

Sintesis Poliuretan Ramah Lingkungan



Eli Rohaeti

SINTESIS POLIURETAN RAMAH LINGKUNGAN

Oleh:

Eli Rohaeti

Undang-undang Republik Indonesia Nomor 19 Tahun 2002 tentang Hak Cipta

Lingkup Hak Cipta

Pasal 2:

1. Hak Cipta merupakan hak eksklusif bagi Pencipta atau Pemegang Hak Cipta untuk mengumumkan atau memperbanyak ciptaannya, yang timbul secara otomatis setelah suatu ciptaan dilahirkan tanpa mengurangi pembatasan menurut peraturan perundang-undangan yang berlaku.

Ketentuan Pidana

Pasal 72:

1. Barangsiapa dengan sengaja atau tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksudkan dalam Pasal 2 ayat (1) atau Pasal 49 ayat (1) dan (2) dipidanakan dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah).
2. Barangsiapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil Pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksudkan dalam ayat (1) dipidanakan dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

SINTESIS POLIURETAN RAMAH LINGKUNGAN

Oleh:

Eli Rohaeti



2015

SINTESIS POLIURETAN RAMAH LINGKUNGAN

Cetakan Mei 2015

Penulis:
Eli Rohaeti

Editor: Kusmarwanti
Tata Letak: Ari Setyo Wibowo
Desain Cover: Majaji

Dicetak dan diterbitkan oleh:
UNY Press

Jl. Affandi (Gejayan), Gg. Alamanda, Kompleks FT
Kampus Karangmalang, Yogyakarta
Telp. (0274) 589346
Email: unypress.yogyakarta@gmail.com

ISBN 978-602-7981-64-5

isi di luar tanggung jawab percetakan
226 hlm; 16 x 23 cm

KATA PENGANTAR

Ucapan syukur Alhamdulillahirobbilalamin, penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT yang senantiasa melimpahkan nikmatNya sehingga akhirnya sampai pada tahap penyelesaian penulisan buku teks. Buku teks ini disusun berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan penulis selama 5 tahun anggaran 2007 – 2012 yang didanai oleh DIKTI DEPDIKNAS dan UNY melalui Riset Fundamental, Hibah Bersaing, serta UNGGULAN UNY.

Buku teks yang berjudul “Sintesis Poliuretan Ramah Lingkungan” terdiri atas bahasan pendahuluan, kajian tentang minyak nabati, poliuretan berbasis minyak kelapa sawit, poliuretan berbasis minyak kedelai, karakteristik poliuretan berbasis minyak kedelai teroksidasi, poliuretan berbasis minyak jarak, poliuretan berbasis asam lemak minyak jarak, serta poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak jarak terhidroksilasi. Pada setiap bahasan diungkap beberapa hasil penelitian tentang biodegradasi poliuretan berbasis minyak nabati tersebut yang diikuti dengan bahasan hasil karakterisasi poliuretan sebelum dan sesudah biodegradasi.

Buku teks ini dapat menjadi buku pegangan utama bagi mahasiswa jenjang Strata-1 yang mengambil mata kuliah Kimia Fisika Polimer, Kimia Organik Polimer, Kimia Makromolekul, serta bagi mahasiswa jenjang Strata-2 yang mengambil mata kuliah kapita Selekt Kimia. Selain itu, buku teks ini dapat menjadi sumber literature bagi para mahasiswa yang sedang menyelesaikan penelitian sebagai tugas akhir skripsi, tesis, maupun disertasi. Para peneliti yang menekuni bidang penelitiannya tentang polimer ramah lingkungan dapat menggunakan buku teks ini sebagai sumber literature.

Kami menyampaikan rasa terima kasih yang tidak terhingga kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional Republik Indonesia yang telah memberi kesempatan dan dana untuk melakukan riset FUNDAMENTAL dan HIBAH BERSAING serta UNY atas dana UNGGULAN UNY. Penulis juga menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Rektor UNY atas bantuan dana untuk penulisan buku ini serta disampaikan terima kasih kepada Prof. Dr. Endang Widjajanti LFX selaku reviewer atas segala saran, kritik, dan arahnya. Terima kasih disampaikan pula kepada tim peneliti Hibah Bersaing,

Fundamental, dan Unggulan UNY, yaitu Dr. rer. nat. Senam, Dr. Suyanta, Crys Fajar Partana, M.Si., dan Susila Kristianingrum, M.Si. yang telah berkolaborasi dalam penelitian sebagai bahan penyusunan buku teks ini serta berbagai pihak yang telah membantu penulis dalam penyelesaian buku teks ini.

