

## Biodegradasi Poliuretan Hasil Sintesis Dari Asam Oleat, Polioksietilen Glikol, dan Metilen-4,4'-difenildiisosiinat

Eli Rohaeti<sup>\*)</sup>, Senam

<sup>\*)</sup>Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY, email : [rohaetieli@yahoo.com](mailto:rohaetieli@yahoo.com), Karangmalang

Yogyakarta 55281

### Abstrak

Penelitian yang telah dilakukan bertujuan untuk menentukan kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari asam oleat, polioksietilen glikol 400 dan metilen-4,4'-difenildiisosiinat, serta mempelajari pengaruh biodegradasi terhadap karakter poliuretan hasil sintesis. Poliuretan diperoleh dari sintesis antara asam oleat, polioksietilen glikol dan metilen-4,4'-difenildiisosiinat pada temperatur 5-10°C diikuti dengan pemanasan pada suhu 100°C selama 2 jam. Karakterisasi poliuretan dilakukan dengan penentuan gugus fungsi dengan *Fourier Transform Infra Red*, analisis kristalinitas dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* serta derajat pengembangan. Biodegradasi poliuretan dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme dalam lumpur aktif serta media malka padat pada temperatur inkubasi 37°C. Variasi waktu Inkubasi berturut-turut adalah 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 hari dengan penggantian media setiap 5 hari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa poliuretan dapat dibiodegradasi, meskipun dengan degradabilitas yang berbeda. Poliuretan hasil sintesis dari asam oleat, polioksietilen glikol 400 dan metilen-4,4'-difenildiisosiinat serta poliuretan dari polioksietilen glikol 400 dan metilen-4,4'-difenildiisosiinat memiliki kemudahan biodegradasi (biodegradabilitas) paling tinggi pada waktu inkubasi 5 hari. Hasil karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* menunjukkan bahwa biodegradasi dapat menurunkan derajat kristalinitas poliuretan. Spektrum *Fourier Transform Infra Red* poliuretan menunjukkan perbedaan intensitas puncak khas gugus uretan dari poliuretan sesudah biodegradasi. Kehilangan massa poliuretan hasil sintesis semakin meningkat seiring meningkatnya waktu biodegradasi dan laju kehilangan massa poliuretan semakin menurun seiring meningkatnya waktu biodegradasi.

**Kata Kunci** : asam oleat, biodegradasi, poliuretan, sintesis

### Pendahuluan

Asam oleat termasuk asam lemak tidak jenuh yang memiliki atom C sebanyak 18 dengan satu ikatan rangkap pada atom C nomor 9 dan gugus karboksilat (-COOH) pada atom C nomor 1 paling ujung dari rantai karbon molekulnya. Gugus karboksilat pada asam oleat dapat direaksikan dengan senyawa yang mengandung gugus isosiinat, misalnya metilen-4,4'-difenildiisosiinat membentuk gugus fungsi uretan (-NHCOO-). Oleh karena itu, asam oleat dapat dipergunakan sebagai monomer dalam sintesis poliuretan.

Produk poliuretan dapat dijumpai dalam berbagai bidang kehidupan. Hal ini disebabkan karena bervariasinya densitas dan kekakuan poliuretan. Poliuretan dapat dijumpai sebagai komponen kendaraan yang meliputi bagian interior dan eksterior misalnya bumper, panel-panel body dan tempat duduk. Poliuretan digunakan di bidang kedokteran sebagai bahan pelindung muka,

kantung darah dan bahan tabung. Selain itu poliuretan digunakan untuk furnitur, bahan bangunan dan konstruksi, pipa, alat-alat olah raga serta sebagai bahan pembungkus (Eli Rohaeti, 2005: K-1). Pada industri kertas, poliuretan digunakan sebagai bahan pelapis permukaan rol yang digunakan pada proses pengkajian kertas.

Senyawa yang mengandung gugus hidroksil dan gugus karboksilat dalam penelitian ini masing-masing adalah polioksietilen glikol bermassa molekul 400 (PEG 400) dan asam oleat, sedangkan senyawa diisosiinat yang digunakan adalah metilen-4,4'-difenildiisosiinat (MDI). Kereaktifan metilen-4,4'-difenildiisosiinat disebabkan oleh struktur molekulnya yang simetri dan memiliki dua gugus isosiinat dengan kereaktifan yang sama. Kereaktifan diisosiinat merupakan faktor penting dalam mensintesis poliuretan. Diisosiinat aromatik bersifat lebih reaktif dibandingkan diisosiinat

## Biodegradasi poliuretan hasil

alifatik dan gugus diisosiyanat pada karbon primer dapat bereaksi lebih cepat dibandingkan gugus diisosiyanat pada atom karbon sekunder atau karbon tersier (Eli Rohaeti, 2005: K-2).

Perkembangan di bidang industri polimer dan kebutuhan akan polimer dari tahun ke tahun semakin berkembang, termasuk diantaranya poliuretan. Selain itu seiring dengan bertambahnya konsumsi polimer, khususnya poliuretan akan timbul masalah lain yaitu masalah limbah poliuretan. Adanya penumpukan limbah polimer dapat menyebabkan pencemaran lingkungan. Oleh karena itu diperlukan penanganan secara khusus, artinya limbah poliuretan menjadi produk reaksi yang tidak membahayakan lingkungan diantaranya melalui teknik biodegradasi.

