REVIEW PEMBUATAN ASAM POLILAKTAT (PLA) DARI GLISEROL SEBAGAI HASIL SAMPING INDUSTRI BIODIESEL

Endang Warsiki dan Obie Farobie*

Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi, LPPM - Institut Pertanian Bogor*

ABSTRAK

Kesadaran penduduk dunia terhadap pelestarian lingkungan hidup semakin meningkat seiring dengan meningkatnya masalah lingkungan seperti sampah plastik. Beberapa hasil riset menjanjikan akan biodegradable plastik telah menjadi primadona sebagai pengganti plastik konvensional. Data Badan Pusat Statistik (BPS) menunjukkan bahwa produksi plastik biodegradabel diproyeksikan akan mencapai 1.2 juta ton atau menjadi 1/10 dari total produksi bahan plastik pada tahun 2010.

Polimer *biodegradable* yang telah diproduksi berasal dari jenis poliester alifatik dan aromatik. Poliester *biodegradable* yang telah diproduksi secara komersial adalah polihidroksialkanoat (PHA), poli (ε-kaprolakton) (PCL), poliasamlaktat (PLA), polihidroksi butirat (PHB), polihidroksi heksanoat (PHH), polihidroksi valerat (PHV) dan polibutilensuksinat (PBS) dari jenis poliester alifatik, serta alifatik-aromatik kopoliester (AAC) dan polietilena tereftalat termodifikasi (PET) (Nolan 2002). Poliasamlaktat menjadi kandidat yang menjanjikan sebagai bahan alam terbarui (*renewable resources*) untuk pembuatan plastik. Pengunaan PLA sebagai bahan pembuat plastik tentu saja akan mengurangi masalah yang diakibatkan oleh sampah plastik berbahan petrolium.

PLA diperoleh dari polimerisasi asam laktat, sedangkan asam laktat dapat diproduksi dari proses enzimatis atau kimiawi berbahan baku pati. Bahan lain yang berpotensi adalah gliserol. Dalam 5 tahun terakhir ini terdapat peningkatan jumlah yang cukup dramatis akan produksi biodiesel dan gliserol sebagai akibat usaha penggantian bahan bakar fosil menjadi bahan bakar bio. Akibatnya, harga gliserol turun tajam dari US $ 0.5 per lb tahun 2000 menjadi US $ 0.35 per lb.

Pemanfaatan gliserol sebagai bahan baku PLA selain memberikan nilai tambah tinggi juga sebagai upaya pemanfaatan limbah industri biodiesel sekaligus memberikan manfaat sebagai bahan plastik yang ramah lingkungan. Jalur sintesis PLA dari gliserol dilakukan dengan 2 tahap, yaitu: (i) hidrolisis dan oksidasi reduksi gliserol menjadi asam laktat dan (ii) polimerisasi asam laktat menjadi PLA. Diharapkan, PLA berbahan gliserol dapat memberikan solusi mengenai masalah penanganan limbah gliserol yang diperoleh dari pembuatan biodiesel. Makalah ini akan membahas tentang perkembangan PLA dalam 10 tahun terakhir sekaligus mendisain proses untuk produksi PLA berbahan gliserol.

Kata kunci: PLA,asam laktat, gliserol, biodiesel, polimerisasi

PENDAHULUAN

Kesadaran penduduk dunia terhadap pelestarian lingkungan hidup semakin meningkat seiring dengan meningktnya masalah lingkungan yang timbul akibat kegiatan manusia sehari-hari. Salah satu indikator tersebut adalah meningkatnya jumlah produksi plastik biodegradabel dari tahun ke tahun. Data Badan Pusat Statistik (BPS) yang dikutip oleh Pranamuda (2001) menunjukkan bahwa produksi *plastik biodegradable* diproyeksikan akan mencapai 1.200.000 ton atau menjadi 1/10 dari total produksi bahan plastik pada tahun 2010. Jumlah ini meningkat 1000 kali dari produksi *plastik biodegradable* pada tahun 1999, yaitu sebesar 2.500 ton atau 1/10000 kali dari produksi bahan plastik.