Yogyakarta, November 2014

Penulis

DAFTAR ISI

	Hal
HALAMAN JUDUL	i
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
BAB I. PENDAHULUAN	1
BAB II. TINJAUAN TENTANG MINYAK NABATI	11
A. Minyak Kelapa Sawit	11
B. Minyak Kedelai	14
C. Minyak Jarak	21
BAB III. POLIURETAN BERBASIS MINYAK KELAPA SAWIT (CPO)	26
A. Sifat Fisika Kimia CPO dan CPO Teroksidasi	26
B. Poliuretan Hasil Sintesis Berbasis CPO	31
C. Biodegradasi Poliuretan Berbasis CPO	32
D. Hasil Karakterisasi Poliuretan Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi	34
BAB IV. POLIURETAN BERBASIS MINYAK KEDELAI	50
A. Isolasi Minyak Kedelai	50
B. Oksidasi Minyak Kedelai	51
C. Karakterisasi Minyak Kedelai	53
D. Polimerisasi Poliuretan Berbasis Minyak Kedelai	59
E. Biodegradasi Poliuretan Berbasis SBO dan OSBO	69
F. Karakterisasi Poliuretan Berbasis SBO dan OSBO Sebelum dan Sesudah Biodegradasi	70
BAB V. KARAKTERISTIK POLIURETAN BERBASIS MINYAK KEDELAI TEROKSIDASI	84
A. Karakter Poliuretan Berbasis OSBO dengan FTIR	84
B. Karakter Poliuretan Hasil Sintesis Setelah Proses Biodegradasi	90
BAB VI. POLIURETAN BERBASIS MINYAK JARAK	101
A. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, PEG400, dan TDI	101

B. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, 1,4-Butanadiol, dan TDI	113
C. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, Etilendiamin, dan TDI	128
D. Sintesis Poliuretan dari Minyak Jarak, Etilen Glikol, dan TDI	138
 BAB VII. POLIURETAN BERBASIS ASAM LEMAK MINYAK	
JARAK	148
A. Isolasi Asam Lemak Minyak Jarak	148
B. Oksidasi Asam Lemak	151
C. Karakterisasi Asam Lemak	152
D. Sintesis Poliuretan	155
E. Karakterisasi Poliuretan	157
F. Biodegradasi Poliuretan	161
 BAB VIII. POLIURETAN HASIL SINTESIS DARI ASAM LEMAK	
MINYAK JARAK TERHIDROKSILASI	173
A. Isolasi Asam Lemak dan Proteksi Gugus Fungsi Hidroksil pada Asam Lemak	173
B. Hidroksilasi Asam Lemak	178
C. Karakterisasi Asam Lemak, Asam Lemak Terhidrasi, dan Asam Lemak Teroksidasi	181
D. Sintesis Poliuretan	189
E. Karakterisasi Poliuretan	194
 Daftar Pustaka	 205
Glosarium	210
Indeks	212
Biodata Penulis	215

BAB I

PENDAHULUAN

Tujuan Instruksional

1. Mahasiswa dapat menjelaskan berbagai usaha untuk menanggulangi masalah limbah polimer.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan konsep biodegradasi polimer.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan beberapa penelitian untuk mendapatkan poliuretan ramah lingkungan.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh penggunaan media pada biodegradasi poliuretan.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan penggunaan lumpur aktif untuk proses biodegradasi polimer.

Poliuretan merupakan salah satu jenis polimer yang sangat unik dan luas pemakaiannya. Poliuretan pertama kali ditemukan pada tahun 1937 oleh Prof. Otto Bayer sebagai pembentuk serat yang didesain untuk menandingi serat nilon. Penelitian lebih lanjut menunjukkan bahwa poliuretan bukan saja dapat digunakan sebagai serat, tetapi dapat juga digunakan untuk membuat busa (*foam*), bahan elastomer (karet), plastik, lem, pelapis (*coating*), dan lain-lain.

