

BIODEGRADASI POLI(HIDROKSIBUTIRAT *co* CAPROLAKTON) DENGAN MENGGUNAKAN LUMPUR AKTIF

Oleh:

Budiman Anwar

Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA
Universitas Pendidikan Indonesia

ABSTRAK

Penelitian mengenai plastik yang terbiodegradasi di alam diperlukan dalam upaya penanganan masalah limbah plastik berbasis petrokimia. Lumpur aktif merupakan suatu materi yang mengandung berbagai jenis mikroorganisme dan secara umum digunakan untuk membiodegradasi bahan-bahan polimer. Bahan yang dibiodegradasi ialah homopolimer PHB dan PCL serta kopolimernya, semuanya merupakan hasil sintesis secara kimia melalui pembukaan cincin senyawa lakton. Polimer dibuat berbentuk film dan dibiodegradasi oleh lumpur aktif dalam media padat pada suhu 37°C dengan variasi waktu 2, 7, 14, 21 dan 28 hari. Hasil penentuan %-kehilangan berat menunjukkan bahwa semua polimer terbiodegradasi meskipun dengan laju biodegradasi yang berbeda. Hasil identifikasi dengan XRD menunjukkan bahwa laju biodegradasi dipengaruhi oleh derajat kristalinitas polimer. Makin tinggi derajat kristalinitas, laju reaksi makin lambat. Adanya monomer CL dalam PHB meningkatkan kemampuan akses mikroorganisme terhadap polimer, sehingga laju biodegradasi kopolimer lebih cepat daripada homopolimernya. Spektrum FTIR sebelum dan sesudah inkubasi tidak menunjukkan perubahan puncak serapan khas. Dengan demikian biodegradasi berlangsung melalui reaksi hidrolisis ikatan ester pada rantai polimer.

Kata kunci: *biodegradasi, poli(hidroksibutirat co caprolakton), PHB, PCL, lumpur aktif*

PENDAHULUAN

Penggunaan plastik, yang merupakan bahan polimer sintetik, sudah begitu memasyarakat. Sebagian besar perkakas penunjang kehidupan terbuat dari plastik mulai pengemas, alat-alat rumah tangga hingga komponen-komponen pesawat berteknologi tinggi. Nampaknya pemakaian plastik akan terus meningkat mengingat keunggulannya sifatnya, harganya yang murah, dan pemakaiannya praktis.

Masalah yang timbul kemudian akibat peningkatan pemakaian plastik adalah makin bertumpuknya limbah plastik. Meskipun plastik hanya menyumbang 3 ~ 6% dari total limbah perkotaan di seluruh dunia⁽¹⁾, namun ia sangat sulit terurai di lingkungan. Apalagi sejumlah penelitian telah dikembangkan untuk mendesain

bahan polimer agar tahan terhadap proses degradasi di lingkungan, seperti fotodegradasi dan biodegradasi. Hal ini apabila tidak segera ditanggulangi akan sangat berbahaya bagi kelestarian lingkungan hidup.

Cara penanggulangan yang paling bersahabat dengan lingkungan dan tidak menimbulkan masalah baru adalah proses biodegradasi, namun kebanyakan polimer yang digunakan secara besar-besaran pada saat ini tidak terbiodegradasi. Oleh karena itu penanggulangan limbah secara biodegradasi akan terwujud apabila polimer-polimer baru yang digunakan mudah terbiodegradasi dan fasilitas bioreaktor untuk limbah tersedia.

Penelitian untuk mendapatkan plastik yang mudah terbiodegradasi sudah banyak dilakukan, seperti blending fisik maupun kopolimerisasi antara polimer sintetik (poliolefin) dan polimer alam, namun hasilnya belum cukup memuaskan karena bagian polimer alamnya saja terbiodegradasi. Selanjutnya pendekatan yang menjanjikan untuk memperoleh plastik baru yang mudah terbiodegradasi adalah dengan meneliti biopolimer, memodifikasinya atau mancampurnya (blending) dengan polimer alam. Penelitian-penelitian lain telah menunjukkan pula bahwa beberapa poliester sintetik ternyata mempunyai sifat mudah terbiodegradasi.

