanik pati, serta mengurangi penyerapan air (Ayoub, 2009).

Penggunaan modifikasi secara *cross-linking* merupakan jenis modifikasi dengan menambahkan agen *cross-linking* untuk membentuk ikatan-ikatan baru antar molekul yang terdapat pada pati atau membentuk ikatan antara molekul pati satu dengan molekul pati yang lain (Koswara, 2009). Agen *cross-linking* ini akan menghasilkan sifat plastik yang tidak dapat di daur ulang sehingga dilakukan modifikasi ikatan silang dengan menambahkan reaksi *Diels-Alder* dengan tujuan untuk mengubah plastik menjadi sifat *thermoreversible* dan plastik yang dihasilkan menjadi bisa didaur ulang (Nossa dkk, 2015).

Plastik dibedakan menjadi dua yaitu plastik termoplastik dan termoset. Karakteristik plastik termoset mempunyai struktur jaringan yang timbul akibat ikatan silang *irreversible* sehingga tidak dapat diubah setelah proses pendinginan. Hal ini menyebabkan termoset memiliki sifat kekuatan mekanik yang tinggi, ketahanan terhadap termal dan pelarut, namun sulit untuk didaur ulang. *Thermoreversible cross-linking* pada polimer memiliki selektivitas yang dapat memutuskan titik-titik penghubung ikatan silang. Hal ini menyebabkan termoset dapat melebur kembali ketika dipanaskan dan memungkinkan pembentukan ulang dan daur ulang. Polimer plastik akan memiliki sifat termoset pada temperatur rendah dan sifat termoplastik pada temperatur tinggi (Makarudze, 2020; Halteren, 2012).

Pada penelitian ini akan diteliti produk plastik yang bersifat *thermoreversible* berbahan dasar dari pati tapioka yang terbagi kedalam 2 tahap. Tahap pertama adalah reaksi transesterifikasi yang dilakukan untuk menggantikan gugus OH yang terkandung pada pati

dengan gugus furan yang berasal dari senyawa *methyl-2-furoate*. Tahap kedua adalah reaksi antara pati ester dengan *bismaleimide* yang dilakukan untuk menghasilkan ikatan *crosslinking* sehingga sifat mekanik pati akan meningkat, dimana reaksi tersebut merupakan reaksi *Diels Alder* dan reaksi retro *Diels Alder* dapat menghasilkan sifat *thermoreversible*. Pada penelitian ini dilakukan beberapa variasi antara lain variasi rasio katalis dan temperatur reaksi pada reaksi transesterifikasi, ada pula variasi waktu reaksi *crosslinking* dan temperatur *annealing* pada reaksi *Diels Alder*.

## 1.2. Tema Sentral Masalah

Semakin tinggi jumlah plastik berbahan dasar minyak bumi yang digunakan oleh konsumen menyebabkan limbah plastik akan semakin menumpuk dan dapat menyebabkan pencemaran tanah dan air. Pati sebagai bahan baku pembuatan plastik masih memiliki kelemahan sehingga perlu dilakukan modifikasi dengan *crosslinking* dengan reaksi *Diels Alder*. Perlu dilakukan penelitian untuk menghasilkan pati yang bersifat *thermoreversible* sekaligus *biodegradable* dan juga memenuhi kualitas yang dibutuhkan sebagai bahan baku untuk membuat plastik.

## 1.3. Identifikasi Masalah

Ada beberapa identifikasi masalah dalam penelitian yang akan dilakukan, yaitu :

1. Apakah modifikasi ikatan silang dengan mereaksikan reaksi *Diels Alder* merupakan cara yang efektif dalam meningkatkan sifat mekanik pada pati?
2. Bagaimana pengaruh variasi rasio katalis dan temperatur reaksi terhadap derajat substitusi pati pada saat tahap reaksi transesterifikasi?
3. Bagaimana pengaruh variasi waktu reaksi *crosslinking* dan temperatur *annealing* terhadap derajat *crosslinking* pada saat tahap reaksi *Diels Alder*?
4. Apakah pati yang dihasilkan dari *crosslinking* memiliki ikatan yang kuat antar granula patinya?

## 1.4. Premis

| No. | Sumber Jurnal dan Tahun | Bahan Utama | Reagen <i>Cross linking</i> | Suhu        | Waktu Reaksi | Parameter Penelitian  | Metode Analisis | Hasil               |
|-----|-------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|--------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| 1.  | Nossa dkk               | Pati Jagung | 1,1'-(methylene-            | 60 °C (DA), | 10 hari      | Viskositas, komposisi | H-NMR, FTIR     | Berhasil memberikan |