Poliuretan merupakan bahan polimer yang mengandung gugus fungsi (-NHCOO-) dalam rantai utamanya. Jenis dan ukuran setiap monomer pembentuk poliuretan akan memberikan sumbangan terhadap sifat poliuretan yang dihasilkan. Hal ini membuat poliuretan dapat disintesis dengan massa jenis dan kekakuan bervariasi mulai dari elastomer yang sangat fleksibel hingga plastik kaku dan rigid. Bervariasinya massa jenis dan kekakuan poliuretan, sehingga produk poliuretan dapat dijumpai pada berbagai bidang kehidupan.

Nicholson (1997) menyatakan bahwa poliuretan merupakan polimer termoset yang terbentuk dari reaksi antara senyawa diisosianat dengan senyawa polifungsi yang mengandung sejumlah gugus hidroksil. Bahan dasar untuk membuat poliuretan merupakan polimer yang terdiri atas beberapa unit monomer dalam molekulnya, dikenal sebagai oligomer. Jenis oligomer yang dimaksud dapat berupa poliester ataupun polieter.

Secara prinsip, poliuretan dapat dibuat dengan cara mereaksikan dua bahan kimia reaktif yaitu polioliol dengan diisosianat, dan biasanya ditambahkan sejumlah aditif untuk

mengontrol proses reaksi dan memodifikasi sifat produk akhir (Hartomo, 1993). Kereaktifan diisosianat merupakan faktor penting dalam mensintesis poliuretan. Diisosianat aromatik bersifat lebih reaktif dibandingkan diisosianat alifatik, dan gugus diisosianat pada atom karbon primer dapat bereaksi lebih cepat dibandingkan gugus diisosianat pada atom karbon sekunder dan atom karbon tersier. Diisosianat komersial yang biasa digunakan, yaitu heksametilen-1,6-diisosianat (HMDI), metilen-4,4'-difenildiisosianat (MDI), dan campuran tolilen-2,4-diisosianat dengan tolilen-2,6-diisosianat (TDI) (Nicholson, 1997).

Metode yang umum dilakukan untuk mensintesis poliuretan adalah reaksi kondensasi biskloroformat dengan diamin pada temperatur rendah atau dengan mereaksikan suatu diol dengan diisosianat melalui metode polimerisasi larutan dan lelehan pada temperatur cukup tinggi. Poliuretan struktur linier dibuat melalui reaksi antara diol rantai pendek dengan diisosianat. Poliuretan struktur bercabang dan berikatan silang dibuat melalui reaksi diisosianat dengan senyawa yang pada satu molekulnya memiliki gugus hidroksil lebih dari dua, atau dibuat melalui reaksi glikol dengan diisosianat dengan penambahan sejumlah kecil senyawa polioliol. Penelitian lain menunjukkan bahwa poliuretan dapat disintesis dari minyak nabati, asam lemak campuran maupun asam oleat yang direaksikan dengan MDI dengan puncak serapan khas untuk poliuretan yang memiliki gugus ujung isosianat.

Konsumsi bahan polimer poliuretan khususnya di Indonesia setiap tahunnya mengalami peningkatan, terutama di bidang otomotif poliuretan yang dapat dijumpai sebagai komponen kendaraan yang meliputi bagian eksterior dan interior misalnya bumper, panel-panel *body*, tempat duduk, dan lain-lain. Di bidang kedokteran, poliuretan digunakan sebagai bahan pelindung muka, kantung darah, dan tabung. Selain itu, poliuretan telah digunakan pula untuk *furniture*, bangunan dan konstruksi, insulasi *tank* dan pipa, pabrik pelapis, alat-alat olahraga, serta sebagai bahan pembungkus. Pemakaian poliuretan akan terus meningkat mengingat keunggulan sifatnya dan pemakaiannya praktis.

Masalah yang timbul kemudian akibat peningkatan penggunaan poliuretan adalah makin bertumpuknya limbah poliuretan. Meskipun data limbah yang berasal dari poliuretan belum ada yang melaporkan, namun bila ditinjau dari penggunaan akhir polimer terlihat bahwa penggunaan poliuretan memberikan sumbangan terhadap limbah yang dihasilkan. Apalagi sejumlah penelitian telah dikembangkan untuk membuat bahan polimer yang tahan terhadap proses degradasi di lingkungan. Hal ini apabila tidak

segera ditanggulangi akan membahayakan kelestarian lingkungan hidup.