Poli-R- β -hidroksibutirat (PHB) adalah material yang digunakan sebagai sumber energi cadangan dan sumber nutrisi pada mikroorganisme dan kini sedang menjadi objek penelitian secara intensif. Kini secara komersial PHB diproduksi melalui proses fermentasi⁽²⁾. Namun biaya produksi yang tinggi menjadi kendala untuk memproduksi polimer ini secara besar-besaran.

Untuk mengatasi kendala tersebut di atas diusulkan untuk mensintesis PHB secara kimia melalui polimerisasi pembukaan cincin lakton dengan bantuan suatu katalis. Hal ini diharapkan menjadi jalan alternatif yang lebih ekonomis daripada proses fermentasi.

Pada pihak lain policaprolakton (PCL), salah satu poliester yang disintesis melalui pembukaan cincin lakton, menunjukkan sifat tahan temperatur tinggi, bersifat termoplastik dan juga dapat terbiodegradasi, sehingga sangat menarik untuk diteliti lebih lanjut baik sebagai homopolimernya ataupun sebagai kopolimer dengan PHB.

Pada penelitian ini telah disintesis homopolimer PHB dan PCL serta kopolimernya melalui pembukaan cincin senyawa lakton dengan bantuan katalis distanoksan⁽³⁾ dan diamati seberapa jauh biodegradabilitas polimer-polimer tersebut terhadap berbagai mikroorganisme yang terdapat dalam lumpur aktif.

PERCOBAAN

1. *Material rujukan.*

Poli-(R)-3-hidroksibutirat (Aldrich Chemical Co.) dimurnikan melalui cara pengendapan dalam heksana dari larutannya dalam kloroform pada temperatur kamar dan dikeringkan selama dua hari⁽⁴⁾.

2. *Pembuatan katalis distannoksan.*

Campuran 14,9 gram Bu_2SnO dan 6,07 gram Bu_2SnCl_2 dalam 200 mL etanol 95% direfluks. Setelah enam jam, larutan transparan yang dihasilkan dipekatkan hingga terbentuk endapan berupa bubuk putih. Endapan dibiarkan di udara sehingga sebagian etoksi-distanoksan yang terbentuk berubah menjadi hidroksi-distanoksan, selanjutnya dilakukan rekristalisasi beberapa kali dengan heksana p.a. pada 0°C hingga dicapai titik leleh 109°~121°C.

3. *Sintesis Homopolimer dan Kopolimer.*

Distanoksan dalam heksana dimasukkan ke dalam reaktor polimerisasi dengan *syringe hypoermik*, kemudian heksana diuapkan. Katalis dalam reaktor 80°C dalam kondisi vakum selama 4 jam. Setelah reaktor polimerisasi dingin sampai temperatur kamar, monomer (R,S)-3-butirolakton atau caprolakton sebanyak 5 mL disuntikkan dengan *syringe* dan dilakukan *degassing* dua kali. Selanjutnya reaktor tersebut ditutup dalam kondisi vakum dan dilakukan polimerisasi pada temperatur dan waktu optimal (100°C selama 4 jam). Setelah itu reaktor dibuka, polimer yang dihasilkan dilarutkan dalam kloroform dipekatkan menjadi 40 mL. Larutan tersebut diendapkan dengan meneteskan ke dalam 300 mL eter. Endapan polimer yang terbentuk disaring dan dikeringkan dalam suasana vakum pada temperatur kamar. Pada pembuatan kopolimer dilakukan dengan cara yang sama tetapi monomer yang dimasukkan ke dalam reaktor terdiri dari butiolakton dan caprolakton dengan perbandingan tertentu^(5,6). Kopolimer yang terbentuk kemudian dibuat film dengan teknik *solvent-casting* dari larutan polimer dalam pelarut kloroform. Film-film yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam vakum agar mempunyai berat yang konstan dan selanjutnya dibiarkan pada suhu kamar selama dua minggu.

