

Studi Pemilihan Proses *Pabrik Poly-L-Lactic Acid (PLLA)* dari Tetes Tebu

Bertiningrum Cintya Devi, Bagus Arief Febriansyah, Siti Nurkhamidah and Yeni Rahmawa
Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
e-mail: st_eureka@yahoo.co.uk; rifqah_18des@chem-eng.its.ac.id

Abstrak—*Poly-L-Lactic Acid* atau disingkat PLLA merupakan termoplastik *biodegradable* turunan dari sumber daya terbarukan. Kebutuhan dunia akan plastik yang terus meningkat diiringi dengan pencemaran lingkungan akan plastik yang juga terus meningkat, membuat PLLA menjadi alternatif baik pengganti plastik *non-degradable* seperti PET, PP dan PS. Selain membantu mengurangi pencemaran lingkungan, PLLA dapat membantu mengurangi penggunaan sumber daya fosil serta mengurangi emisi CO₂ secara bersamaan. Proses pembuatan PLLA melalui beberapa tahap proses meliputi proses pembentukan asam laktat melalui proses fermentasi, proses pemurnian asam laktat melalui proses distilasi reaktif, dan proses polimerisasi melalui proses *ring-opening polymerization*. Proses pembentukan asam laktat dilakukan dengan proses fermentasi dalam fermentor secara *batch* menggunakan bakteri *Lactobacillus delbrueckii* pada kondisi suhu 42°C, tekanan atmosfer, dan pH 6,9. Asam laktat yang terbentuk dimurnikan hingga 99% dalam kolom distilasi reaktif. Asam laktat 99% kemudian dipolimerisasi terlebih dahulu menjadi *prepolymer* yaitu polimer dengan berat molekul rendah pada suhu 180°C dan tekanan atmosfer. *Prepolymer* yang terbentuk dipecah menjadi monomer siklik *lactide*. Monomer *lactide* kemudian dipolimerisasi dengan membuka cincin siklik *lactide* menjadi polimer PLLA dengan berat molekul (Mw) yang tinggi sebesar 220.000.

Kata Kunci—*Polylactic Acid, Biodegradable, Biopolimer, Asam Laktat, Molasses, Ring Opening Polymerization.*

I. PENDAHULUAN

INDONESIA memiliki sumber daya alam yang sangat melimpah. Perkembangan industri di Indonesia sangat berpengaruh terhadap ketahanan ekonomi Indonesia. Indonesia dituntut untuk mampu bersaing dengan negara lain dalam bidang industri di era perdagangan bebas ini. Pemerintah Indonesia mendukung berbagai upaya dalam bidang industri demi meningkatkan lapangan kerja, mengurangi angka pengangguran, meningkatkan pendapatan nasional, mengurangi impor, dan lain-lain. Tebu merupakan salah satu dari sejumlah sumber daya alam yang ada di Indonesia. Pada umumnya tebu dimanfaatkan untuk diolah menjadi gula melalui proses yang terjadi di pabrik gula. Di Indonesia terdapat 61 pabrik gula yang sebagian besar tersebar di Pulau Jawa. Dalam operasionalnya, pabrik gula juga menghasilkan limbah yang berbentuk cairan, padatan dan gas. Limbah cair meliputi limbah cairan bekas analisa di laboratorium dan tumpahan bahan yang tidak disengaja. Limbah padat meliputi ampas tebu, abu dan debu hasil pembakaran ampas di ketel, padatan bekas analisa laboratorium, blotong dan tetes tebu. Limbah gas meliputi gas cerobong ketel dan gas SO₂ dari cerobong. Tetes tebu atau *molasses* merupakan salah satu produk sisa (*by product*) pada

proses pembuatan gula. Tetes tebu diperoleh dari hasil pemisahan sirup *low grade* dimana gula dalam sirup tersebut tidak dapat dikristalkan lagi. Pada proses produksi gula, tetes tebu yang dihasilkan sekitar 5 – 6 % *feed* tebu.

Tetes tebu merupakan limbah pengolahan gula yang memiliki kandungan gula cukup tinggi sehingga memiliki potensi untuk dimanfaatkan sebagai media fermentasi. Tetes tebu dapat dimanfaatkan sebagian besar sebagai bahan baku untuk industri fermentasi seperti pada produksi bioetanol, alkohol, monosodium glutamat (MSG), asam laktat dan lainnya. Sebagian besar proses fermentasi tetes tebu umumnya digunakan dalam proses produksi bioethanol. Selain itu, pemanfaatan tetes tebu sebagai media fermentasi adalah untuk merubah tetes tebu menjadi asam laktat menggunakan bakteri *Lactobacillus delbrueckii*.