Usaha penanggulangan limbah polimer yang telah dilakukan adalah dengan proses daur ulang, insinerasi (pembakaran), dan ditanam di bawah permukaan tanah. Pada proses daur ulang, limbah polimer harus dikumpulkan dan dipilah-pilah terlebih dahulu sesuai dengan sifat kimianya dan hal inilah yang menjadi salah satu kendala. Di samping itu produk polimer hasil daur ulang mengalami penurunan mutu sehingga sulit untuk dipasarkan juga proses daur ulang bukanlah suatu penyelesaian akhir karena akan menimbulkan limbah polimer baru. Insinerasi memang lebih efektif untuk memusnahkan limbah polimer dan kalor pembakaran yang dihasilkan dapat dipakai sebagai sumber energi, tetapi cara ini selain ongkosnya sangat mahal juga menimbulkan polusi udara yang berbahaya dan mempercepat efek rumah kaca.

Cara penanggulangan yang dianggap paling bersahabat dengan lingkungan dan tidak menimbulkan masalah baru adalah dengan 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.

Biodegradasi polimer adalah perusakan polimer karena pengaruh mikroorganisme misalnya bakteri, jamur dan alga. Keadaan lingkungan yang dapat mempengaruhi proses biodegradasi meliputi suhu, pH, kelembaban, kadar oksigen, nutrisi, populasi mikroba (jamur, alga dan bakteri), dan lama biodegradasi yang sesuai.

Polimer yang terdapat di alam memiliki sifat yang tahan lama sehingga memungkinkan polimer dapat berkompetisi dengan bahan awet yang terdapat di lingkungan misalnya logam. Hal ini akan menyebabkan timbulnya masalah sosial yaitu berupa limbah sampah polimer yang semakin lama semakin menumpuk banyak. Apabila hal ini tidak segera ditangani maka akan membahayakan kelestarian lingkungan hidup. Penanggulangan polimer yang ramah lingkungan dapat dilakukan dengan cara peruraian (*degradable*) oleh lingkungan dengan bantuan sinar matahari dan mikroorganisme.

Mikroorganisme menguraikan polimer-polimer dengan mengatalisnya secara hidrolisis dan oksidasi. Semakin rendah massa molekul, maka polimer terdegradasi secara cepat. Suatu kombinasi antara gugus fungsional sensitif cahaya dan gugus

fungsional yang dapat terhidrolisis akan lebih efektif dalam proses degradasi polimer-polimer massa molekul tinggi dalam lingkungan.

Degradasi polimer adalah terjadinya perubahan struktur kimia polimer di bawah kondisi tertentu, yang pada akhirnya suatu polimer akan kehilangan daya gunanya. Setelah itu, dapat dilakukan uji standar yang tepat untuk polimer. Pada proses biodegradasi, uji standar dapat dilakukan pada polimer terkait dengan tingkat pertumbuhan mikroorganisme antara lain adalah kehilangan massa, perubahan kekuatan tarik, dan perubahan sifat fisik lainnya.

Hasil modifikasi polimer alam merupakan polimer yang dapat terbiodegradasi dengan baik. Polimer tersebut banyak dikembangkan untuk berbagai keperluan dan dapat diterima oleh lingkungan untuk proses biodegradasinya. Pada proses ini ada salah satu dari dua hal yang mungkin terjadi yakni terbiodegradasi secara total oleh alam atau terbiodegradasi sebagian sehingga sisa yang ada tidak membahayakan bagi lingkungan.