4. *Biodegradasi dengan Lumpur Aktif.*

Campuran media padat dibuat menurut standar ASTM G-22⁽⁷⁾, campuran kemudian dipanaskan sambil diaduk hingga homogen. Larutan ini selanjutnya dimasukkan ke dalam tabung reaksi tertutup untuk disterilisasi dengan alat autoclave. Uji biodegradasi dilakukan dengan menggoreskan lumpur aktif pada medium padat dalam cawan petri kemudian film polimer dengan ukuran tertentu

dan berat diketahui ditanam pada media tersebut, semua dilakukan dalam alat *laminar flow* dan dekat nyala api (kondisi steril). Selanjutnya cawan petri yang berisi film polimer dan lumpur aktif diinkubasi dengan variasi waktu 2, 7, 14, 21, dan 28 hari.

5. Karakterisasi Polimer

- a. Penentuan %-Kehilangan Berat. Polimer yang telah didegradasi selama waktu inkubasi tertentu dipindahkan dari media padat, kemudian dicuci dengan air suling dan dikeringkan dalam vakum hingga mempunyai berat konstan. Contoh polimer terbiodegradasi yang telah kering ditimbang, selanjutnya %-pengurangan berat polimer ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut

$$\% \text{kehilangan berat} = \frac{\text{massa awal} - \text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\%$$

Kurva laju biodegradasi polimer diperoleh dengan mengalirkan harga %-kehilangan berat terhadap waktu inkubasi.

- b. Difraksi Sinar-X (XRD). Polimer berupa film tipis atau serbuk dimasukkan ke dalam alat XRD kemudian dilakukan pengamatan pada layar XRD dan hasil pengukuran berupa intensitas difraksi sinar-X pada rentang sudut (2θ) $4^\circ - 90^\circ$
- c. Analisis Permukaan Secara SEM. Polimer dipotong sesuai ukuran yang diperlukan dan ditempelkan pada *specimen holder* menggunakan *double tape* di bawah mikroskop binokuler untuk memastikan posisi polimer yang akan dianalisis, kemudian dibersihkan dengan *hand blower*. Polimer tersebut selanjutnya diberi lapisan tipis *gold-paladium* dengan menggunakan alat *ion sputter JFC-1100*, hal ini dimaksudkan agar polimer menjadi bersifat konduktor. Contoh dimasukkan ke dalam *specimen chamber* pada alat *Scanning Electron Microscope JSM-35C* untuk dianalisis permukaannya. Pengamatan dilakukan pada layar SEM dengan pembesaran yang diinginkan dan selanjutnya dilakukan pemotretan.
- d. Karakterisasi denan FTIR. Pembuatan contoh analisis dengan FTIR menggunakan teknik Pellet-KBr. Contoh berupa pellet dimasukkan ke dalam alat spektrofotometer FTIR Shimadzu kemudian dilakukan pengamatan pada layar spektrofotometer FTIR dan dibuat spektrum serapannya pada daerah $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

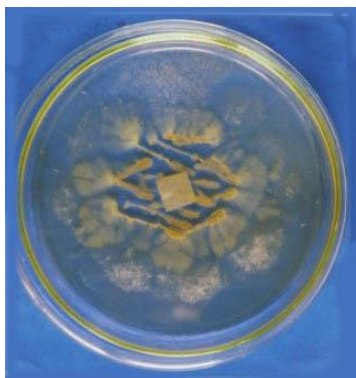
HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Sintesis Polimer

PHB yang dihasilkan pada polimerisasi β -butirolakton dengan katalis distanoksan adalah polimer dengan struktur sindiotaktik lebih dominan (persentase struktur isotaktik = 40%). Hal ini sangat berbeda dengan PHB mikrobial dengan struktur 100% isotaktik dengan konfigurasi (*R*)⁽³⁾. Pada pembuatan kopolimer PHB/CL digunakan campuran monomer dengan komposisi β -butirolakton 90%. Polimer-polimer yang dihasilkan kemudian dibuat film.