Asam laktat merupakan senyawa antara yang memiliki potensi besar untuk aplikasi produk baru seperti plastik ramah lingkungan atau plastik *biodegradable Poly-lactic Acid* (PLA). Secara alami, akan terbentuk dua enantiomer (isomer cermin) dari hasil fermentasi yaitu *D(-)-Lactic Acid* dan *L(+)-Lactic Acid*. Karena manusia hanya memiliki enzim dehidrogenase *L-lactate* yang berfungsi untuk metabolisme *L(+)-Lactic Acid*, maka *L(+)-Lactic Acid* dipilih dalam industri farmasi dan makanan sedangkan *D(-)-Lactic Acid* berbahaya untuk tubuh manusia [1].

Asam laktat digunakan sebagai salah satu bahan baku utama pada industri pembuatan PLA. Pembuatan plastik *biodegradable* seperti PLA sangat diperlukan untuk mengurangi pencemaran lingkungan, terlebih lagi dengan adanya peningkatan sampah plastik. Fakta lain juga menyebutkan bahwa setiap tahun penduduk dunia menggunakan 500 miliar kantong plastik. Perhitungan statistika menunjukkan bahwa dihasilkan satu juta kantong plastik tiap menitnya. Sampah plastik dari sektor pertanian telah mencapai 100 juta ton, sehingga tidak tertutup kemungkinan bahwa suatu saat nanti bumi akan terbungkus oleh sampah plastik.

Penggunaan PLA tidak hanya terbatas pada bahan pembuatan bioplastik, tetapi PLA dapat dikembangkan sebagai kemasan makanan, hingga kapsul obat, industri medis dan industri tekstil. Substrat untuk pembuatan plastik PLA dengan menggunakan mikroba paling banyak terbuat dari jagung, singkong, dan sagu. Namun, bahan – bahan tersebut termasuk bahan pangan pokok. Oleh sebab itu, sangat diperlukan substrat alternatif untuk produksi asam laktat yang bukan termasuk bahan pangan dan tidak mengganggu lingkungan.

Dari tinjauan tersebut, produk PLA sangat berpotensi untuk dikembangkan. Maka pemilihan proses untuk memproduksi PLA dari tetes tebu perlu dianalisis lebih lanjut

agar produksi yang dihasilkan dari suatu industri ini lebih optimal.

II. PEMILIHAN PROSES

Pemilihan proses suatu pabrik merupakan salah satu masalah pokok yang menunjang keberhasilan suatu pabrik dan akan mempengaruhi kelangsungan dan kemajuan pabrik tersebut. Untuk memproduksi PLA dari tetes tebu, mulanya dibentuk terlebih dahulu asam laktat dari tetes tebu, kemudian asam laktat dimurnikan serta dilakukan polimerisasi untuk membentuk PLA. Asam laktat dari tetes tebu dapat diproduksi melalui dua macam proses, yaitu proses sintesis kimia dan proses fermentasi. Setelah itu hasil fermentasi dimurnikan dengan 3 cara, yaitu proses presipitasi garam, proses esterifikasi, dan proses pemisahan dengan menggunakan membran. Kemudian, barulah asam laktat murni melalui proses polimerisasi untuk membentuk PLA, terdapat 4 metode proses polimerisasi, yaitu proses *direct polymerization*, *chain extension polymerization*, *enzymatic polymerization*, dan *ring-opening polymerization*. Dalam pemilihan proses perlu dipertimbangkan beberapa aspek seperti bahan baku, konversi, kondisi operasi, ekonomi dll. Pemilihan proses sangat penting dilakukan untuk memperoleh produk bernilai jual tinggi dengan bahan baku yang murah dan biaya produksi yang rendah.

A. Proses Produksi Asam Laktat dengan Sintesis Kimia

Produksi asam laktat dengan sintesis kimia berawal dari *lactonitrile* yang dihasilkan dari reaksi antara *acetaldehyde* dengan hidrogen sianida. Reaksi ini terjadi pada fase cair dengan tekanan yang tinggi. *Lactonitrile* tersebut kemudian mengalami proses *recovery* dan pemurnian dengan distilasi yang kemudian dilanjutkan dengan proses hidrolisis oleh asam klorida atau asam sulfat sehingga dihasilkan garam ammonium dan asam laktat. Asam laktat yang dihasilkan dari proses ini mengalami proses esterifikasi dengan menggunakan metanol sehingga dihasilkan metil laktat yang kemudian akan dipisahkan dan dimurnikan dengan proses distilasi. Selanjutnya metil laktat dihidrolisis oleh air dengan katalis asam untuk menghasilkan asam laktat dengan kemurnian yang lebih tinggi dan metanol yang akan di-*recycle* menuju proses esterifikasi [2].