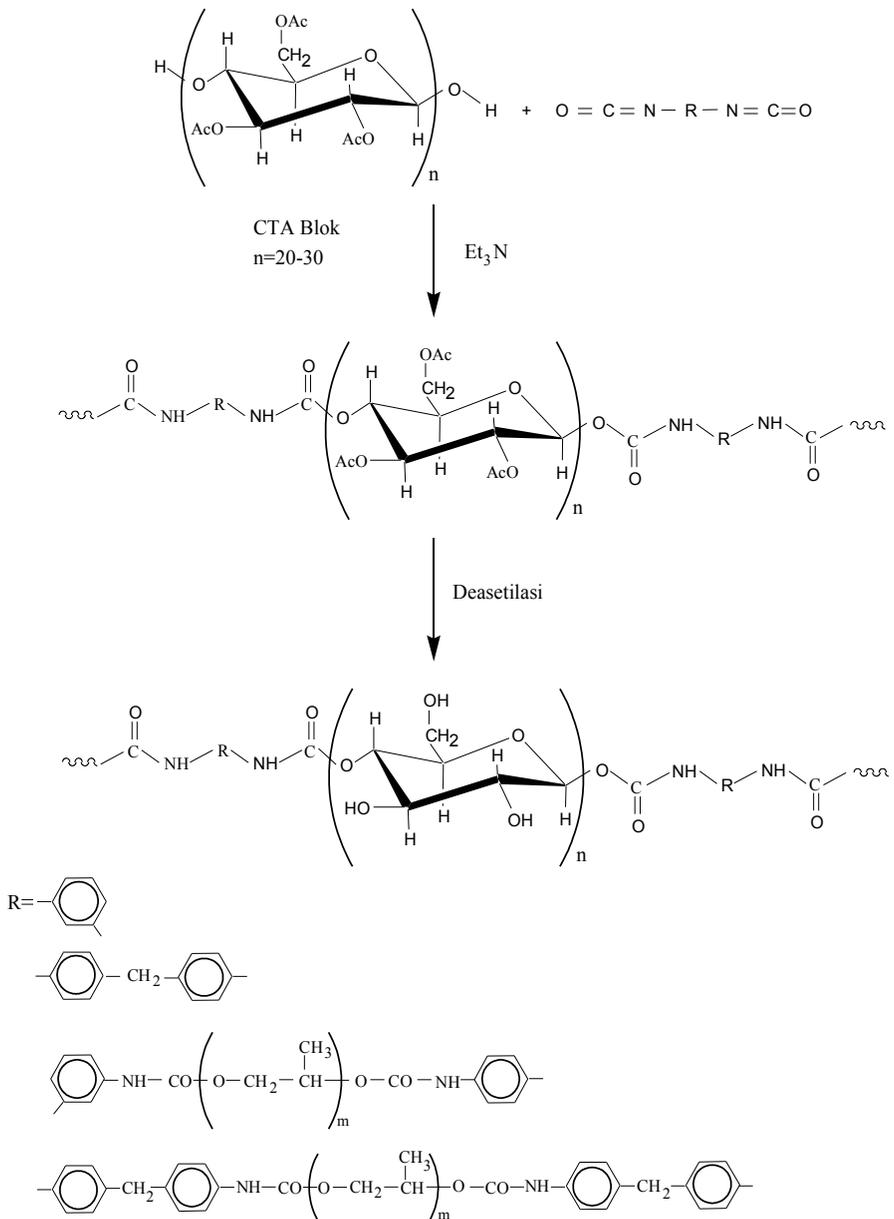
Penelitian untuk mendapatkan polimer yang mudah terbiodegradasi sudah banyak dilakukan, seperti blending fisik dan kopolimerisasi antara polimer sintetik (poliolefin) dengan polimer alam. Namun, hasilnya belum cukup memuaskan karena bagian polimer alam saja yang terbiodegradasi. Pendekatan yang menjanjikan untuk memperoleh polimer baru yang mudah terbiodegradasi adalah dengan meneliti biopolimer, memodifikasinya atau mencampurnya (blending) dengan polimer alam.

Penelitian untuk mendapatkan poliuretan yang dapat terbiodegradasi telah dilakukan dengan cara mereaksikan selulosa dengan diisosianat tanpa penambahan dan dengan penambahan polipropilen glikol. Namun, kopolimer blok yang dihasilkan dapat mengalami pemutusan rantai utama lebih cepat daripada selulosa oleh serangan enzim selulisin pada suhu 50°C dan pH 5 (Schnabel, 1981). Hatakeyama (1995) telah berhasil mensintesis poliuretan yang dapat terbiodegradasi menggunakan komonomer berupa lignoselulosa. Berbagai sumber tumbuhan seperti kraft dan kopi penghasil lignin dan sakarida dapat dibuat poliuretan lewat pencampuran dengan polietilen glikol atau polipropilen glikol dan direaksikan dengan difenilmetan diisosianat. Struktur kimia poliuretan yang dipreparasi dari bahan alam tergantung pada komponen tumbuhan sumber. Owen (1995) telah berhasil mensintesis poliuretan dari poli-D,L-asam laktat dengan pMDI (polimetilen polifenil poliisosianat) yang dapat terbiodegradasi pula. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa kehilangan berat poliuretan terutama disebabkan oleh terbiodegradasinya bagian PEG