Polimer *biodegradable* yang telah diproduksi berasal dari jenis poliester alifatik dan aromatik. Poliester *biodegradable* yang telah diproduksi secara komersial adalah polihidroksialkanoat (PHA), poli (ε-kaprolakton) (PCL), poliasamlaktat (PLA), polihidroksi butirat (PHB), polihidroksi heksanoat (PHH), polihidroksi valerat (PHV), dan polibutilensuksinat (PBS) dari jenis poliester alifatik serta alifatik-aromatik copoliester (AAC) dan polietilena tereftalat termodifikasi (PET) (Nolan, 2002). Poliasamlaktat menjadi kandidat yang menjanjikan sebagai bahan alam terbarui (*renewable resources*) untuk pembuatan plastik. Sampai saat ini PLA diproduksi dari bahan alam seperti pati-patian (Gray, 2006). Pengunaan PLA sebagai bahan pembuat plastik tentu saja akan mengurangi masalah yang diakibatkan oleh sampah plastik berbahan baku minyak bumi yang tidak terdegradasi oleh mikroba tanah.

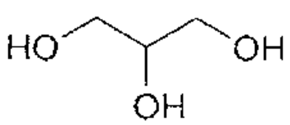
Penggunaan PLA tidak hanya terbatas pada bahan pembuatan plastik *biodegradable*. Namun, PLA dapat pula dikembangkan sebagai bahan penyalut atau pengukung obat (Robani, 2004; Lu dan Chen, 2004), industri medis, dan industri tekstil. Aplikasi PLA sebagai bahan pengganti plastik konvensional masih belum maksimal karena harganya relatif tinggi. Tingginya harga PLA dapat dikarenakan proses pembuatannya yang memakan biaya yang tinggi. Oleh karena itu, penyederhanaan dan pengoptimalan dalam pembuatan PLA perlu diteliti lebih lanjut guna mengurangi biaya pembuatan PLA.

PLA dapat dibuat dengan tiga cara, yaitu polikondensasi langsung dari asam laktat (Hyon *et al.*, 1997; Kaitian *et al.*, 1996), polimerisasi azeotrop (Dutkiewicz *et al.*, 2003; Poikakis *et al.*, 2002), dan polimerisasi pembukaan cincin laktida yang merupakan dimer siklik asam laktat (Yamaguchi dan Tamahiro, 1996; Ohara dan Makoto, 1998; Fridman *et al.*, 1994; Mehta *et al.*, 1998; Hyon *et al.*, 1997). Sejauh ini asam laktat disintesa baik secara kimia maupun enzimatis dengan bahan baku pati atau gula. Pencarian bahan baku berpotensi seperti gliserol sangat perlu dikembangkan. Produksi biodiesel yang terus meningkat seiring dengan kesadaran manusia akan pencarian bahan bakar bio pengganti fosil akan meningkatkan produksi gliserol. Diketahui, produksi gliserol adalah 10% dari produksi biodiesel. Sayangnya, belum banyak penelitian maupun tulisan yang membahas tentang pengembangan gliserol sebagai bahan baku pembuatan PLA. Sampai saat ini gliserol diproses menjadi etanol, 1-3 propanadiol, trigliserol, dan poligliserol. Oleh karena makalah ini akan membahas tentang (i) gliserol dan manfaatnya; (ii) sintesa asam laktat; (iii) poliasamlaktat dan (iv) rancangan metoda pembuatan PLA dari gliserol.

TINJAUAN PUSTAKA

Gliserol

Gliserol (1, 2, 3-propanatriol) atau disebut juga gliserin merupakan senyawa alkohol trihidrat (Gambar 1). Gliserol berwujud cairan jernih, higroskopis, kental, dan terasa manis. Gliserol terdapat pada susunan minyak dan lemak nabati maupun hewani namun jarang ditemukan dalam bentuk tersendiri. Gliserol menyusun minyak dan lemak setelah berkombinasi dengan asam lemak seperti asam stearat, asam oleat, asam palmitat, dan asam laurat (Kern, 1966).