B. Proses Produksi Asam Laktat dengan Fermentasi

Pada proses fermentasi, digunakan sumber karbohidrat yang dapat diperbaharui sebagai bahan baku. Bahan baku yang diperlukan harus memenuhi syarat tertentu seperti: murah, memiliki persediaan yang banyak, menghasilkan *yield* yang tinggi, kecepatan produksi yang tinggi, dan tidak menghasilkan produk samping dalam jumlah yang banyak [3]. Terdapat dua macam jenis bakteri yang terlibat dalam proses fermentasi asam laktat yaitu homofermentatif dan heterofermentatif. Bakteri homofermentatif hanya menghasilkan asam laktat, sedangkan bakteri heterofermentatif menghasilkan asam laktat, ethanol, dan CO₂. Pada industri umumnya digunakan bakteri homofermentatif untuk mengurangi produk samping yang terbentuk [3]. Tabel 1 merupakan beberapa jenis bakteri asam laktat dan spesifikasinya.

Fermentasi berlangsung pada pH 6,9. pH 6,9 dijaga dengan menggunakan *buffering agent* seperti NaOH, Ca(OH)₂,

CaCO₃, ataupun NH₂OH. Dari proses fermentasi, maka akan terbentuk garam laktat yang kemudian akan dihidrolisis dengan asam kuat untuk menghasilkan asam laktat *crude*.

Tabel 1.
Bakteri Fermentasi Asam Laktat

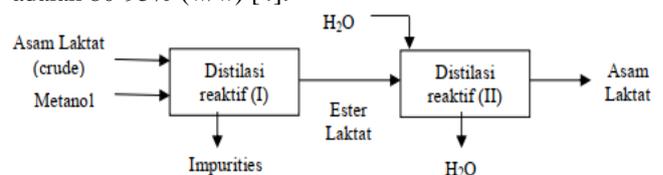
Bakteri	Spesifikasi
<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. delbrueckii</i>	- Digunakan pada substrat yang mengandung banyak sukrosa seperti <i>molasses</i> - Bakteri homofermentatif
<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus</i>	- Digunakan untuk substrat yang mengandung banyak laktosa seperti pada <i>dairy products</i> . - Bakteri homofermentatif
<i>Lactobacillus amylophilus</i>	- Digunakan untuk substrat yang berasal dari pati seperti jagung, kentang, singkong. - Bakteri homofermentatif
<i>Lactobacillus plantarum</i>	- Digunakan untuk substrat yang mengandung glukosa - Merupakan bakteri heterofermentatif sehingga, terdapat produk samping CO ₂ dan ethanol.

C. Proses Purifikasi Asam Laktat dengan Presipitasi Garam

Garam laktat yang dihasilkan dari proses fermentasi dan netralisasi dipanaskan kemudian dihidrolisis dengan menggunakan asam sulfat sehingga menghasilkan garam sulfat dan larutan asam laktat *crude*. Garam sulfat yang dihasilkan dari proses ini selanjutnya dipisahkan melalui proses filtrasi, sementara larutan asam laktat akan menjalani pemurnian lebih lanjut, dengan proses evaporasi [4].

D. Proses Purifikasi Asam Laktat dengan Esterifikasi

Metode pemurnian esterifikasi oleh alkohol akan dilanjutkan dengan proses hidrolisis. Proses esterifikasi dan hidrolisis akan dilakukan di dalam kolom distilasi reaktif. Esterifikasi dijalankan dengan mereaksikan asam laktat (*crude*) dari hasil fermentasi dengan metanol sehingga terbentuk ester laktat. Selanjutnya ester laktat akan dihidrolisis dengan air sehingga terbentuk asam laktat pekat. Kemurnian asam laktat yang dapat dicapai melalui proses ini adalah 80-95% (w/w) [4].



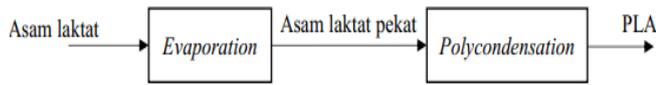
Gambar 1. Proses Purifikasi Asam Laktat dengan Proses Esterifikasi

E. Proses Purifikasi Asam Laktat Menggunakan Membran

Purifikasi asam laktat dengan membran melibatkan membran ultrafiltrasi dan elektrodialisis. Produk dari proses fermentasi dan netralisasi akan melewati membran ultrafiltrasi secara kontinyu dengan garam laktat sebagai *permeate*. Selanjutnya, garam laktat akan melalui proses pemisahan di elektrodialisis monopolar. Elektrodialisis monopolar bertujuan untuk memisahkan komponen *non-ionic* seperti fosfat dan meningkatkan kepekatan garam laktat. Proses ini dijalankan pada suhu dan tekanan *ambient* (25°C; 1 atm). Setelah melewati proses pemisahan di elektrodialisis monopolar, kemudian garam laktat akan melewati proses pemisahan di elektrodialisis bipolar. Asam laktat dari elektrodialisis bipolar ini selanjutnya akan dipekatkan kembali dengan evaporator. Kemurnian asam laktat yang dicapai dari proses purifikasi dengan membran dan elektrodialisis adalah 90-95%.

F. Proses Polimerisasi Direct Polymerization

Direct polymerization merupakan metode yang paling sederhana. Proses ini disebut proses langsung (*direct*) karena hanya mencakup proses *polycondensation* saja. Polimerisasi terjadi akibat reaksi antara gugus hidroksil asam laktat dengan gugus asam karboksilat asam laktat lain yang terdekat.