dan polioli asam laktat. Selanjutnya, dalam penelitiannya diungkapkan pula kemungkinan terbiodegradasinya gugus uretan yang ada dalam poliuretan berdasarkan studi bahwa senyawa poliuretan terbiodegradasi melalui pembentukan intermediat berupa senyawa tolilen-2,4-diamin (TDA). Namun, penelitiannya masih terbatas untuk poliuretan dengan massa molekul rendah.

Hatakeyama (1995) dalam penelitiannya mengenai poliuretan yang dapat terbiodegradasi, mengungkapkan bahwa polimer alam memiliki suatu kereaktifan yang disebabkan adanya gugus fungsi pada molekulnya, seperti adanya gugus hidroksil. Dengan adanya gugus hidroksil, polimer alam seperti lignin dan polisakarida dapat berfungsi sebagai sumber polioli untuk sintesis poliuretan. Selain itu, lignin kraft dan lignin sulfonat dapat diubah menjadi polioli untuk pembuatan poliuretan. Polioli yang diperoleh dari lignin berfungsi sebagai koreagen yang cukup kompetitif secara ekonomis, terutama untuk pembuatan poliuretan jenis busa, adesif, dan pelapis. Bahan-bahan poliuretan hasil sintesis, terutama poliuretan yang mempunyai struktur ikatan silang, ternyata bersifat inert dan sukar terurai oleh mikroorganisme dibandingkan dengan poliuretan struktur linier.

Poliuretan yang dibuat dari bahan alam memiliki struktur kimia yang tergantung pada komponen bahan alam tersebut. Gambar 1.1. menunjukkan struktur kimia poliuretan yang dibuat dari lignin dan Gambar 1.2. menunjukkan struktur kimia poliuretan yang dibuat dari sakarida. Gambar 1.3. menyajikan pembuatan kopolimer blok hasil reaksi dari selulosa dan diisosianat dengan penambahan polipropilen glikol atau PPG untuk memperpanjang rantai polimer. Namun, kopolimer blok turunan selulosa dapat mengalami pemutusan rantai utama lebih cepat daripada selulosa, yang disebabkan oleh serangan enzim selulisin pada suhu 50°C dan pH 5 (Schnabel, 1981).



Gambar 1.3. Sintesis Kopolimer Blok Turunan Selulosa yang Dapat Terbiodegradasi

Mekanisme umum degradasi polimer menjadi molekul yang sederhana dapat dijelaskan secara kimia. Organisme hidup mempunyai kemampuan untuk memproduksi bermacam-macam enzim yang dapat menghancurkan struktur biopolimer. Kerja suatu enzim sebagai katalisator dalam merombak struktur polimer merupakan kerja yang spesifik, artinya suatu enzim tertentu hanya memiliki kemampuan untuk mengatalisis suatu reaksi kimia tertentu pula. Sebagai contoh, mikroorganisme penghasil enzim hidrolase dapat menghidrolisis poliuretan yang memiliki gugus uretan (-NH-COO-) sehingga poliuretan dapat didegradasi oleh mikroorganisme tersebut menjadi molekul yang lebih sederhana seperti senyawa amina dan gas karbondioksida.

Biodegradasi material organik, terutama polimer alam seperti selulosa, lignin, atau karet alam, dapat terjadi akibat serangan secara mikrobiologis terhadap material tersebut. Mikroorganisme mempunyai kemampuan memproduksi bermacam-macam enzim yang dapat bereaksi dengan polimer alam. Reaksi enzimatik terhadap polimer merupakan suatu proses kimiawi, sementara mikroorganisme memperoleh sumber makanan dari polimer. Fenomena biodegradasi terhadap material organik, termasuk polimer, terlihat dari fakta bahwa dalam siklus makanan di alam, secara langsung atau tidak, cepat atau berangsur-angsur, material yang ada akan berkurang jumlahnya, artinya material inilah yang sebagian atau seluruhnya digunakan sebagai sumber nutrisi oleh mikroorganisme.