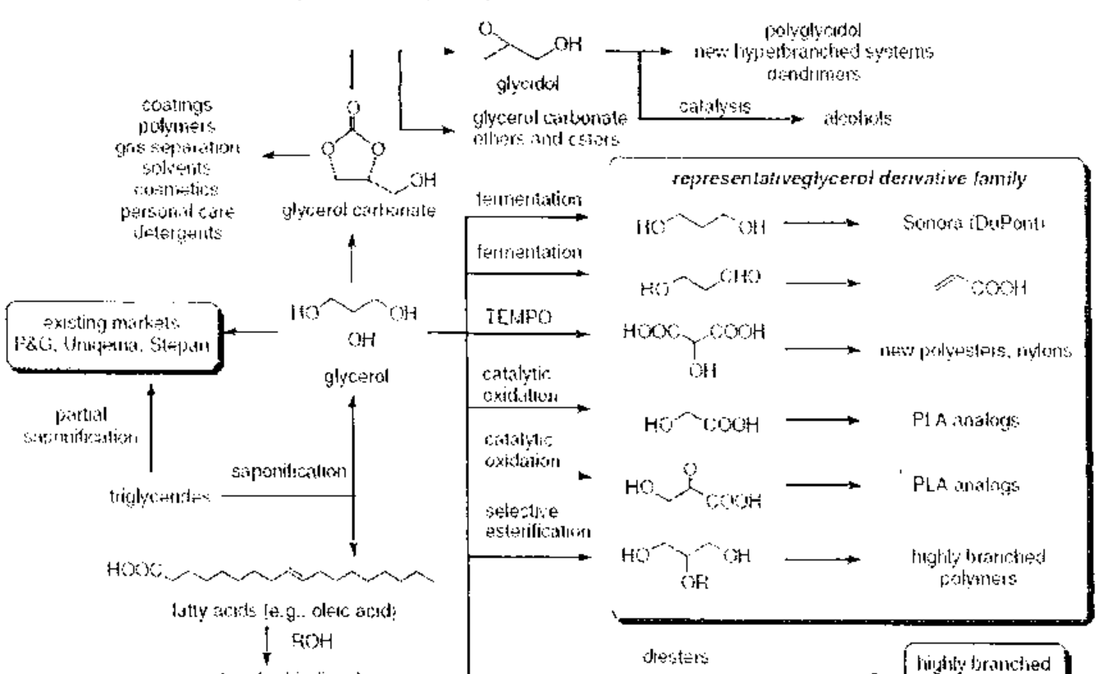
Gambar 1. Struktur Gliserol (Solvay, 2001).

Perkembangan industri biodiesel di Indonesia yang semakin pesat akan menyebabkan melimpahnya produk samping berupa gliserol, yaitu sebesar 10% dari biodiesel yang dihasilkan. Pada tahun 2009, gliserol yang dihasilkan oleh industri biodiesel Indonesia diperkirakan mencapai 72 juta liter per tahun dan menjadi tidak bernilai jual. Konversi gliserol menjadi produk lain perlu dilakukan untuk menghindari timbulnya masalah lingkungan akibat buangan gliserol, selain juga meningkatkan efisiensi industri biodiesel. Asam polilaktat (PLA) merupakan salah satu produk yang bermanfaat yang diperoleh dari gliserol hasil samping pembuatan biodiesel.

Gliserol dari trigliserida dapat diperoleh dari dua sumber. Yang pertama, gliserol dihasilkan dari pembuatan sabun. Minyak atau lemak direaksikan dengan soda kaustik dalam sehingga menghasilkan garam sabun dan gliserol. Yang kedua, minyak atau lemak dihidrolisis tanpa penambahan alkali (Kern, 1966). Gliserol juga dihasilkan dari proses pembuatan biodiesel. Dalam transesterifikasi minyak nabati, trigliserida direaksikan dengan alkohol dengan adanya asam atau basa kuat. Produk yang dihasilkan adalah metil ester sebagai biodiesel dan gliserol sebagai produk samping (Schuchardt *et al.*, 1998). Dari 100% biodiesel hasil transeterifikasi, rendemen gliserol yang dihasilkan sebanyak 10% (Bondioli, 2003).

Gliserol memiliki banyak kegunaan, di antaranya sebagai emulsifier, agen pelembut, *plasticizer*, dan *stabilizer* es krim; sebagai pelembab kulit, pasta gigi, dan obat batuk; sebagai media pencegahan pada reaksi pembekuan sel darah merah, sperma, kornea, dan jaringan lainnya; sebagai tinta *printing* dan bahan aditif pada industri pelapis dan cat; sebagai bahan antibeku, sumber nutrisi dalam proses fermentasi, dan bahan baku untuk nitogliserin.

Gliserol sebagai produk samping pembuatan biodiesel dapat dimodifikasi menjadi berbagai macam senyawa (Gambar 2). Salah satunya adalah dapat dibuat menjadi asam polilaktat (PLA).