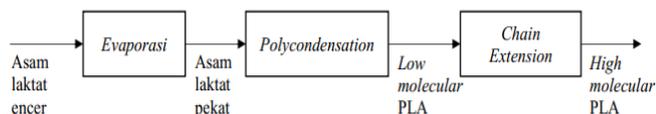
Gambar 2. Proses *Direct Polymerization* Asam Laktat

Dari proses diatas, monomer-monomer asam laktat pada keadaan vakum dan suhu sekitar 150-250°C akan bergabung dengan bantuan inisiator, membentuk asam polilaktida (PLA) dan air. Air yang terbentuk kemudian diuapkan untuk menjaga kesetimbangan reaksi sehingga reaksi akan cenderung ke arah pembentukan PLA. Dalam metode ini akan menghasilkan PLA dengan berat molekul sekitar 1000 – 5000 gr/mol yang mana masih tergolong rendah [5].

G. Proses Polimerisasi Chain Extension Polymerization

Proses *chain extension* terdiri dari dua tahap, *polycondensation* dan *chain extension*. Proses ini dapat memperpanjang rantai polimer dengan cepat tanpa proses pemisahan untuk pemurniannya dengan bantuan *chain extender*. *Chain extender* umumnya merupakan bahan kimia *bifunctional* dengan berat molekul rendah. Agen ekstensi yang digunakan pada umumnya adalah diisosiyanida karena *agent* ini merupakan yang terbaik untuk menghasilkan rantai polimer yang panjang [6].

Asam laktat dipolimerisasi melalui *polycondensation* menjadi *prepolymer* yaitu polimer berberat molekul rendah (oligomer) yang mengandung hanya satu jenis gugus ujung. Kemudian berat molekul dinaikkan dengan menyambung rantai polimer menggunakan *chain extender* [7].



Gambar 3. Proses *Chain Extension Polymerization*

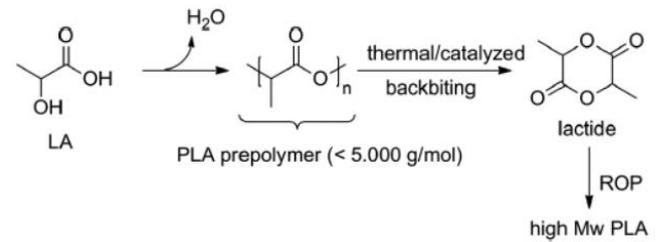
H. Proses Polimerisasi Enzymatic Polymerization

Enzymatic polymerization hadir sebagai alternatif yang ramah lingkungan. Proses ini mudah dikontrol, namun penelitian tentang metode ini masih sedikit. Salah satu jurnal berhasil mensintesis PLA menggunakan cairan ionik (1-hexyl-3ethylimidazoliumhexafluorophosphate) yang dimeditasi oleh enzim lipase B. *Yield* PLLA tertinggi adalah 63% diperoleh pada suhu 90°C dengan berat molekul mencapai 37,8×10³ g/mol [6].

I. Proses Polimerisasi Ring Opening Polymerization

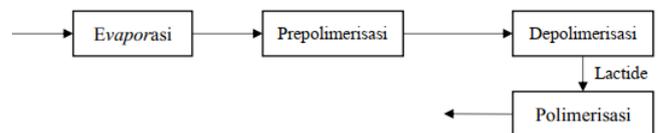
Berbeda dengan *direct polycondensation*, *ring opening polymerization* tidak memerlukan *chain extension* untuk mendapatkan PLA berberat molekul tinggi. Proses polimerisasi terjadi dengan membuka cincin dimer asam laktat siklik (lactide) dengan bantuan katalis. Karena lactide adalah ester siklik, yang mana cincinnya dapat dibuka dengan serangan *nucleophilic* pada ikatan ester untuk memulai polimerisasi. Inisiator yang cocok (*nucleophiles*) adalah air dan alkohol, termasuk gugus hidroksil dari asam laktat

sendiri. Satu rantai ester dari cincin lactide dibelah oleh reaksi gugus OH pada gugusan R-OH inisiator, membentuk ester baru dengan gugus ujung R-O-C(O)- dan gugus ujung OH. Setiap molekul inisiasi berikatan kovalen dengan gugus ujung dari setiap rantai polimer. Reaksi yang terjadi seperti pada gambar 4.



Gambar 4. Mekanisme Ring Opening Polymerization

Metode ini terdiri dari tiga tahap: *polycondensation* yaitu pembentukan oligomer asam laktat berberat molekul rendah (*prepolymer*), *depolymerization* yaitu pembentukan dimer siklik (lactide), dan *ring opening polimerization* yaitu pembentukan PLA berberat molekul tinggi [6].



Gambar 5. Proses Ring Opening Polymerization.