Biodegradasi poliuretan merupakan proses perusakan poliuretan dengan cara biologis. Biologis karena prosesnya menggunakan mikroorganisme untuk menguraikan polimer dengan cara mengkatalisis berbagai reaksi hidrolisis dan oksidasi gugus-gugus fungsi dalam senyawa poliuretan. Gugus-gugus fungsional yang bisa terhidrolisis akan lebih memudahkan dalam penguraian polimer-polimer bermassa molekul tinggi dalam lingkungan. Semakin rendah massa molekul-molekul polimer, maka semakin cepat pula polimer itu terdegradasi (Steven, 2001: 146).

Poliuretan dengan monomer dari bahan alam seperti polisakarida, pektin dan amilum akan mudah terbiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada di alam, baik terbiodegradasi sempurna maupun sebagian. Asam oleat sebagai salah satu monomer yang berasal dari bahan alam dapat digunakan sebagai bahan campuran dalam pembuatan poliuretan yang dapat dibiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada di alam. Poliuretan yang bermassa molekul besar akan dihidrolisis oleh enzim yang dikeluarkan oleh mikroorganisme menjadi poliuretan yang bermassa molekul lebih ringan dan senyawa-senyawa sederhana seperti  $\text{CO}_2$ .

Penelitian Dodi Vevanto (2005) yang berjudul "Biodegradasi Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak sawit kasar dengan metilen-4,4'-difenildiisosiyanat (MDI)" diperoleh kesimpulan bahwa poliuretan yang berasal dari PEG 400 dan MDI paling mudah dibiodegradasi daripada poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi/terhidrasi-PEG 400-MDI. Hal ini karena

dalam poliuretan yang berasal dari asam lemak terhidrasi dan teroksidasi memiliki ikatan silang lebih banyak. Ikatan silang mungkin terjadi karena reaksi antara atom hidrogen dari gugus urea pada poliuretan dengan gugus isosiyanat maupun glikol sisa yang belum bereaksi pada awal polimerisasi. Ikatan silang ini merupakan perpanjangan rantai polimer yang membentuk gugus biuret maupun allofanat. Temperatur inkubasi yang dipilih pada penelitian tersebut adalah  $37^\circ\text{C}$ . Pada temperatur tersebut mikroorganisme dan enzim bekerja optimal untuk mengkatalisis poliuretan. Laju biodegradasi optimum pada hari ke-5, setelah itu laju akan turun. Hal ini dikarenakan pada 5 hari pertama nutrisi dalam media malka padat yang digunakan lebih banyak dan masih banyak gugus-gugus dalam poliuretan yang dapat dikatalisis.

Penelitian yang lain dilakukan oleh Eli Rohaeti, dkk (2004) dengan judul "Pengaruh Dua Macam Perlakuan Mikroorganisme terhadap Kemudahan Degradasi Poliuretan Hasil Sintesis dari Monomer Polietilen Glikol berat Molekul 400 dengan Metilen-4,4'-difenildiisosiyanat" menunjukkan bahwa biodegradasi dengan menggunakan lumpur aktif lebih efektif daripada dengan *Pseudomonas aeruginosa*, hal ini karena di dalam lumpur aktif banyak terkandung mikroorganisme yang dapat mendegradasi poliuretan. Adapun media yang digunakan adalah media Luria Bertani (LB) cair. Penelitian sebelumnya yang juga dilakukan oleh Eli Rohaeti, dkk (2002) berjudul "Biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari Amilosa-PEG400-MDI menggunakan Lumpur Aktif", telah berhasil disintesis poliuretan yang mudah terbiodegradasi oleh lumpur aktif dalam media malka padat. Semakin tinggi kadar amilosa semakin mudah didegradasi. Sehubungan dengan itu perlu dilakukan penelitian mengenai biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari asam oleat-PEG-MDI dengan menggunakan lumpur aktif dalam media malka padat untuk dapat memberikan alternatif pemecahan masalah limbah poliuretan.

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh penambahan asam oleat dalam poliuretan terhadap laju biodegradasi poliuretan. Polimerisasi dilakukan pada suhu antara  $5^\circ\text{C}$  -  $10^\circ\text{C}$  hingga terbentuk poliuretan precure. Selanjutnya dilakukan proses curing. Poliuretan yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui gugus fungsi, ikatan silang dan derajat kristalinitas. Langkah selanjutnya poliuretan dibiodegradasi selama 30 hari dalam lumpur aktif dan dikarakterisasi kembali

untuk mengetahui pengaruh biodegradasi terhadap gugus fungsi, kehilangan massa, dan kristalinitas poliuretan.

Permasalahan yang ingin dipecahkan melalui penelitian dirumuskan sebagai berikut: Bagaimana karakter poliuretan hasil sintesis sebelum dan sesudah dibiodegradasi? Bagaimanakah pengaruh biodegradasi terhadap gugus fungsi dan derajat kristalinitas poliuretan hasil sintesis? Bagaimanakah pengaruh variasi lama inkubasi terhadap kehilangan massa poliuretan hasil sintesis?

Dengan demikian tujuan dari penelitian ini adalah menentukan karakter poliuretan hasil sintesis sebelum dan sesudah dibiodegradasi, mempelajari pengaruh proses biodegradasi terhadap gugus-gugus fungsi dan derajat kristalinitas poliuretan hasil sintesis, serta mempelajari pengaruh variasi lama inkubasi terhadap kehilangan massa poliuretan hasil sintesis

## Ekspirimen

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah FTIR merk Shimadzu-8300, XRD, inkubator, oven, autoklaf, *laminar flow*, *stopwatch*, pemanas listrik, termometer, cawan petri, dan alat-alat gelas lainnya.

Bahan-bahan yang digunakan antara lain : asam oleat teknis, metilen-4,4'-difenildiisosiyanat (MDI) dari E-merck dengan kualitas p.a., polietilen glikol 400 p.a., etanol 70 %, lumpur aktif, *Bacto* agar, kristal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , kristal  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , kristal  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , kristal  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , kristal  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , akuades, dan kapas.