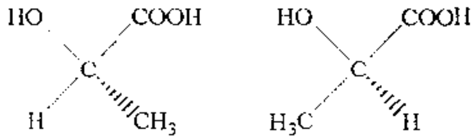


Gambar 2. Bagan alir pemanfaatan gliserol.

Asam Laktat

Asam laktat (asam 2-hidroksi propionat) merupakan senyawa organik yang dihasilkan dari proses fermentasi karbohidrat oleh mikroorganisme tertentu.

Menurut Chanal (1999), asam laktat (asam 2-hidroksi propanoat) adalah asam hidroksi karboksilat yang mengandung sebuah karbon asimetrik sehingga dapat dijumpai dalam bentuk D-asam laktat, L-asam laktat, dan D,L-asam laktat (Gambar 3).



L (+) Asam laktat D (-) Asam laktat

Gambar 3. Rumus molekul D (-) dan L (+) asam laktat

Asam laktat dapat dihasilkan melalui sintesis kimiawi atau dengan proses fermentasi. Reaksi dasar dari psoses sintesis kimia adalah mengubah laktonitril (asetldehida sianohidrin) menjadi asam laktat. Beberapa metode kimia yang memungkinkan sintesis asam laktat adalah degradasi gula dengan alkali seperti NaOH, interaksi asetaldehida dan karbonmonoksida pada suhu dan tekanan yang dinaikkan, dan hidrolisis asam α-kloropropionat (Merk *et al.*, 1967). Fermentasi untuk menghasilkan asam laktat melibatkan bakteri tertentu seperti *Lactobacillus bulgaricus*, *Bacillus lactis aerogenes*, dan *Bacillus delbruckii* dengan substrat glukosa, sukrosa atau fruktosa. (Jay, 1978). Keseluruhan reaksinya adalah sebagai berikut:

$$\underset{\text{glukosa}}{C_6H_{12}O_6} + 2\ ADP + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 2\ \underset{\text{Asam piruvat}}{CH_3COCOOH} + 2ATP + 2\ H_2O + 4\ H^+$$

$$2\ \underset{\text{Asam piruvat}}{CH_3COCOOH} + 2\ NADH + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ \underset{\text{Asam laktat}}{CH_3CHOHCOOH} + 2\ NAD^+$$

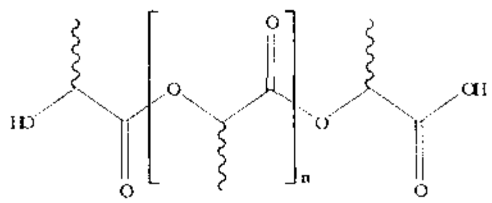
Poliasamlaktat (PLA)

PLA merupakan poliester alifatik serbaguna yang tersusun dari monomer asam laktat. PLA telah dikenal sejak tahun 1932. PLA pertama kali disintesis oleh Wallace Carothers, peneliti Dupont, dengan cara memanaskan asam laktat pada kondisi vakum. PLA merupakan poliester termoplastik linear yang mengandung ikatan ester dan diproduksi dari sumber yang dapat diperbaharui. Ikatan ester tersebut menyebabkan PLA dapat terdegradasi secara hidrolisis baik melalui reaksi kimia maupun secara enzimatik (Pandey, 2004). Degradasi PLA juga dapat terjadi secara alami baik oleh panas, cahaya, dan bakteri. Selain itu, PLA juga dapat terdegradasi dalam tubuh tanpa menimbulkan efek yang berbahaya. PLA yaitu asam laktat dapat terhidrolisis menjadi monomernya akibat adanya pemanasan. Sifat fisis dan mekanis PLA disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat Fisis dan mekanis PLA

Parameter	Nilai
Bobot molekul (Daltons)	100.000-300.000
Suhu Transisi gelas (Tg, °C)	55 – 70
Titik Leleh (°C)	130 – 215
Kristalinitas (%)	10 – 40
Densitas	1.25
Yield Strength, MPa	49
Elongasi (%)	2.5
Kekuatan akhir (MPa)	53
Kekuatan fleksur (Mpa)	88

PLA dapat berupa poli-L-asam laktat (PLLA) maupun poli-D-L-asamlaktat (PDLLA). PLLA merupakan polimer semikristalin dengan titik leleh 180°C dan kristalinitas sebesar 70%. Kristalinitas yang tinggi menyebabkan laju hidrolisisnya relatif lambat. Sebaliknya PDLLA merupakan polimer rasemik dan tidak memperlihatkan sifat optis aktif. PLA memiliki beberapa gugus hidroksil pada ujung rantainya. Adanya gugus ini menyebabkan PLA dapat terdegradasi oleh alam. Struktur PLA disajikan pada Gambar 4.