III. SELEKSI PROSES

Berdasarkan uraian dan data-data yang telah dijelaskan di atas maka didapatkan perbandingan dalam seleksi proses pada tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan Antara Proses Pembuatan Asam Laktat, Pemurnian Asam Laktat, dan Polimerisasi Asam Laktat

Proses	Kelebihan	Kekurangan
1. Pembuatan asam laktat		
Sintesis kimia	Suhu operasi rendah.	Bahan baku terbatas dan berbahaya.
Fermentasi	Murah, menghasilkan asam laktat dengan kemurnian tinggi.	Membutuhkan <i>maintenance</i> yang cukup rumit untuk mikroorganisme yang akan digunakan
2. Pemurnian asam laktat		
Presipitasi garam kation	Proses sederhana	Tingkat kemurnian medium (80-85%)
Esterifikasi	Tingkat kemurnian tinggi (85-95%), efisien	Biaya cukup tinggi
Membran	Tingkat kemurnian tinggi (90-95%)	Biaya cukup tinggi, <i>maintenance</i> cukup rumit
3. Proses polimerisasi		
<i>Direct polymerization</i>	One-step, sederhana, murah	Berat molekul produk rendah, yield rendah, optical purity rendah
<i>Chain extension polymerization</i>	Two-step, berat molekul produk tinggi	Berbahaya bagi lingkungan, tidak food-grade
<i>Enzymatic polymerization</i>	One-step, ramah lingkungan, berat molekul tinggi	Teknologi belum dikembangkan, yield rendah
<i>Ring-Opening polymerization</i>	Berat molekul tinggi, food-grade dan medical-grade, yield tinggi, optical purity tinggi	Multi-step, membutuhkan kemurnian lactide yang tinggi sehingga menaikkan cost tinggi

Berdasarkan pertimbangan pada Tabel 3, maka dipilih proses pembuatan asam laktat dengan cara fermentasi, pemurnian asam laktat dengan proses esterifikasi, dan proses polimerisasi menggunakan *ring opening polymerization*

IV. URAIAN PROSES TERPILIH

Secara garis besar, produksi PLLA terbagi menjadi beberapa tahapan proses, yaitu tahap persiapan, tahap fermentasi, tahap purifikasi, tahap polimerisasi dan tahap akhir

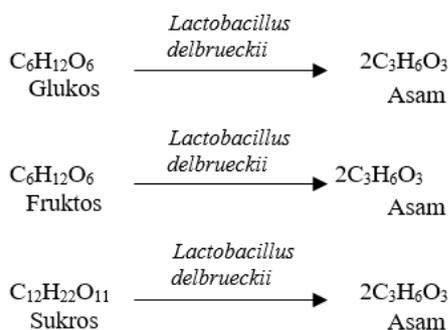
A. Tahap Persiapan

Pada produksi asam laktat dengan proses fermentasi digunakan bahan baku tetes tebu (*molasses*). *Molasses* mengandung sukrosa, glukosa, dan fruktosa. Sebelum digunakan untuk proses fermentasi, *molasses* terlebih dahulu diencerkan dalam *dilution tank* sehingga konsentrasi *fermentable sugar* di dalamnya menjadi 65g/L. Selanjutnya larutan *molasses* encer dipompa menuju *culture tank* dan fermentor melewati *static mixer*. Di dalam *static mixer*, pH *molasses* dikondisikan menjadi 6,9 agar fermentasi dapat berjalan optimum dengan penambahan HCl.

Larutan keluar *static mixer* displit menuju *culture tank* dan fermentor dengan perbandingan 1:10. Bakteri yang digunakan dalam proses fermentasi adalah *Lactobacillus delbrueckii subsp. delbrueckii*. Bakteri asam laktat ini digunakan untuk karena dapat memfermentasi sukrosa, glukosa, dan fruktosa sekaligus. Bakteri dibiakkan dalam *culture tank* dengan media mengandung *fermentable sugar* sebanyak 65 g/L dan 10 g/L *yeast extract*. Bakteri yang diinokulasikan ke dalam media *culture tank* sebanyak 0.0003 g/L dan kemudian dijaga pada suhu 42°C selama 14 jam. Bakteri yang telah dibiakkan selanjutnya diumpankan menuju fermentor [8].

B. Tahap Fermentasi

Proses fermentasi dilakukan dalam fermentor berpengaduk yang bekerja secara *batch*. Media yang digunakan pada proses fermentasi mengandung *molasses* dengan fermentable sugar 65g/L dan 10 g/L *yeast extract*. Fermentasi berlangsung pada suhu 42°C selama 29 jam dengan kecepatan pengadukan sebesar 100 rpm dan dalam pH 6,9. Selama proses fermentasi berlangsung, pH dijaga dengan menambahkan *buffering agent* Ca(OH)₂. Reaksi yang berlangsung di fermentor:



Netralisasi dengan menggunakan kalsium hidroksida



Dari proses fermentasi ini, akan terbentuk garam laktat (CH₃CHOHCOO)₂Ca dan selanjutnya akan mengalami proses purifikasi.