### Prosedur Penelitian

#### Polimerisasi Poliuretan

Asam oleat, PEG400 dan MDI dengan variasi massa dalam gram yaitu 0:4:6 dan 2:4:6, untuk setiap polimerisasi dipakai  $\frac{1}{8}$  resep dimasukkan ke dalam gelas kimia berbeda yang dilengkapi dengan pengaduk. Kemudian dilakukan polimerisasi pada temperatur 5 - 10°C sehingga diperoleh poliuretan *preure*. Selanjutnya poliuretan *preure* dituang di atas cawan petri dan biarkan selama 1 jam di udara terbuka. Setelah itu dilakukan proses *curing* dalam oven pada temperatur 100°C selama 2 jam. Produk poliuretan yang dihasilkan kemudian dibiarkan

terbuka pada temperatur kamar dan siap dikarakterisasi.

### Karakterisasi Produk Poliuretan

#### Karakterisasi menggunakan Spektrofotometer FTIR

Metode yang digunakan untuk mengkarakterisasi sampel poliuretan adalah dengan penembakan sampel poliuretan berupa lembaran tipis dengan sinar infra merah di dalam alat spektrofotometer FTIR pada daerah panjang gelombang 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  sehingga diperoleh spektrum dari poliuretan hasil sintesis.

#### Karakterisasi menggunakan alat X-Ray Diffraction

Suatu sampel polimer diletakkan dalam suatu tempat sehingga dapat berotasi pada salah satu sumbu alat. Pada saat sampel polimer diputar dengan sudut  $2\theta$  sebesar 60 derajat pada salah satu sumbu alat dan seberkas sinar-X monokromatik dipancarkan ke arah sampel, maka perangkat bidang yang ada dalam kristal secara berurutan akan memantulkan berkas sinar-X. Selanjutnya berkas sinar-X yang dipantulkan akan diterima oleh detektor sehingga diperoleh difraktogram XRD dari poliuretan hasil sintesis.

#### Penentuan Derajat Peggembangan (*swelling*)

Uji derajat pengembangan dilakukan dengan cara memotong sampel dengan massa 0,003 gram, kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker. Selanjutnya gelas beker yang berisi sampel ditimbang, kemudian sampel direndam dalam larutan kanji 6,5 % pada temperatur 75°C selama 48 jam (Hardianto dan Mayorga, 2003). Kemudian larutan kanji dibuang, sementara sampel dibiarkan berada dalam gelas beker hingga mengering di udara terbuka. Proses selanjutnya adalah menimbang gelas beker yang berisi sampel hasil perendaman.

#### Pembuatan Medium Malka Padat

Medium malka padat dibuat dengan cara menambahkan *bacto agar* (6 gram) dan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sebanyak 0,4 gram ke dalam 400 mL aquades dalam labu Erlenmeyer kemudian ditutup dengan kapas bebas lemak dan aluminium foil, diletakkan dan disterilkan dalam autoklaf pada temperatur 120°C selama 15 menit. Kemudian didinginkan sampai temperatur 60°C. Setelah itu ditambahkan 8 ml Larutan A (1 Liter larutan yang mengandung 73,4 gram  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dan 32,4 grsm  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  pada pH 7,2), 8 mL larutan B (20,5 gram  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dalam air destilasi sampai volume 1 liter), dan 4 mL larutan C (1,83 gram  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

## Biodegradasi poliuretan hasil

dilartukan dalam air destilasi steril, kemudian 1 tetes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat ditambahkan kedalamnya sampai volume 1 liter) ke dalam larutan bacto agar di dalam ruang *laminar flow*, kemudian dikocok sampai homogen. Setelah itu dipindahkan ke dalam cawan petri masing-masing 25 mL per cawan. Setelah memadat disimpan pada temperatur kamar.

### Sterilisasi Poliuretan

Poliuretan dipotong-potong dengan massa 0.011 gram dan dicelupkan ke dalam etanol 70 % pada ruang *laminar flow*. Poliuretan dikeringkan dan disimpan di dalam cawan petri steril dan disimpan dalam oven pada temperatur 70°C sampai benar-benar kering. Poliuretan yang telah kering siap untuk dibiodegradasi.

### Biodegradasi Produk Polimer dalam Media Malka Padat

Campuran kultur lumpur aktif dituangkan ke dalam gelas kimia steril di dalam ruang *laminar flow*. Poliuretan yang telah disterilkan terlebih dahulu dicelupkan ke dalam kultur campuran dan diletakkan ke dalam cawan petri yang berisi medium malka padat serta dibiarkan dalam ruang bertemperatur 37°C selama 5 hari, 10 hari, 15 hari, 20 hari, 25 hari, dan 30 hari. Adapun penggantian medium dilakukan setiap 5 hari sekali.

Proses biodegradasi dihentikan dengan mencelupkan poliuretan ke dalam etanol 70 %. Kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades dan poliuretan siap untuk dikarakterisasi.

### Karakterisasi Poliuretan Sesudah Biodegradasi

Setelah dilakukan biodegradasi polimer, maka dilakukan karakterisasi untuk mengetahui seberapa besar pengaruh biodegradasi terhadap perubahan sifat polimer hasil sintesis. Sama halnya dengan polimer yang belum dibiodegradasi, polimer yang sudah dibiodegradasi juga dilakukan karakterisasi berupa penentuan kehilangan massa. Untuk mengukur kehilangan massa dilakukan dengan menimbang polimer sebelum dan sesudah dilakukan inkubasi. Persen kehilangan massa sesungguhnya dapat dihitung dengan memasukkan faktor koreksi massa yang diperoleh dengan memasukkan kontrol negatif ke dalam massa sampel awal sesungguhnya sebelum mengalami proses biodegradasi. Dengan demikian perlu disiapkan suatu kontrol negatif bagi polimer yang akan diinkubasi bersama mikroorganisme. Kontrol negatif adalah sampel polimer yang diinkubasi selama waktu tertentu tanpa mikroorganisme.