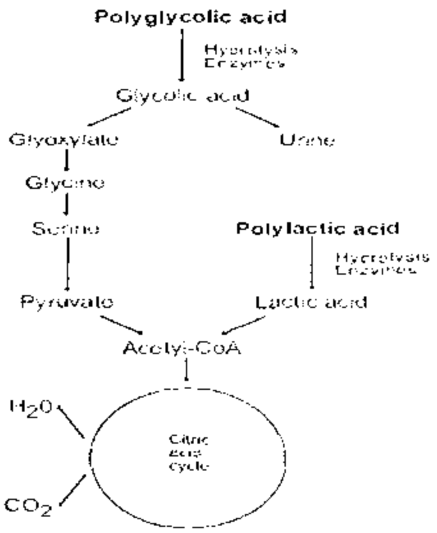


Gambar 4. Struktur kimia PDLLA (Arches, 2006)

PLA mudah untuk terdegradasi dan diserap di dalam tubuh sehingga banyak diaplikasikan dalam bidang medis, yaitu benang bedah, penyembuhan patah tulang, dan regenerasi jaringan tubuh (Balckom *et al.*, 2002; Zang *et al. dalam* Radano *et al.*, 2000). Selain itu, PLA dapat dimanfaatkan sebagai penyalut, serat, film, dan bahan pengemas (Drumright *et al.*, 2000).

Penggunaan PLA sebagai bahan pengemas dapat mengurangi masalah akibat sampah karena PLA dapat terdegradasi secara alami baik oleh panas, cahaya, maupun bakteri (Zhoong *et al.*, 1999). Degradasi PLA tergantung pada waktu degradasi tersebut. Lee *et al.* (2005) melaporkan bahwa degradasi PLA secara hidrolisis akan menyebabkan pengurangan massa PLA yang berbanding lurus dengan waktu degradasi.

PLA dapat digunakan dalam industri medis karena PLA bersifat biokompatibilitas, tidak beracun, serta tidak menimbulkan mutasi dan alergi (Arches, 2006). PLA yang masuk ke dalam tubuh akan mengalami metabolisme dan masuk ke dalam siklus asam sitrat menjadi CO_2 dan H_2O (Gambar 6) (Peltoniemi, 2000).