C. Tahap Purifikasi

Produk fermentor sebagian besar berupa air dan kalsium laktat hasil netralisasi asam laktat dengan larutan kapur Ca(OH)₂ dipompa menuju tangki asidifikasi. Di dalam tangki asidifikasi kalsium laktat dikonversi menjadi asam laktat dengan penambahan asam kuat H₂SO₄ dengan reaksinya sebagai berikut:



Reaksi antara kalsium laktat dan asam sulfat membentuk asam laktat dan endapan CaSO₄ yang kemudian dipisahkan dalam *centrifuge*. Perbedaan densitas antara larutan dengan endapan CaSO₄ menyebabkan larutan terlempar keluar dan endapan CaSO₄ turun ketika dilakukan pemutaran secara cepat dalam *centrifuge*. Larutan yang telah terpisah dari CaSO₄ kemudian diumpankan ke dalam evaporator untuk dipekatkan sebelum mengalami proses pemurnian lebih lanjut dalam kolom distilasi.

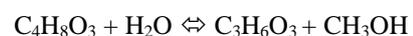
Evaporator yang digunakan adalah *triple-effect evaporator* untuk menghemat penggunaan *steam*. Pada suhu di atas 90°C asam laktat akan mulai terpolimerisasi sehingga peralatan non-reaktor dijaga suhunya kurang dari 90°C. Evaporator bekerja dalam keadaan vakum untuk menjaga titik didih larutan tidak lebih dari 90°C. Larutan keluar evaporator memiliki konsentrasi 30%.

Larutan asam laktat 30% dari evaporator diumpankan ke dalam kolom distilasi reaktif. Sebelum diumpankan ke dalam kolom distilasi, larutan asam laktat dicampur dengan metanol sebagai reaktan dalam *static mixer* kemudian dipanaskan dalam *heater* hingga suhu mencapai 60°C. Suhu tersebut merupakan suhu optimum reaksi pembentukan ester laktat. Di dalam kolom distilasi terjadi reaksi sekaligus pemisahan produk. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Reaksi yang terjadi merupakan reaksi bolak-balik sehingga pemisahan produk secara terus menerus dapat mendorong reaksi ke arah pembentukan produk sehingga konversi reaksi dapat mencapai 100%. Pemisahan produk dilakukan dengan memanfaatkan titik didih metil laktat yang rendah, sehingga sebagian besar metil laktat teruapkan menjadi *top product* kolom sedangkan komponen lain yang kurang volatil turun menjadi *bottom product* dan dibuang sebagai *waste*. Vapor metil laktat kemudian dikondensasi dalam kondensor dan ditampung dalam *reflux drum*. Sebagian kecil metil laktat *direflux* menuju kolom distilasi.

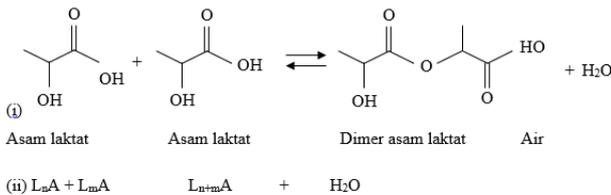
Larutan metil laktat yang masih mengandung banyak air kemudian diumpankan menuju kolom distilasi reaktif II untuk dikonversi menjadi asam laktat melalui reaksi hidrolisis sekaligus dipisahkan dari air sebagai *by-product*. Larutan metal laktat terlebih dahulu dipanaskan dalam *heater* hingga suhu mencapai 97°C untuk mendorong terjadinya reaksi hidrolisis sebagai berikut:



Metanol dan sisa air yang terbentuk langsung dipisahkan menuju *top product* sedangkan asam laktat menuju *bottom product*. Asam laktat yang terbentuk dalam *bottom product* memiliki konsentrasi mencapai 99% yang siap untuk dipolimerisasi.

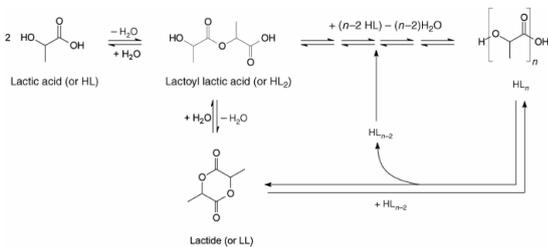
D. Tahap Polimerisasi

Larutan asam laktat pekat 99% dari kolom distilasi kemudian dipompa menuju reaktor *prepolymer* yang merupakan reaktor berpengaduk. Di dalam reaktor terjadi reaksi *polycondensation* pembentukan polimer asam laktat dengan berat molekul rendah (*prepolymer*) dan air dengan bantuan katalis SnCl₂. Molekul asam laktat memiliki dua ujung dengan gugus yang berbeda yaitu gugus hidroksil dan gugus fungsi asam yang mana dapat mengakibatkan terjadinya reaksi esterifikasi intermolekuler dan intramolekuler. Gugus alkoksi asam laktat bereaksi dengan hidrogen yang terpecah dari gugus hidroksil asam laktat terdekat membentuk rantai polimer.