Analisis yang lain, yakni FTIR untuk melihat puncak serapan atau untuk menganalisis perubahan gugus fungsi akibat biodegradasi dan XRD untuk menganalisis derajat kristalinitas poliuretan setelah biodegradasi dengan cara membandingkan intensitas daerah kristalin dengan intensitas total (intensitas daerah kristalin + amorf) dari difraktogram XRD poliuretan.

### Teknik Analisis Data

#### Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

Untuk melihat puncak serapan dari gugus fungsi produk polimer dilakukan karakterisasi dengan spektroskopi infra merah (FTIR). Spektrum yang dihasilkan kemudian dibandingkan dengan spektrum FTIR poliuretan standar atau perdagangan untuk menentukan keberhasilan proses sintesis. Berdasarkan spektrum tersebut juga dapat diketahui pengaruh penambahan asam oleat terhadap keberhasilan proses sintesis.

#### Penentuan Derajat Penggembungan

Uji derajat penggembungan dapat dilakukan dengan cara merendam poliuretan di dalam larutan kanji 6,5% pada temperatur 75°C selama 48 jam. Apabila derajat penggembungan bernilai positif berarti poliuretan memiliki struktur berikatan silang. Semakin tinggi derajat penggembungan maka semakin sedikit jumlah ikatan silang poliuretan. Sebaliknya semakin rendah derajat penggembungan, maka semakin banyak jumlah ikatan silang poliuretan. Apabila derajat penggembungan bernilai negatif berarti poliuretan yang terbentuk memiliki struktur rantai polimer lurus atau bercabang. Derajat penggembungan dihitung dengan persamaan (1) berikut.

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan:

S = derajat penggembungan (%)

m<sub>2</sub> = massa polimer setelah direndam dalam larutan kanji(g)

m<sub>1</sub> = massa polimer sebelum direndam dalam larutan kanji(g)

#### Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Pola hamburan sinar-X dapat memberikan informasi tentang perbandingan daerah kristalin dengan daerah amorf dalam sampel polimer. Metode ini digunakan pada polimer sebelum dan sesudah terbiodegradasi. Analisis dengan XRD dilakukan untuk mengetahui perubahan keteraturan struktur (kristalinitas) poliuretan terbiodegradasi.

### Penentuan Kehilangan Massa

Analisis dengan menentukan persen kehilangan massa ini dilakukan dengan tujuan untuk menentukan seberapa besar pengaruh variasi waktu biodegradasi terhadap kehilangan massa polimer. Dalam hal ini dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (2), (3) dan (4). Dengan menghitung kehilangan massa poliuretan setiap periode lama inkubasi maka laju kehilangan massa (degradabilitas) poliuretan dapat diketahui.

Untuk menentukan massa sampel polimer awal sesungguhnya sebelum mengalami proses biodegradasi, maka perlu disiapkan adanya suatu kontrol negatif bagi polimer yang akan diinkubasi dalam mikroorganisme. Kontrol negatif adalah sampel polimer yang diinkubasi selama waktu tertentu tanpa adanya mikroorganisme. Massa sampel polimer sesungguhnya sebelum mengalami proses biodegradasi dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$W_i = W_{is} - (W_{is} \times C) \dots \dots \dots (2)$$

Keterangan :

$W_i$  = massa sampel sesungguhnya sebelum dibiodegradasi

$W_{is}$  = massa sampel awal tanpa faktor koreksi massa

$C$  = faktor koreksi massa

$$C = \frac{W_{ic} - W_{fc}}{W_{ic}} \times 100 \% \dots \dots \dots (3)$$

Keterangan:

$w_{ic}$  = massa sampel sebelum diinkubasi (dalam kontrol negatif)

$w_{fc}$  = massa sampel sesudah diinkubasi (dalam kontrol negatif)

Persen kehilangan massa sesungguhnya ditentukan dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{kehilangan massa} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \% \dots \dots \dots (4)$$

Keterangan :

$w_i$  = massa sampel sesungguhnya sebelum dibiodegradasi

$w_f$  = massa sampel sesudah dibiodegradasi

## Hasil penelitian dan pembahasan

Pada penelitian yang telah dilakukan diperoleh 2 jenis poliuretan hasil sintesis yaitu poliuretan dari asam oleat, PEG400, dan MDI diberi label PU1 dan poliuretan dari PEG400 dan MDI diberi label PU2. Polimerisasi dilakukan pada suhu 5-10°C. Proses curing dilakukan pada suhu 100°C selama 2 jam di

dalam oven. Sifat fisik poliuretan hasil sintesis ditampilkan dalam Tabel 1.

Poliuretan hasil sintesis memiliki penampilan fisik berbeda. Poliuretan dari asam Oleat-PEG400-MDI berwarna kuning muda, permukaannya halus-mengkilap, berbentuk seperti lembaran plastik-elastis, *yield* produk 26,533% dengan ketebalan 0,0025-0,0030 mm. Poliuretan dari PEG400-MDI berwarna kuning kecoklatan transparan, permukaannya halus-mengkilap, berbentuk lembaran plastik agak kaku, *yield* produk 37,440% dengan ketebalan sama. Dengan demikian penambahan asam oleat dalam sintesis poliuretan menghasilkan polimer dengan warna lebih muda, bentuknya lebih elastis dengan *yield* produk lebih rendah.