2. Biodegradasi dengan Lumpur Aktif

Film-film berukuran 1 x 1 cm dengan tebal 0,1 mm ditanam dalam media padat yang telah diberi lumpur aktif, selanjutnya diinkubasi dalam ruangan pada temperatur 37°C dengan variasi waktu inkubasi 2, 7, 14, 21, dan 28 hari. Pengamatan secara visual menunjukkan setelah inkubasi 2 hari mulai timbul koloni mikroorganisme, dan makin lama waktu inkubasi koloni mikroorganisme makin bertambah banyak dan tumbuh pada permukaan film polimer seperti ditunjukkan pada gambar 1 dan 2. Tumbuhnya koloni mikroorganisme ini secara kualitatif menunjukkan bahwa bahan polimer tersebut menjadi sumber karbon bagi pertumbuhan mikroorganisme, dengan demikian polimer tersebut dapat terbiodegradasi.



Gambar 1 Foto film PHB-sintesis setelah waktu inkubasi 21 hari.



Gambar 2 Foto film kopolimer PHB/CL setelah waktu inkubasi 21 hari. Tampak mikroorganisme sudah tumbuh pada seluruh permukaan film.

3. Penentuan %-Kehilangan Berat

Data %-kehilangan berat polimer setelah proses biodegradasi ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1 Data %-kehilangan Berat Polimer Pada Berbagai Waktu Inkubasi

Polimer	% - kehilangan berat				
	2 hari	7 hari	14 hari	21 hari	28 hari
PHB - mikrobial	0,93	90,35	100	100	100
PHB - sintetik	0,68	1,34	1,31	1,54	1,20
PCL	0,28	1,97	1,52	90,57	94,05
PHB/CL	1,02	5,70	79,54	89,55	98,04

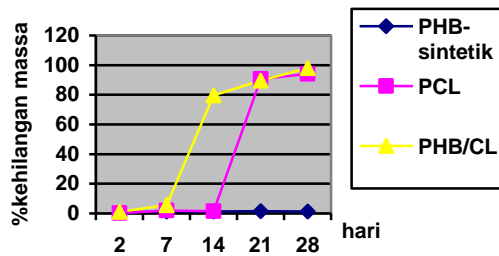
PHB-mikrobial (sebagai polimer rujukan) terbiodegradasi sempurna dengan laju biodegradasi relatif sangat cepat, yakni dalam waktu 7 hari 90% berat polimer hilang. Percobaan terhadap PHB-mikrobial ini bertujuan untuk memastikan bahwa lumpur aktif yang digunakan dalam proses biodegradasi mengandung mikroorganisme yang dapat mendegradasi PHB dan turunannya.

Berbeda dengan PHB-mikrobial, PHB-sintetik hanya sedikit terbiodegradasi yakni hanya sekitar 1% setelah 28 hari inkubasi. Hal ini berhubungan dengan konfigurasi PHB-sintetik yang mengandung konfigurasi sindiotaktik lebih dominan, sedangkan enzim yang dihasilkan mikroorganisme tidak mampu untuk memecah ikatan R-S dan S-S, sehingga PHB-sintetik terbiodegradasi sangat lambat.

Homopolimer PCL mengalami biodegradasi, pada awalnya laju biodegradasi berjalan lambat namun setelah waktu inkubasi 14 hari laju biodegradasinya meningkat secara tajam. Setelah waktu inkubasi 28 hari PCL hampir terbiodegradasi sempurna (94% berat hilang). Fenomena ini menimbulkan dugaan bahwa mikroorganisme perlu waktu untuk beradaptasi dengan PCL, sebelum memakannya.

Kopolimer PHB/CL terbiodegradasi cukup sempurna, setelah waktu inkubasi 28 hari 98% berat PHB/CL hilang. Seperti pada PCL pada awalnya laju biodegradasi berjalan lambat namun setelah waktu inkubasi 7 hari laju biodegradasi meningkat tajam.

Dengan demikian adanya penambahan sedikit monomer kaprolakton menyebabkan mikroorganisme dapat lebih cepat beradaptasi dengan polimer, sehingga dapat mendegradasinya. Disamping itu perbedaan kristalinitas antara kopolimer PHB/CL dan homopolimer PCL menyebabkan laju biodegradasi kopolimer PHB/CL lebih cepat daripada homopolimer PCL, seperti diperlihatkan pada gambar 3.