Gambar 6. Reaksi direct polymerization

Pada saat yang sama, terjadi pula pembentukan dimer siklik (lactide) namun dalam jumlah yang kecil dengan derajat polimerisasi 2. Lactide dapat terbentuk karena reaksi transesterifikasi intramolekular dari lactoyl lactic acid atau karena degradasi oligomer. Karena kesetimbangan reaksi yang kuat, menyebabkan rantai polimer yang terbentuk tidak terlalu panjang sehingga menghasilkan berat molekul yang rendah berkisar antara 400 hingga 2500. Penghilangan air yang terbentuk sangat penting untuk menggeser reaksi cenderung ke arah pembentukan oligomer.

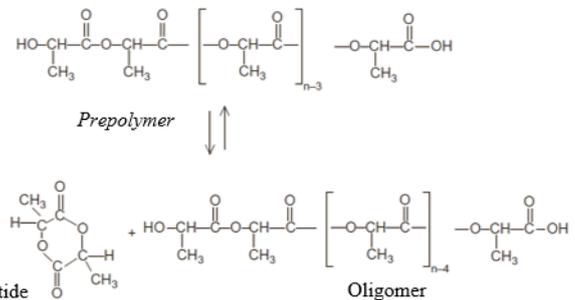


Gambar 7. Reaksi *polycondensation* pada kesetimbangan

Produk yang terbentuk terdiri dari monomer asam laktat, *prepolymer*, oligomer, dan lactide dalam keadaan lelehan viskos (*melt*) kemudian diumpankan ke dalam reaktor depolimerisasi. Dalam proses ini terjadi reaksi transesterifikasi intramolekuler disebut juga dengan ‘backbiting’. Prepolimer berada dalam kesetimbangan dengan dimer siklik (lactide).

Dengan mengatur tekanan dan suhu dalam reaktor depolimerisasi, maka lactide dapat dibentuk secara kontinyu dan teruapkan. Penguapan lactide dalam reaktor dapat menggerakkan reaksi depolimerisasi ke arah kanan untuk menghasilkan net lactide sewaktu reaktor mencari kesetimbangan. Reaktor prepolimerisasi dapat berupa *falling film evaporator* karena dapat memaksimalkan *surface area* antara *liquid* and *vapor* sehingga *liquid* lactide dapat lebih mudah teruapkan. Hal ini dapat mempercepat penghilangan lactide yang terbentuk, akibatnya akan mendorong terjadinya reaksi. Secara umum, *falling film evaporator* memiliki waktu *hold-up* yang relatif kecil dan memiliki koefisien transfer panas yang tinggi, keduanya akan menurunkan reaksi

degenerasi yang terjadi selama produksi lactide. *Prepolymer* diumpankan ke *evaporator* dari atas, dengan suhu operasi 180-250°C dan tekanan vakum antara 2-60 mmHg selama 2,5 – 10 menit. Ketebalan film yang digunakan berkisar antara 0,5 – 15 mm, tipis sehingga molekul lactide dapat teruapkan dalam waktu singkat.



Gambar 8. Reaksi pada depolimerisasi

Di dalam *tube* terjadi transfer panas serta reaksi depolimerisasi. Produk keluar dari bawah dimana *vapor* mengandung lactide keluar dari system. Reaktan dalam jumlah kecil yang tidak bereaksi serta *by-product* yang kurang volatil tertinggal di bagian bawah reaktor dan kemudian *dipurge*. Aliran *vapor* yang keluar dari reaktor depolimerisasi sebagian besar terdiri dari lactide. Sebagian kecil air, asam laktat, dan oligomer ikut teruapkan bersama uap lactide. Sebuah kondensor parsial dihubungkan dengan reaktor depolimerisasi yang mana akan mengkondensasi sebagian *vapor*. Sebagian besar lactide, dimer, dan oligomer terkondensasi dan keluar dari sistem, sedangkan air dan asam laktat tidak tetap dalam keadaan vapor dan diumpankan ke proses selanjutnya. Lactide yang terbentuk terdiri dari tiga stereoisomer bentuk, yaitu L-lactide, D-lactide, dan meso-lactide.

Selama polimerisasi pembukaan cincin, berat molekul dapat tercapai bergantung pada kemurnian lactide. Gugus hidroksil asam laktat dan oligomer yang ada merupakan pengotor. Semakin besar kandungan pengotor tersebut maka semakin rendah berat molekul yang dapat dicapai dalam proses polimerisasi. Konsentrasi gugus hidroksil yang keluar dari proses depolimerisasi masih terlalu besar maka harus dipisahkan terlebih dahulu melalui proses distilasi. Umpan *vapor* lactide dialirkan menuju kolom distilasi.