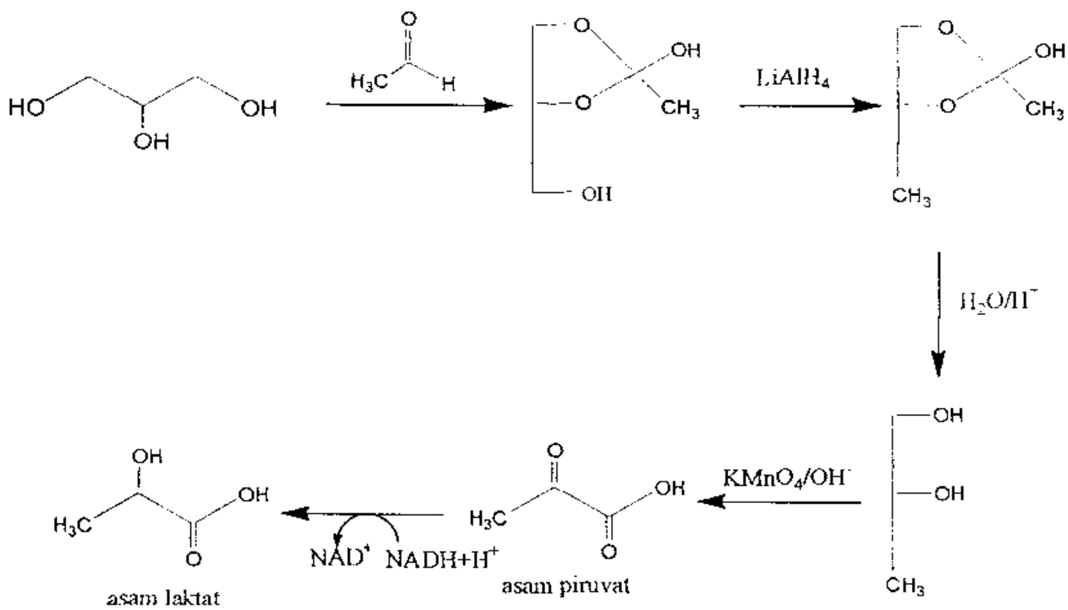


Gambar 6. Mekanisme biodegradasi PLA (Peltoniemi, 2000)

PLA dapat diaplikasikan sebagai bahan pengukung obat. Namun, PLA memiliki tingkat kerapuhan yang cukup tinggi sehingga efektivitasnya berkurang. Kelemahan ini dapat ditutupi dengan cara blending dengan polimer *biodegradable* lainnya. Adapun polimer *biodegradable* yang telah dicampur dengan PLA adalah poliasamglikolat (Kiremitci & Deniz, 1998), Polihidroksibutirat-co-hidroksivalerat (PHBV) (Ferreira *et al.*, 2001), PCL, dan pati (Gattin *et al.*, 2001).

3. *RANCANGAN METODE PEMBUATAN PLA BERBAHAN GLISEROL*

Sejauh ini PLA baru dikembangkan dari asam laktat yang baik disintesa secara kimiawi maupun enzimatis. Pencarian bahan baku berpotensi selain pati dan gula untuk produksi PLA sangat diperlukan. Gliserol disinyalir dapat disintesa menjadi asam laktat yang selanjutnya dipolimerisasi menjadi PLA. Produksi biodiesel yang akan terus meningkat di tahun-tahun yang akan datang, tentu saja akan menyebabkan peningkatan gliserol yang akan dihasilkan sebagai hasil samping. Oleh karena itu pemanfaatan gliserol sebagai bahan baku PLA cukup menarik untuk dikembangkan. Dari beberapa literatur yang berhasil dikumpulkan, belum ada metode paten atau yang sudah dikembangkan untuk keperluan ini. Oleh karena ini tulisan ini mencoba mendesain proses sintesa secara kimia asam laktat dari gliserol yang selanjutnya polimerisasi atau polikondensasi asam laktat tersebut menjadi PLA. Adapun proses sintesa asam laktat dari gliserol (Gambar 7) dan proses polimerisasi asam laktat menjadi PLA(Gambar 8) yang dikembangkan adalah sebagai berikut :



Gambar 7. Proses sintesa asam laktat dari gliserol

(i) Perlindungan gliserol dengan asetaldehida

Perlindungan gliserol dengan asetaldehida ditujukan untuk melindungi 2 gugus OH dalam gliserol. Dengan demikian hanya ada satu gugus OH yang dimungkinkan untuk direduksi menjadi CH_3 oleh reduktor kuat seperti $LiAlH_4$ (Litium Aluminium Hidrida).