Tabel 1. Sifat Fisik Poliuretan Hasil Sintesis

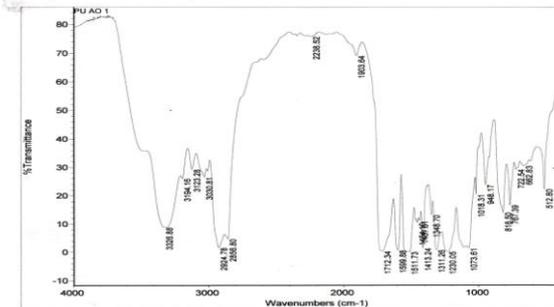
No	Pengamatan	Poliuretan	Sifat Fisik
1.	Warna	PU1	Kuning muda
		PU2	Kuning kecoklatan transparan
2.	Bentuk	PU1	Lembaran plastik, elastis
		PU2	Lembaran plastik, agak kaku
3.	Permukaan	PU1	Halus, sedikit mengkilap
		PU2	Halus, mengkilap,
4.	Massa Produk	PU1	0,398 g
		PU2	0,468 g
5.	Ketebalan	PU1	0,0025-0,0030 mm
		PU2	0,0025-0,0030 mm

Spektrum FTIR poliuretan PU1 dan PU2 sebelum dan sesudah biodegradasi masing-masing ditunjukkan oleh Gambar 1 dan 3. Hasil perhitungan derajat pengembangan dan kristalinitas poliuretan hasil sintesis masing-masing ditampilkan dalam Tabel 2 dan 3. Tabel 5 menunjukkan data kehilangan massa dan laju kehilangan massa poliuretan hasil sintesis.

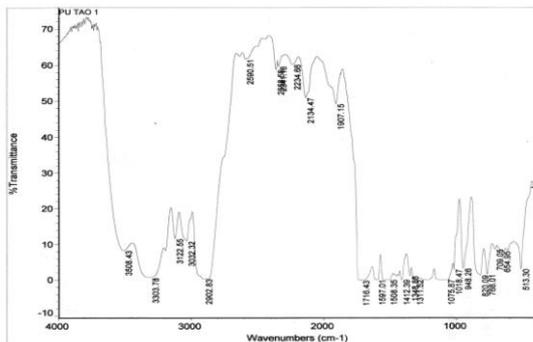
Berdasarkan Gambar 1, poliuretan berhasil disintesis dari asam oleat-PEG400-MDI ditunjukkan dengan adanya serapan -NH yang terikat pada C=O di daerah 3326,88 cm<sup>-1</sup> dan 3194,16 cm<sup>-1</sup>, C=O karbonil 1712,34 cm<sup>-1</sup>, serapan C-O uretan di daerah 1018,31 cm<sup>-1</sup>, dan serapan C-N-C di daerah 1413,24 cm<sup>-1</sup>. Adanya serapan di 1511,73 merupakan serapan pita amida II (sekunder). Serapan di daerah 1348,70 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya serapan ulur C-N amina siklik dari isosianurat. Serapan di daerah 1454,10 cm<sup>-1</sup>

## Biodegradasi poliuretan hasil

merupakan serapan C=O dari allofanat yang menunjukkan adanya ikatan silang allofanat.



(I)



(II)

Gambar 1. Spektrum FTIR Poliuretan PU1 (I) dan PU2 (II)

Spektrum FTIR poliuretan PU2 (PEG400-MDI) juga menunjukkan beberapa serapan yang hampir sama dengan poliuretan PU1. Hal ini ditunjukkan dengan adanya serapan -NH yang terikat pada C=O di daerah 3508,43  $\text{cm}^{-1}$  dan 3303,78  $\text{cm}^{-1}$ , C=O karbonil di daerah 1716,43  $\text{cm}^{-1}$ , serapan C-O uretan di daerah 1018,47  $\text{cm}^{-1}$  dan serapan C-N-C di daerah 1412,39  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan di 1508,35  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan pita amida II (sekunder). Serapan di daerah 1348,88  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya serapan ulur C-N amina siklik dari isosianurat. Serapan di daerah ~1450  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan C=O dari allofanat yang menunjukkan adanya ikatan silang allofanat. Perbedaan antara spektrum FTIR poliuretan adalah munculnya serapan  $\text{CO}_2$  di daerah 2358,58  $\text{cm}^{-1}$  dan serapan -N=C=N- di daerah 2134,47  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan  $\text{CO}_2$  dalam spektrum poliuretan PU2 (PEG400-MDI) berasal dari reaksi antara diisosianat berlebih dengan air atmosferik untuk memberi perpanjangan rantai melalui ikatan-ikatan urea yang melibatkan pembentukan asam karbamat tidak stabil terdekarboksilasi. Serapan -N=C=N- dalam spektrum poliuretan PU2 (PEG400-MDI) berasal dari reaksi autokondensasi beberapa diisosianat

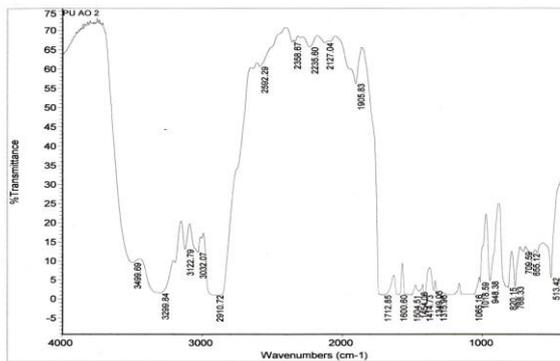
yang belum bereaksi dengan bantuan pemanasan dan disertai pelepasan  $\text{CO}_2$  (Hepburn, 1982:16). Kemampuan autokondensasi tersebut berasal dari kereaktifan gugus-gugus isosianat.