Umpan *vapor* lactide yang masuk kolom distilasi terdiri dari L-lactide 96,73%, air 2,78%, dan sisanya berupa pengotor yang lebih volatile. Pengotor keluar sebagai top product sedangkan L-lactide dan DL-lactide keluar sebagai bottom product dengan konsentrasi L-lactide sebesar 99,7%

Fraksi L-lactide diumpankan ke dalam reaktor polimerisasi dengan kehadiran katalis. Katalis ini akan menginisiasi pembukaan cincin dengan menyerang rantai rangkap (*double bond*) oksigen lactide terdekat. Material hidroksil dan *nucleophilic* beraksi secara simultan dengan radikal yang cincinnya terbuka akhirnya membentuk molekul air sebagai *by-product*.

Katalis bekerja dengan mekanisme *coordination-insertion*. Pembentukan radikal bebas oleh katalis terhadap gugus fungsinya mempercepat propagasi rantai reaksi, mengakibatkan pembentukan *high molecular weight* PLA. Reaktor ini berupa reaktor berpengaduk dengan konversi

maksimal monomer adalah 95%. PLLA yang keluar reaktor dalam keadaan leleh dengan viskositas sebesar 10000 Pa.s.

E. Tahap Akhir

PLLA yang keluar reaktor masih mengandung 2,5% monomer lactide. Untuk menghasilkan produk PLLA yang stabil, maka kandungan monomer tersebut harus direduksi menjadi 1% dengan melakukan proses demonomerisasi. Sebelum masuk proses demonomerisasi, katalis dalam PLLA dideaktivasi dengan penambahan asam fosfat. Selain itu, ditambahkan *stabilizer* berupa α -topolone untuk mencegah polimer mengalami degradasi selama proses demonomerisasi. Pecampuran dilakukan dalam *static mixer* dengan waktu tinggal 3-10 menit. Setelah itu, campuran masuk ke dalam *extruder* yang dioperasikan dalam keadaan vakum untuk proses demonomerisasi. Proses demonomerisasi dilakukan untuk menghilangkan kandungan monomer dalam PLLA dengan prinsip *degassing*. Monomer lactide yang terkandung di dalam lelehan PLLA akan menguap kemudian *direcycle* ke kolom distilasi. PLLA keluar dari *extruder* memiliki kadar monomer 0.05%.

Proses granulasi dilakukan dalam *underwater granulation* yang tergabung dalam serangkaian alat *extruder*. Proses ini akan mengubah *melt* menjadi granul-granul berbentuk resin dengan ukuran 3 mm. Granul keluar dari *extruder* dilewatkan *screen* untuk memisahkan ukuran granul yang kurang dari 3 mm. Granul yang kurang sesuai kemudian *direcycle* ke dalam *extruder* sedangkan yang ukurannya telah sesuai diumpungkan ke dalam *rotary dryer* untuk dikeringkan. Produk resin PLLA yang telah kering kemudian disimpan dalam silo dengan bantuan *bucket elevator*.

V. KESIMPULAN

Dari studi yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa pada pendirian pabrik poly-l-lactic acid dari tetes tebu, dipilih proses *ring opening polymerization* dengan mempertimbangkan aspek teknis, operasi, dan ekonomis.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Z. Zhang and B. Jin, "L(+)-lactic acid production using sugarcane molasses and waste potato starch: An alternative approach," *Int. Sugar J.*, vol. 112, no. 1333, pp. 17–22, 2010.
- [2] N. Narayanan, P. K. Roychoudhury, and A. Srivastava, "L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization," *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 7, no. 2, 2004.
- [3] H.-W. Ryu, Y.-J. Wee, and J.-N. Kim, "Biotechnological production of lactic acid and its recent applications," *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 44, no. 2, pp. 163–172, 2006.
- [4] A. N. Vaidya, R. A. Pandey, S. Mudliar, M. S. Kumar, T. Chakrabarti, and S. Devotta, "Production and recovery of lactic acid for polylactide - An overview," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5, pp. 429–467, 2005.
- [5] L. T. Sin, A. R. Rahmat, and W. A. W. A. Rahman, "Synthesis and Production of Poly(Lactic Acid)," in *Poly(lactic Acid)*, 1st ed., S. Ebnesajjad, Ed. Chadds Ford, Pennsylvania, USA: Elsevier, 2012, pp. 71–107.
- [6] S. M. Davachi and B. Kaffashi, "Polylactic acid in medicine," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, no. 9, pp. 944–967, 2015.
- [7] Y. Qin, "Alginate fibers: An overview of the production processes and applications in wound management," *Polym. Int.*, vol. 57, no. 2, pp. 171–180, 2008.
- [8] J. M. Monteagudo, L. Rodríguez, J. Rincón, and J. Fuertes, "Optimization of the conditions of the fermentation of beet molasses to lactic acid by *Lactobacillus delbrueckii*," *Acta Biotechnol.*, vol. 14, no. 3, pp. 251–260, 1994.