(ii) Hidrolisis asam

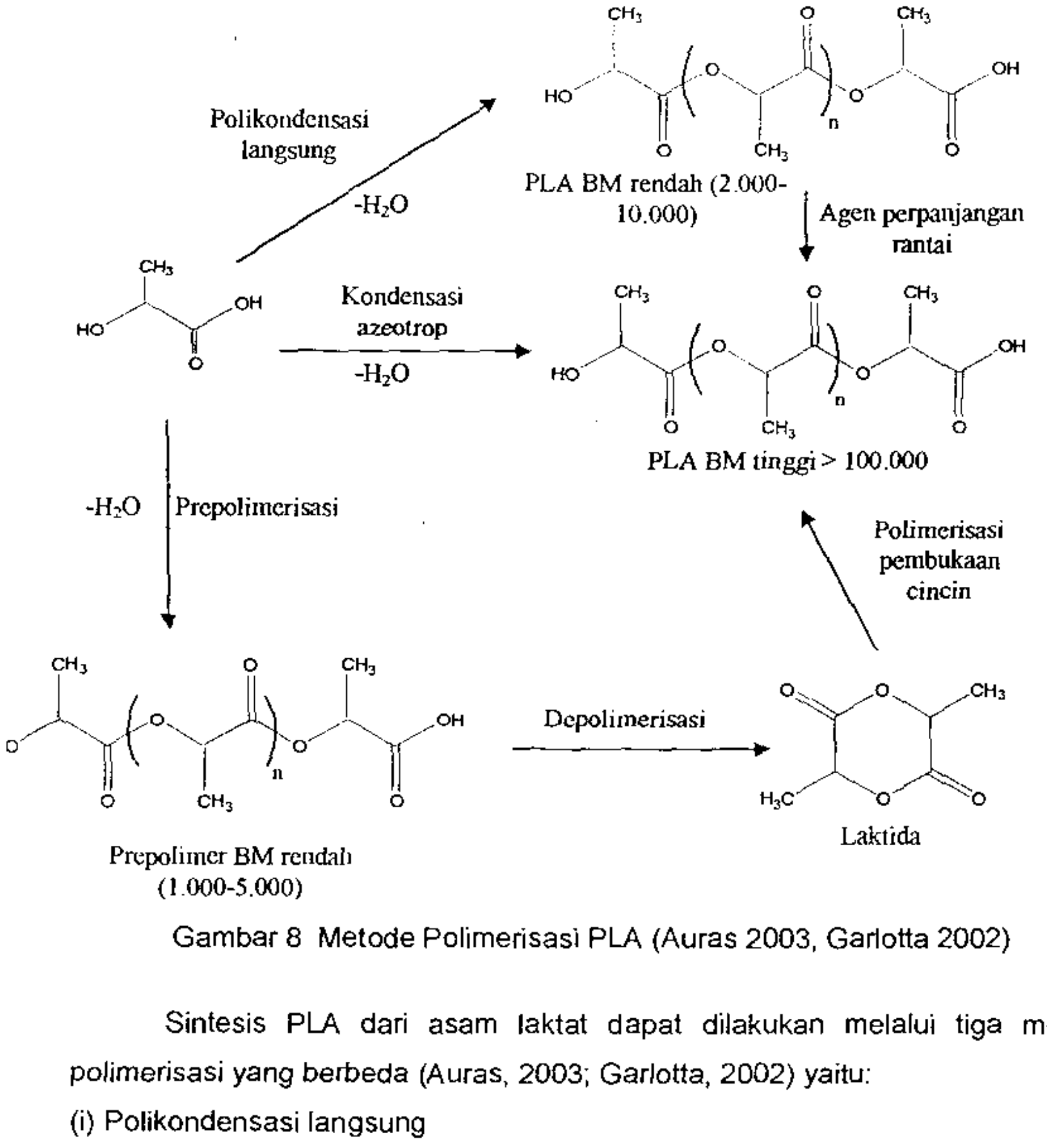
Asetaldehida hanya berperan sebagai pelindung sehingga molekul ini dapat dilepaskan kembali dengan proses hidrolisis dalam suasana asam dan menghasilkan 1,2 dihidroksi propat.

(iii) Oksidasi basa

Oksidasi 1,2 dihidroksi propat dalam suasana basa dilakukan dengan oksidator kuat $KMnO_4$ membentuk asam piruvat.

(iv) Reduksi

Sebagai proses akhir, asam piruvat direduksi menjadi asam laktat.



Gambar 8 Metode Polimerisasi PLA (Auras 2003, Garlotta 2002)

Sintesis PLA dari asam laktat dapat dilakukan melalui tiga metode polimerisasi yang berbeda (Auras, 2003; Garlotta, 2002) yaitu:

(i) Polikondensasi langsung

Polimerisasi langsung dilakukan dengan berbagai macam cara, yaitu polikondensasi asam laktat dalam pelarut organik pada kondisi tekanan atmosfer dan tekanan tereduksi (Dutkiewicz *et al.*, 2003), polikondensasi langsung asam laktat tanpa katalis (Fukuzaki *et al. dalam* Gonzales *et al.*, 1999), dan *melt polycondensation* (Kimura *et al. dalam* Lee *et al*,. 2005).

(2) Polimerisasi kondisi azeotropik

Polikondensasi satu tahap yang dilakukan dengan menggunakan pelarut azeotrop.

(3) Polimerisasi pembukaan cincin.

Pada proses ini PLA disintesis melalui tiga tahap, yaitu polikondendasi laktat (prepolimerisasi), depolimerisasi membentuk dimer siklik (laktida), dan dilanjutkan dengan polimerisasi laktida sehingga diperoleh PLA.