Gambar 3. Kurva %kehilangan massa untuk PHB-sintetik, PCL, kopolimer PHB/CL

4. Penentuan Derajat Kristalinitas (X_c) dengan XRD

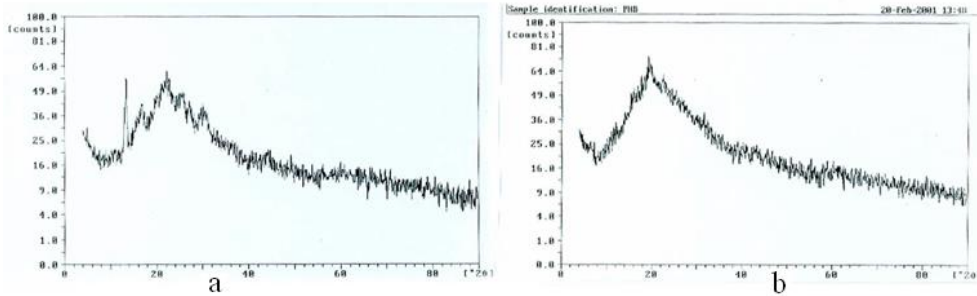
Derajat kristalinitas polimer dapat dihitung dari data intensitas difraksi dengan berbagai cara diantaranya metoda Ruland⁽⁸⁾, metoda Herman⁽⁸⁾, dan metoda Vonk⁽⁹⁾. Ketiga metoda tersebut memerlukan bantuan komputer dalam perhitungannya. Metoda alternatif yang lebih sederhana dalam menentukan derajat kristalinitas adalah dengan menentukan bagian kristalin dan amorf dari kurva difraksi⁽¹⁰⁾. Derajat kristalinitas (X_c) polimer yang ditentukan dengan membandingkan bagian kristalin dengan bagian kristalin+amorf ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2 Derajat Kristalinitas (X_c) PHB dan turunannya

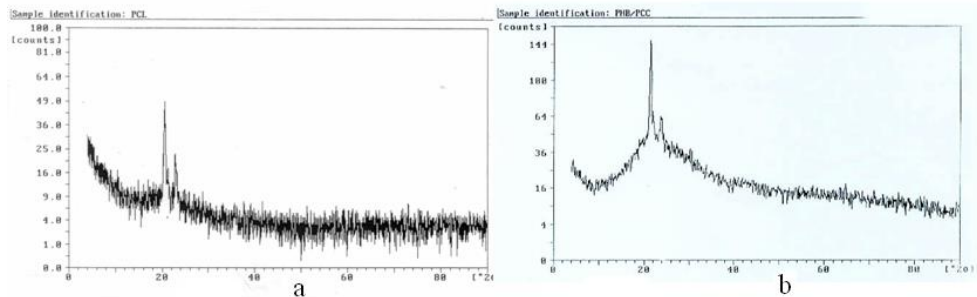
No.	Polimer	X_c (%)
1.	PHB - mikrobial	41
2.	PHB - sintetik	35
3.	PCL	38
4.	PHB/CL	26

Dari hasil di atas dapat dilihat bahwa derajat kristalinitas PCL lebih tinggi daripada PHB/CL, hal inilah yang menyebabkan laju biodegradasi PCL lebih lambat daripada kopolimer PHB/CL. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya⁽¹¹⁾ bahwa makin tinggi derajat kristalinitas, maka laju biodegradasi akan semakin menurun yang disebabkan akses enzim terhadap polimer akan lebih sulit pada kristalinitas yang tinggi.

Gambar 4 dan 5 dapat dilihat bahwa pola difraksi sinar-X PHB-mikrobial mirip dengan PHB-sintetik dan pola difraksi sinar-X kopolimer merupakan gabungan dari pola difraksi homopolimernya.



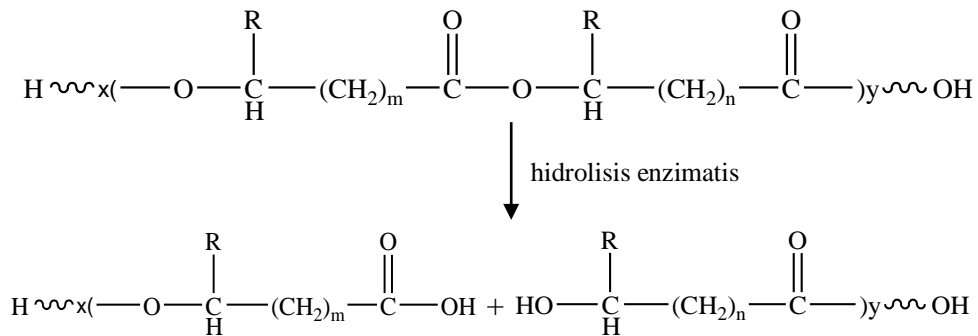
Gambar 4. kurva difraksi sinar-X PHB (a) PHB mikrobial (b) PHB sintetik