Keberadaan gugus isosianurat dalam poliuretan hasil sintesis dapat terbentuk dari reaksi trimerisasi tiga gugus isosianat bebas dengan adanya pemanasan (Hepburn, 1982:18). Proses pemanasan dapat terjadi pada saat proses *curing* dalam sintesis poliuretan. Rumus struktur isosianurat ditunjukkan oleh Gambar 2.

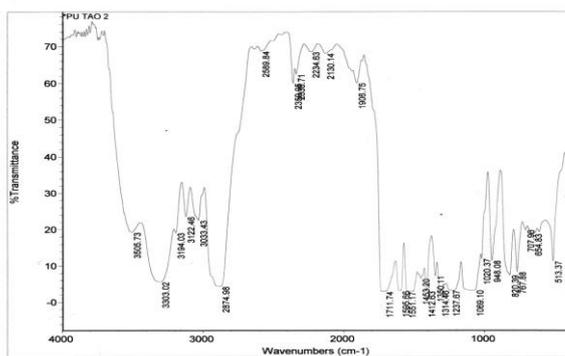
Gambar 2. Rumus Struktur Isosianurat

Serapan dari gugus allofanat berasal dari reaksi lebih lanjut antara gugus uretan dengan gugus isosianat berlebih (-NCO sisa yang belum berikatan dengan OH membentuk uretan) ditandai serapan di daerah 2238,52  $\text{cm}^{-1}$  untuk PU1 dan 2234,66  $\text{cm}^{-1}$  untuk PU2, melalui suatu reaksi adisi yang melibatkan nitrogen dari gugus uretan (Stevens, 2001: 469). Pembentukan allofanat dapat terjadi dengan bantuan panas, terutama panas pada saat proses *curing*.

Berdasarkan spektrum FTIR poliuretan PU1 setelah biodegradasi pada Gambar 2 dibandingkan dengan spektrum FTIR poliuretan PU1 sebelum biodegradasi pada Gambar 1 dapat dilakukan interpretasi sebagai berikut. Poliuretan PU1 sesudah biodegradasi pada daerah 1712,85  $\text{cm}^{-1}$  muncul serapan C=O karbonil yang intensitasnya berkurang, intensitas serapan C-O uretan pada 1018  $\text{cm}^{-1}$  berkurang, serapan -NH yang lebih lebar pada daerah 3299,85 dan 3499,69 menunjukkan bahwa jumlah gugus fungsi uretan (NHCOO) dalam poliuretan berkurang akibat biodegradasi. Serapan -(C=O)-O- ester di daerah 1230,05  $\text{cm}^{-1}$  intensitasnya berkurang menunjukkan bahwa gugus fungsi ini juga mengalami penurunan akibat biodegradasi.



(I)



(II)

Gambar 3. Spektrum FTIR PU<sub>1</sub>(I) dan PU<sub>2</sub>(II) sesudah biodegradasi

Spektrum FTIR poliuretan PU<sub>1</sub> setelah biodegradasi menunjukkan serapan yang hampir sama dengan serapan PU<sub>2</sub> sebelum biodegradasi dengan sedikit peningkatan intensitas serapan. Serapan -NH di daerah 3000 cm<sup>-1</sup> - 3500 cm<sup>-1</sup> mengalami penyempitan dan serapan -C=O uretan di daerah 1020,37 cm<sup>-1</sup> berkurang sedikit. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah gugus uretan dalam poliuretan berkurang. Serapan -N=C=N- karbodiimida di daerah 2130,14 cm<sup>-1</sup> berkurang dari sebelum biodegradasi, serapan -N=C=O di daerah 2234,63 cm<sup>-1</sup> tetap ada dengan intensitas kecil, serapan CO<sub>2</sub> di daerah 2359,95 cm<sup>-1</sup> bertambah setelah biodegradasi. Gugus -N=C=N- dapat bereaksi dengan air dari udara maupun media melalui reaksi hidrolisis menjadi gugus urea. Bertambahnya gugus urea menambah kerapatan di permukaan poliuretan, tetapi tidak serapat poliuretan PUAO sehingga gelembung CO<sub>2</sub> semakin tertahan di dalam poliuretan dan hanya sedikit yang lepas ke udara. Selain itu penguraian sedikit gugus uretan di dalam poliuretan menyebabkan penambahan CO<sub>2</sub>

Kenyataan ini menyebabkan serapan CO<sub>2</sub> dari poliuretan bertambah. Penambahan serapan CO<sub>2</sub> bisa disebabkan juga pada saat analisis sampel dengan spektrofotometer FTIR masih terdapat gas CO<sub>2</sub> yang dihasilkan dari reaksi gugus-gugus isosianat dari MDI yang berlebih di permukaan sampel poliuretan.

Tabel 2. Derajat Pengembangan Poliuretan Hasil Sintesis

No	Poliuretan	Derajat Pengembangan (%)
1	PU1	3,333
2	PU2	21,111

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semua poliuretan yang disintesis baik poliuretan PU<sub>1</sub> maupun PU<sub>2</sub> mengembang ketika direndam larutan kanji. Hal ini dibuktikan dengan derajat pengembangan bernilai positif (Tabel 2). Poliuretan PU<sub>1</sub> memiliki derajat pengembangan lebih kecil daripada poliuretan PU<sub>2</sub> yang berarti bahwa poliuretan PU<sub>1</sub> memiliki ikatan silang lebih banyak daripada poliuretan PU<sub>2</sub>.