DAFTAR PUSTAKA

Arches. 2006. What is PLA?. http://www.arches.uga.edu/~dbagal/references.html [5 Maret 2007].

Balckom *et al.* 2002. Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic acid : An exciting new packaging material. http://edis.ifas.ufl.edu.html [4 Maret 2007].

Bondioli, P. 2003. From Oilseeds to Industrial Products: Present and Near Future of Oleochemistry. Italian Jour. Agron. 7, 2, 129-135.

Chanal SP. 1999. Industrial Organic Chemical: Starting Material and Intermediates. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.

Dutkiewicz S, Grochowska D, dan Tomaszewski W. 2003. Synthesis of poly (L(+)) lactic acid by polycondensation method in solution. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. 11(4):66-70

Drumright RE, Gruber PR, Henton DE.2000. Polylactic Acid Technology. Advenced Material 12(23).

Ferreira BMP, Zavaglia CAC,.Duek EAR. 2001. Films of poly (L - lactic acid) / poli (hidroksibutirat-co-hidroksivalerat) blends:*In vitro* degradation. *Mat. Res.* 4(1): 1516-1439

Fridman ID, Kwok J, Downey DRJ. 1994. Lactide Polymerization. US Patent: 5.357.034.

Gattin R *et al.* 2001. Comparative biodegradation study of starch- and polylactic acid–based materials. *Journal of Polymers and the Environment.* 9(1):11-17.

Gray A. 2006. U working on a better plastic made from corn. http://www.mndaily.com/sections/Campus. html [5 Maret 2007]

Hyon SH, Jamshidi K, Ikada Y. 1997. Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials*. 18 (22):503-1508

Jay JM. 1978. Modern Food Microbiology. New York: D Van Nostrand Reinhold n *et al*. 1996. Poly (D,L-lactic acid) homopolimers: synthesis and characterization. *Tr. J. of Chemistry*. 20:43-53.

J. 1966. Glycerol. *Di dalam*. H. Mark, J. McKetta, dan D. Othmer. 1966. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol.10. Interscience Publishers, New York.

iltci, Deniz G. 1998. Synthesis, characterization and *in vitro* degradation of poly(DL-Lactide)/poly(DL-Lactide-co-Glycolide) films. *Turk J Chem*. 23:153 - 161.

MW, Tan HT, Chandrasekaran M, Ooi CP.2005. Synthesis and characterisation of PLLA by melt polycondensation using binary catalyst system. *SIMTech technical reports*. 6(3): 40-44

Chen SC. 2004. Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 56:1621–1633

i S, Raghuvanshi RS, Panda AK. 1998. Progress of Polymerization of D,L-lactide through differential scanning calarometry and gel permeation chromatoghraphy. J of Thermal Analysis:52:559-564.

FH, Ketta JJ, Othmer DF. 1967. Chemical Technology. Ed ke-2. New York: John Willey and Sons Inc.

in. 2004. Biodegradable plastic-development and enviromental impacts. Commenwealth of Australia.

ra HO, Makoto. 1998. Methode for Producing lactide and Apparatus used therefor. US Patent: 5.801.255

oniemi H. 2000. Biocompatibility and fixation properties of absorbable miniplates and screws in growing calvarium. [dissertation]. Helsinki: Medical Faculty, University of Helsinki.

kakis CS, Tarantili PA, Andreopoulos AG. 2002. synthesis and Characterization of low molecular weight polylactic acid. J. Elastomer and Plastics 34:49-63

amuda H. 2001. *Pengembangan bahan plastik biodegradabel berbahanbaku pati tropis*. http://wwwstd.ryu.titech.ac.jp/%7Eindonesia/zoa.html. [6 Maret 2007]

ni MN. 2004. Biodegradasi struktur dan morfologi mikrosfer polilaktat. [skripsi]. Bogor: Departemen Kimia, FMIPA, Institut Pertanian Bogor.

iguchi Y, Tamahiro A. 1996. method for purification of lactide. US Patent: 5.502.215

ng W et al. 1999. Study of Biodegradable polymer material based on polylactic acid I. Chain Extending of low moleculer weight polylactic acid with methylenediphenil diisocyanate [abstract]. J. Appl Poly Sci 74.