Gambar 5. kurva difraksi sinar-X PCL dan PHB/CL (a) PCL (b) PHB/CL

5. Karakterisasi dengan FTIR

Reaksi biodegradasi enzimatis pada suatu poliester pada umumnya merupakan suatu reaksi hidrolisis terhadap ikatan ester seperti diperlihatkan pada reaksi berikut:



Pada reaksi hidrolisis tidak terjadi perubahan gugus fungsi, yang terjadi hanya pemendekan rantai polimer.

Gugus-gugus khas yang terdapat dalam PHB dan kopolimernya adalah gugus C=O dan C–O dari ester, serta gugus-gugus metilen. Pita serapan khas untuk gugus-gugus tersebut diunjukkan pada tabel 3.

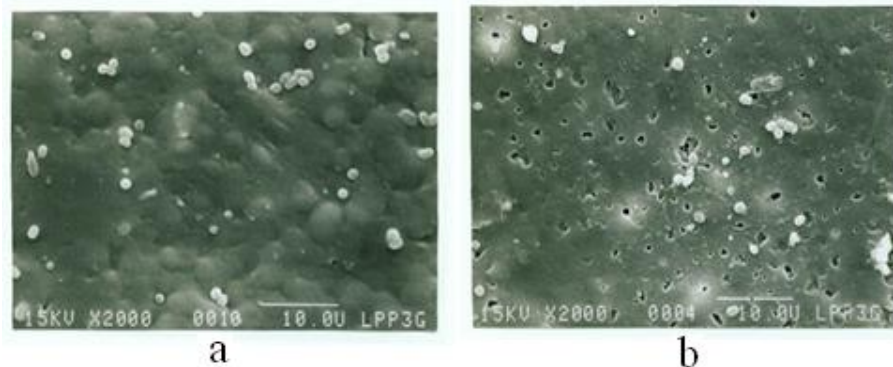
Tabel 3 Pita Serapan Gugus-Gugus yang Terdapat dalam PHB, PCL, dan kopolimernya

Gugus	Pita serapan (cm⁻¹)
C=O (ester)	1730 ~ 1720
C–O (ester)	1300 ~ 1000
uluran C–H (metilen)	2950 ~ 2800
tekukan C–H (metilen)	1470 ~ 1460
goyangan C–H (metilen)	740 ~ 720

Hasil identifikasi FTIR terhadap polimer baik sebelum diinkubasi maupun setelah diinkubasi menghasilkan pita serapan khas di atas. Oleh karena spektra serapan IR untuk polimer sebelum dan sesudah proses inkubasi tidak memberikan perubahan yang signifikan, bahkan dapat dikatakan identik, maka dapat disimpulkan bahwa mekanisme biodegradasi polimer oleh enzim yang dihasilkan mikroorganisme tertentu dalam lumpur aktif adalah melalui mekanisme hidrolisis.

6. Analisis Permukaan Secara SEM

Meskipun PHB-sintetik hanya sedikit terbiodegradasi (sekitar 1% kehilangan massa) tetapi proses biodegradasi tersebut telah membuat permukaannya rusak. Sebelum perlakuan biodegradasi permukaan film PHB-sintetis tidak terdapat lubang-lubang, akan tetapi setelah diinkubasi selama 28 hari terbentuk lubang-lubang di seluruh permukaan film PHB-sintetik (Gambar 6). Kerusakan ini disebabkan oleh kerja enzim hidrolase/depolimerase, hal ini menunjukkan pula bahwa degradasi enzimatik dimulai pada permukaan film dan diteruskan ke bagian dalam polimer.