Tabel 3. Kristalinitas Poliuretan Sebelum dan Sesudah Biodegradasi

No	Poliuretan	Kristalinitas (%)	
		Sebelum Biodegradasi	Sesudah Biodegradasi
1	PU1	40,718	28,571
2	PU2	33,799	31,506

Tabel 3 memperlihatkan bahwa poliuretan PU<sub>1</sub> memiliki derajat kristalinitas lebih besar dari poliuretan PU<sub>2</sub>. Namun, kedua jenis poliuretan hasil sintesis memiliki kristalinitas kurang dari 50% sehingga daerah amorfnya lebih banyak.

Sesudah biodegradasi terjadi penurunan kristalinitas. Penurunan kristalinitas tidak hanya terjadi pada intensitas daerah kristalin tetapi juga daerah amorf. Hasil perhitungan intensitas daerah kristalin dan amorf ditunjukkan oleh Tabel 4. Berdasarkan Tabel 4, dapat disimpulkan bahwa setelah proses biodegradasi masing-masing bagian kristalin dan amorf mengalami penurunan intensitas. Hal ini menjadi bukti bahwa bagian amorf dan kristalin diuraikan oleh enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme. Poliuretan PU<sub>1</sub>

## Biodegradasi poliuretan hasil

mengalami penurunan intensitas paling banyak pada daerah kristalin, sedangkan poliuretan PU2 mengalami penurunan intensitas paling banyak pada daerah amorf. Keadaan ini dapat dijelaskan bahwa bagian kristalin dalam poliuretan PU1 lebih banyak mengandung gugus-gugus yang dapat dihidrolisis oleh enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme dalam lumpur aktif daripada bagian amorf sehingga enzim lebih banyak membiodegradasi bagian kristalin daripada amorf. Hal ini dapat disebabkan keberadaan gugus uretan dan gugus isosianat yang dihidrolisis oleh enzim berada pada daerah kristalin (Eli Rohaeti dkk, 2003). Bila dibandingkan dengan poliuretan PU2 enzim lebih banyak membiodegradasi bagian amorf daripada kristalin, dengan kata lain bagian amorf lebih banyak mengandung gugus-gugus yang dapat dihidrolisis daripada bagian kristalin.

Tabel 4. Intensitas Daerah Kristalin dan Amorf Sebelum dan Sesudah biodegradasi

No	Poliuretan	Rata-rata Intensitas Sebelum Biodegradasi		Rata-rata Intensitas Sesudah Biodegradasi	
		Kristalin	Amorf	Kristalin	Amorf
1	PUAO	0,0490	0,0713	0,0220	0,0550
2	PUTAO	0,0320	0,0626	0,0230	0,0500

Tabel 5. Kehilangan Massa dan Laju Kehilangan Massa Poliuretan

No	Lama Inkubasi (Hari)	Kehilangan Massa (%)		Laju Kehilangan Massa ( $\mu\text{g}/\text{hari}$ )	
		PU2	PU1	PU2	PU1
1	5	3,216	8,136	154	258
2	10	10,609	8,136	123	134
3	15	24,334	12,364	147	129
4	20	33,309	14,110	84	100
5	25	43,309	17,842	80	89
6	30	43,309	17,842	67	61

Kehilangan massa poliuretan hasil sintesis baik semakin meningkat dengan meningkatnya lama biodegradasi, hal tersebut menunjukkan dengan meningkatnya waktu biodegradasi semakin banyak bagian molekul polimer yang diuraikan oleh mikroorganisme dalam lumpur aktif. Kehilangan massa total untuk poliuretan PU2 lebih tinggi

dibandingkan dengan kehilangan massa poliuretan PU1, hal tersebut menunjukkan bahwa adanya penambahan asam oleat dalam sintesis poliuretan akan menurunkan kemudahan biodegradasi polimer yang dihasilkan. Keadaan tersebut didukung oleh data ikatan silang dan kristalinitas poliuretan PU2 lebih tinggi dibandingkan dengan ikatan silang dan kristalinitas poliuretan PU1. Lebih tingginya ikatan silang dan kristalinitas akan menyulitkan enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme dalam lumpur aktif untuk mengakses PU2. Sebagaimana diungkapkan oleh Howard (2002) bahwa biodegradasi poliuretan tergantung pada beberapa sifat polimer antara lain ikatan silang dan kristalinitas. Walaupun intensitas bagian kristalin pada poliuretan PU1 lebih banyak berkurang daripada poliuretan PU2, namun keteraturan atau kerapatan struktur yang lebih menentukan kemudahan biodegradasi poliuretan oleh enzim.

Keberadaan gugus-gugus fungsi dalam poliuretan yang berperan sebagai substrat bagi enzim diantaranya  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{NHCOO}$ ,  $-\text{C}=\text{N}$  dalam trimer karboimida berada tersebar pada daerah kristalin maupun amorf dalam poliuretan, sehingga masing-masing daerah kristalin dan amorf sama-sama dapat di biodegradasi, hanya saja pada daerah mana gugus-gugus fungsi substrat tersebut paling banyak terkonsentrasi maka di bagian tersebut yang mengalami biodegradasi paling banyak. Molekul poliuretan yang di dalamnya terdapat bagian molekul ester dapat di biodegradasi yang disebabkan oleh aktivitas enzim esterase untuk menghidrolisis ikatan ester dalam rantai poliuretan (Howard, 2002).