Poliuretan yang dibuat dengan komonomer lignin dan sakarida dapat terbiodegradasi oleh bakteri tanah, yaitu *Flavobacterium sp*, *Pseudomonas sp*, dan *Aeromonas sp* (Hatakeyama, 1998). Hasil penelitian terdahulu menunjukkan bahwa poliuretan yang merupakan kopolimer hasil reaksi komonomer sakarida dengan diisosianat yang dicampur dengan polioliol (PEG atau PPG) memiliki kemudahan biodegradasi di antara kayu *beech* (*Fagus sieboldi*) dan kayu *cryptomeria* (*Cryptomeria japonica*) (Hatakeyama, 1995).

Studi tentang biodegradasi dapat dilakukan dalam lingkungan yang sesungguhnya; yaitu dipendam dalam tanah, atau dilakukan dengan metode simulasi. Metode simulasi dapat dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme campuran atau dengan mikroorganisme tertentu yang telah diketahui jenisnya.

Hasil yang ada menunjukkan bahwa laju biodegradasi oleh mikroorganisme campuran umumnya berlangsung lebih cepat, namun sukar untuk memperkirakan mekanisme degradasi yang terjadi.

Lumpur aktif merupakan suatu biomassa aktif berupa gumpalan (*flock*) dari berbagai macam mikroba. Lumpur aktif dapat diperoleh dari suatu proses pengolahan air limbah yang dilakukan secara biologis. Pada pengolahan limbah secara biologis (*biological waste treatment*), mikroorganisme dicampurkan ke dalam air limbah yang mengandung kotoran-kotoran organik, dan selanjutnya diaduk dengan metode aerasi. Dengan adanya oksigen, mikroorganisme aerob dapat mendegradasi kotoran-kotoran organik dan mengubahnya menjadi karbondioksida, air, material selular, atau produk-produk lainnya. Mikroorganisme dapat terus berkembang biak dalam campuran, yang selanjutnya dapat saling bergabung dan menggumpal (melalui proses flokulasi) membentuk suatu biomassa aktif yang disebut lumpur aktif (*activated sludge*).

Jenis mikroorganisme yang terdapat dalam lumpur aktif sangat bervariasi mulai dari bakteri, protozoa dan jamur. Kandungan mikroba dalam lumpur aktif pada suatu pengolahan limbah berbeda dengan pengolahan limbah yang lain. Beberapa jenis mikroorganisme telah tercatat berada dalam lumpur aktif pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Berbagai Jenis Mikroorganisme dalam Lumpur Aktif

Genus	Fungsi
Pseudomonas	Penghilang karbohidrat
Zooglea	Pembentuk flok
Bacillus	Pendegradasi protein
Athrobacter	Pendegradasi karbohidrat
Microthix	Pendegradasi lemak, pertumbuhan filament
Nacordia	Pertumbuhan filament
Acinetobacter	Penghilang fosfor
Nitrobacter	Nitrifikasi
Achromobacter	Denitrifikasi
Nitrosomonas	Nitrifikasi

Hasil penelitian produk poliuretan hasil sintesis dari amilosa - PEG400 - MDI dapat terbiodegradasi dengan menggunakan kultur murni *Pseudomonas aeruginosa* dan media LB (Luria Bertani) padat. Biodegradabilitas poliuretan semakin meningkat dengan bertambahnya amilosa yang digunakan dalam sintesis poliuretan. Dengan demikian, penambahan amilosa dalam sintesis poliuretan dapat meningkatkan kemudahan biodegradasi polimer. Penambahan amilosa dengan konsentrasi di atas 15% ternyata menyebabkan

penurunan biodegradabilitas atau kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis. Penurunan biodegradabilitas pada saat penambahan amilosa dengan konsentrasi lebih tinggi belum dapat dijelaskan dengan baik. Penggunaan media LB cair lebih efektif dibandingkan dengan media LB padat dalam biodegradasi poliuretan. Dalam media cair memungkinkan terjadinya kontak antara mikroorganisme dengan polimer lebih efektif dibandingkan dengan media padat.