Gambar 6 Foto SEM permukaan PHB-sintetik dengan pembesaran 2000x
(a) sebelum inkubasi (b) setelah waktu inkubasi 28 hari

KESIMPULAN DAN SARAN

Bersarkan analisis dari hasil yang diperoleh, maka pada penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Lumpur aktif yang digunakan mengandung mikroorganisme yang dapat mendegradasi poliester alifatik turunan laktone. Reaksi biodegradasi terjadi melalui pemutusan ikatan ester pada rantai polimer.
2. PHB-sintetik agak sukar terbiodegradasi, sedangkan PHB-mikrobia terbiodegradasi sempurna dengan laju biodegradasi relatif cepat. Meskipun PHB-sintetik mempunyai kristalinitas lebih rendah daripada PHB-mikrobia yang memudahkan akses mikroorganisme terhadap polimer, tetapi karena konfigurasi PHB-sintetik adalah sindiotaktik lebih dominan, maka mikroorganisme tidak mampu memecah ikatan dengan konfigurasi R-S dan S-S. Walaupun demikian, inkubasi selama 28 hari mikroorganisme sudah mulai dapat merusak permukaan film PHB-sintetik.
3. PCL hampir terbiodegradasi sempurna setelah waktu inkubasi 28 hari.
4. Adanya monomer kapolakton dalam PHB-sintetik menyebabkan mikroorganisme lebih cepat beradaptasi dengan polimer, sehingga kopolimer PHB/CL terbiodegradasi cukup sempurna.
5. Akses mikroorganisme pada kopolimer PHB/CL lebih mudah dibanding pada homopolimer PCL karena kopolimer mempunyai derajat kristalinitas lebih rendah daripada homopolimer pembentuknya, sehingga laju hidrolisis (biodegradasi) kopolimer lebih cepat daripada homopolimernya.

Dalam kaitannya dengan aplikasi polimer, maka perlu dilakukan penelitian mengenai sifat fisik maupun sifat mekaniknya agar dapat dikembangkan dan dimanfaatkan untuk pengganti bahan plastik yang tak terbiodegradasi. Meskipun bahan-bahan polimer yang diteliti semuanya terbiodegradasi akan tetapi sifat fisik dan mekaniknya masih kurang baik.

Sedangkan untuk lebih memahami proses biodegradasi yang diakibatkan lumpur aktif, perlu dilakukan penelitian-penelitian sebagai berikut:

1. Biodegradasi dengan mikroorganisme-mikroorganism tertentu sehingga dapat dipelajari mengenai mikrobiologi dan enzimologi proses biodegradasi tersebut.
2. Biodegradasi dengan memakai media cair, dimana kontak mikroorganisme dengan polimer lebih sempurna.
3. Biodegradasi dengan waktu inkubasi lebih lama, terutama untuk polimer-polimer yang mempunyai laju biodegradasi lambat.

DAFTAR PUSTAKA

- Schnabel, W. *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*; Hanser Publishers: New York, 1981
- Choi, J. dan Lee, S.Y. *Bioprocess Engineering* **1997**, *17*, 335-342.
- Suardi, *Polimerisasi β -butirolakton melalui pembukaan cincin dengan katalis distannoksan*; Tesis; Jurusan Kimia-ITB, 1999.
- Doi, Y. dan Koyama, N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5843-5851.
- Inoue, S. In *IUPAC Symposium on Ring-opening Polymerization*, Warsaw, Poland, **1992**, p. 467.
- Suardi, *Polimerisasi dan Karakterisasi Kopolimer β -butirolakton melalui pembukaan cincin dengan katalis distannoksan*; Tesis, Jurusan Kimia-ITB, **1999**.
- Annual Book of ASTM Standards* **1991**, G-22, 849-851
- Iguchi, M. *Practice of Polymer X-Ray Diffraction*, Chemistry Dept. ITB, **1999**.
- Vonk, C.G. *J. Appl. Crystallography* **1973**, *6*, 148.
- Billmeyer, F.W. *Textbook of Polymer Science*: John Wiley and Sons: New York, **1984**, p.288
- Kumagai, Y.; Kanesawa, Y.; Doi, Y. *Macromolecule Chemistry*, **1992**, *193*, 53.