Tabel 5 menunjukkan bahwa biodegradabilitas (laju kehilangan massa) poliuretan semakin menurun seiring meningkatnya waktu biodegradasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin lama biodegradasi semakin sedikit bagian molekul polimer yang dapat diakses atau dihidrolisis oleh enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme dalam lumpur aktif. Keadaan tersebut dapat disebabkan oleh permukaan molekul polimer yang dapat di biodegradasi semakin sedikit karena gugus fungsi yang dapat dihidrolisis oleh enzim sudah habis atau karena permukaan polimer telah jenuh tertutupi oleh produk degradasi.

Poliuretan PU1 menunjukkan laju kehilangan massa paling tinggi dalam penelitian ini pada waktu biodegradasi hari ke-5. Dengan demikian waktu

optimum untuk biodegradasi poliuretan PU1 adalah 5 hari. Pada biodegradasi hari ke-5 menunjukkan poliuretan PU1 lebih mudah dibiodegradasi dibandingkan dengan poliuretan PU2.

## Kesimpulan dan saran

### Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan sebagai berikut: poliuretan hasil sintesis memiliki gugus fungsi uretan dalam rantai utamanya. Poliuretan hasil sintesis dari asam oleat-PEG400-MDI memiliki derajat pengembangan lebih kecil dan kristalinitas lebih besar daripada poliuretan hasil sintesis dari PEG400-MDI. Penambahan asam oleat dalam sintesis poliuretan dari PEG400 dan MDI dapat meningkatkan laju kehilangan massa (degradabilitas) poliuretan dalam lumpur aktif dengan penggantian media setiap 5 hari. Keberhasilan biodegradasi ditandai dengan perubahan intensitas serta menghilangnya beberapa gugus fungsi pada spektrum FTIR poliuretan dan perubahan kristalinitas sesudah biodegradasi serta terjadi peningkatan kehilangan massa seiring meningkatnya waktu biodegradasi. Gugus uretan dan kristalinitas poliuretan hasil sintesis mengalami penurunan setelah biodegradasi. Penurunan kristalinitas poliuretan hasil sintesis dari asam oleat-PEG400-MDI lebih tinggi daripada poliuretan hasil sintesis dari

PEG400-MDI. Semakin lama waktu biodegradasi, semakin besar kehilangan massa poliuretan dan semakin kecil laju kehilangan massa poliuretan.

### Saran

Perlu dilakukan analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) terhadap poliuretan sesudah biodegradasi untuk mengetahui kerusakan permukaan akibat biodegradasi. Analisis massa molar poliuretan perlu dilakukan untuk mendukung bahwa biodegradasi menghasilkan senyawa yang telah mengalami pemutusan rantai utama atau memiliki massa molar lebih rendah. Studi efek segmen lunak yang berbeda terhadap kemudahan biodegradasi poliuretan berbasis asam oleat perlu dilakukan pula.

### Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih tidak terhingga disampaikan pada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional Republik Indonesia atas dana penelitiannya melalui Riset FUNDAMENTAL dengan surat perjanjian pelaksanaan pekerjaan penelitian nomor 137/H34.21/PL-HFUND/2009 tanggal 6 April 2009 sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik.

## Daftar Pustaka

- Dodi Vevanto (2005), Biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak sawit kasar dengan metilen-4,4'-difenildiisosiyanat (MDI), *Skripsi*, Yogyakarta.
- Eli Rohaeti, N.M.Surdia, C.L.Radiman, E.Ratnaningsih (2002), Biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari amilosa - PEG400 - MDI menggunakan lumpur aktif, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, Bandung, 311-317.
- Eli Rohaeti, N.M.Surdia, C.L.Radiman, E.Ratnaningsih (2002), Sintesis poliuretan dari amilosa - PEG400 - MDI dan biodegradasinya menggunakan *Pseudomonas aeruginosa*, *Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB kelima*, Melaka Malaysia, 329-336.
- Eli Rohaeti, N. M. Surdia, C. L. Radiman, E. Ratnaningsih (2003), Pengaruh variasi berat molekul PEG terhadap sifat mekanik poliuretan, *Jurnal Matematika & Sains*, **Volume 8 No. 2**, 63 – 66.
- Eli Rohaeti, N.M.Surdia, C.L.Radiman, E.Ratnaningsih (2003), Pengaruh variasi komposisi amilosa terhadap kemudahan biodegradasi poliuretan, *Jurnal Matematika & Sains*, **Volume 8 No.4**, 157-161.
- Eli Rohaeti, N.M.Surdia, C.L.Radiman, E.Ratnaningsih (2004), Pengaruh dua macam perlakuan mikroorganisme terhadap kemudahan degradasi poliuretan hasil sintesis dari monomer Polietilen Glikol berat molekul 400 dengan Metilen-4,4'-difenildiisosiyanat, *Proc.ITB Sains & Tek.*, **Volume 36A No.1**, 1-9.
- Eli Rohaeti (2005), Kajian tentang sintesis poliuretan dan karakterisasinya, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan*

## Biodegradasi poliuretan hasil

*Penerapan MIPA*, FMIPA UNY, Yogyakarta, K1 – K9.

Hardianto, H dan Mayorga, V. I. (2003), Pengaruh larutan kanji terhadap pembengkakan dan degradasi poliuretan. *Prosiding Seminar Sehari 70 Tahun Noer Mandsjoeriah Surdia*, 4.19 – 4.23.

Hepburn, C. (1982). *Polyurethane Elastomer*. England: Applied Science Publishers Ltd.

Howard, G.T. (2002). Biodegradation of polyurethane : A Review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **volume 49**, 245-252.

Steven, Malcolm P. (2001). *Polymer Chemistry*. (Diterjemahkan oleh Iis Sopyan). Jakarta: PT Pradya Paramita.