|    |                           |                           |   |                                     |                                   |   |  |   |
|----|---------------------------|---------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|---|--|---|
|    | (2015)                    |                           | di-4,1-phenylene bismaleimide                   | 120 °C (retro-DA)                   |                                   | kimia   |  | sifat <i>thermoreversible</i>                               |
| 2. | Sinatra dan Hasjem (2020) | Pati Sagu                 | bismaleimide                                    | 70 °C (DA), 150 °C (retro-DA)       | 6 jam                             | Temperatur, gugus fungsi, struktur granula, kristalinitas | <i>Solubility test</i> , FTIR, SEM, XRD          | Berhasil menghasilkan pati bersifat <i>thermoreversible</i> |
| 4. | Teramoto dkk (2005)       | difurfurylidene trehalose | 4,4'-bis maleimido diphenylmethane              | 40-70 °C (DA), 140 °C (retro-DA)    | 24-72 jam (DA), 3 jam (retro-DA)  | Berat molekul, temperatur, gugus fungsi                   | FTIR, H-NMR, GPC, TGA, DSC                       | Berhasil memberikan sifat <i>thermoreversible</i>           |
| 5. | Zhang dkk (2009)          | Poli-keton                | 1,1'-(methylenedi-1,4-phenylene) bismaleimide   | 50 °C (DA), 150 °C (retro-DA)       | 24 jam (DA), 5 menit (retro-DA)   | Gugus fungsi, temperatur, gel, sifat termal               | H-NMR, FTIR, <i>Solubility test</i> , DSC        | Berhasil memberikan sifat <i>thermoreversible</i>           |
| 6. | Patel dan Patel (2013)    | Poly-imides               | 4,4'-diaminodiphenyl methane bismaleimide       | 60 °C (DA), 160 °C (retro-DA)       | 10 jam (DA), 4 jam (retro-DA)     | Temperatur, perilaku termal, unsur                        | FTIR, H-NMR, C-NMR, Thermo Finnigan Flash 1101EA | Berhasil menggabungkan sifat termoplastik dan termosetting  |
| 7. | Farhat dkk (2019)         | Xylan                     | 1,1'-(hexane-1,6-diyl)bis(1H-pyrrole-2,5-dione) | 60 °C (DA), above 100 °C (retro-DA) | 48 jam (DA), 4 jam (retro-DA)     | %Gugus hidroksil, jumlah cincin furan, Temperatur         | H-NMR, SEC, Rheologi, Degradasi Hidrolitik       | Berhasil memberikan sifat <i>thermoreversible</i>           |
| 8. | Sridhar dkk (2020)        | Poliuret an               | Furanethane                                     | 60 °C (DA), 150 °C (retro-DA)       | 48 jam (DA)                       | Temperatur Konsentras, Viskositas                         | H-NMR  | Berhasil memberikan sifat <i>thermoreversible</i>           |
| 9. | Canary dan Stevens (1992) | Poli-stirena              | N-chloromethyl maleimide                        | 25-30 °C (DA), 150 °C (retro-DA)    | 24 jam (DA), 2,5 menit (retro-DA) | Gugus fungsi, <i>solubility gel</i>                       | FTIR, <i>solubility test</i>                     | Berhasil memberikan sifat <i>thermoreversible</i>           |

### 1.5. Hipotesis

Berdasarkan berbagai sumber pustaka dan studi literatur yang telah dilakukan maka dapat dibuat hipotesis penelitian sebagai berikut :

1. Modifikasi pati dengan ikatan silang metode reaksi *Diels-Alder* dapat meningkatkan sifat mekanik dari pati.
2. Temperatur reaksi transesterifikasi yang tinggi akan menghasilkan *degree of substitution* yang tinggi dan jumlah katalis yang diberikan dalam jumlah besar maka akan membentuk *degree of substitution* yang tinggi.
3. Semakin lama waktu reaksi *crosslinking* akan menghasilkan ikatan *crosslinking* yang semakin banyak dan temperatur *annealing* yang semakin tinggi akan menghasilkan kelarutan yang semakin tinggi.
4. Sifat *thermoreversible* pada pati dapat terbentuk karena adanya reaksi retro *Diels-Alder* yang mengakibatkan pemutusan ikatan *cross-linking*.

### 1.6. Tujuan Penelitian

Tujuan pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Membuat plastik yang memiliki sifat *thermoreversible* dan juga mampu didaur ulang.
2. Membuktikan bahwa reaksi *cross-linking* dengan metode *Diels-Alder* dapat mengubah sifat pati menjadi lebih kuat dan reaksi retro *Diels-Alder* dapat membuat pati *crosslinking* bersifat *thermoreversible*.
3. Mengetahui pengaruh variasi rasio katalis dan temperatur reaksi terhadap derajat substitusi pada reaksi transesterifikasi.
4. Mengetahui pengaruh variasi waktu reaksi dan temperatur *annealing* terhadap derajat *crosslinking* pada saat tahap reaksi *Diels Alder*.
5. Mengetahui bahwa produk pati *crosslinking* memiliki ikatan yang kuat antar granula patinya.

### 1.7. Manfaat Penelitian

Manfaat pada penelitian ini terbagi ke dalam beberapa poin sebagai berikut :

1. Bagi Masyarakat

Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat memberi informasi kepada masyarakat terkait pemanfaatan pati yang dapat dijadikan plastik. Plastik yang dihasilkan bersifat ramah lingkungan dan dapat didaur ulang sehingga masyarakat tidak lagi menggunakan plastik yang tidak dapat didaur ulang.

2. Bagi Industri

Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat mengurangi pemakaian minyak bumi sebagai bahan baku pembuatan plastik. Industri plastik diharapkan mulai menggunakan bahan baku alami seperti pati dalam pembuatan plastik sehingga mengurangi limbah plastik konvensional yang dapat mencemari lingkungan.

3. Bagi Lingkungan

Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat mengatasi masalah penimbunan limbah plastik yang tidak dapat terurai. Dengan adanya bioplastik, sampah plastik tidak akan tertimbun sehingga kelestarian dan keindahan lingkungan dapat tetap terjaga.

4. Bagi Peneliti

Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat memberikan informasi terhadap peneliti terkait proses pembuatan plastik *thermoreversible* dari pati tapioka.