Selanjutnya penggunaan lumpur aktif lebih efektif dibandingkan dengan *Pseudomonas aeruginosa* dalam membiodegradasi poliuretan. Dengan demikian penggunaan kultur campuran lebih efektif daripada kultur murni dalam biodegradasi polimer. Dalam kultur campuran terdapat berbagai mikroorganisme sehingga polimer akan lebih mudah terurai. Selain itu, ditunjukkan pula bahwa penggantian media lebih efektif daripada tanpa penggantian media dalam biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari amilosa – PEG400 – MDI yang diinkubasi dalam lumpur aktif dengan medium LB cair (Rohaeti dkk, 2004).

Asam lemak campuran yang berasal dari minyak sawit kasar dapat berperan sebagai monomer dalam sintesis poliuretan. Begitu pula dengan asam lemak yang telah dihidroksilasi secara hidrasi dan oksidasi dapat bereaksi dengan MDI untuk menghasilkan poliuretan. Semua produk poliuretan hasil sintesis masih bersifat *brittle* (rapuh) dan *processability*-nya (kemudahan diproses) masih rendah (Rohaeti, 2005). Dengan demikian, diperlukan riset lanjutan untuk memperbaiki *kebrittlean* dan kemudahan proses dari poliuretan hasil sintesis dengan cara penambahan bahan pemlastis. Selanjutnya, perlu dilakukan uji biodegradasi terhadap berbagai produk poliuretan hasil sintesis untuk mengetahui jenis dan komposisi monomer yang tepat sehingga dapat dihasilkan poliuretan ramah lingkungan. Selain itu, untuk mempelajari derajat dan perilaku poliuretan dalam biodegradasi menggunakan lumpur aktif maka perlu dilakukan beberapa karakterisasi. Karakterisasi dengan alat spektrofotometer IR (*Infrared*) diharapkan dapat diketahui perubahan gugus fungsi pada polimer akibat biodegradasi. Atas dasar uji kristalinitas dengan alat XRD (*X-Ray Diffractometer*) dapat diketahui perubahan keteraturan struktur polimer akibat biodegradasi. Pengamatan permukaan dengan alat SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dapat memberikan informasi tentang kerusakan permukaan polimer akibat biodegradasi.

BAB II

TINJAUAN TENTANG MINYAK NABATI

Tujuan Instruksional

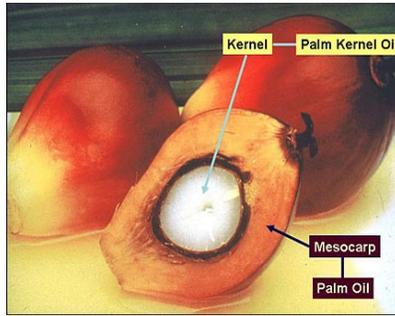
1. Mahasiswa dapat menjelaskan proses pembuatan minyak kelapa sawit, minyak kedelai, dan minyak jarak.
2. Mahasiswa dapat membedakan struktur minyak kelapa sawit, minyak kedelai, dan minyak jarak.
3. Mahasiswa dapat membedakan sifat fisika dan kimia antara minyak kelapa sawit, minyak kedelai, dan minyak jarak.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan oksidasi pada minyak nabati.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan proses isolasi asam lemak dari minyak nabati.

A. Minyak Kelapa Sawit

Secara garis besar buah kelapa sawit (*Elaeis guinensis* JACQ) terdiri dari serabut buah kelapa sawit terdiri dari serabut buah (*pericarp*) dan inti (*kernel*). Serabut buah kelapa sawit meliputi tiga lapis yaitu lapisan luar atau kulit buah yang disebut *pericarp*, lapisan sebelah dalam disebut *mesocarp* atau *pulp* dan lapisan paling dalam disebut *endocarp*. Inti kelapa sawit terdiri dari lapisan kulit biji (*testa*), endosperm dan embrio. *Mesocarp* mengandung kadar minyak rata-rata sebanyak 56%, inti (*kernel*) mengandung minyak sebesar 44%, dan *endocarp* tidak mengandung minyak. Gambar pohon dan buah kelapa sawit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



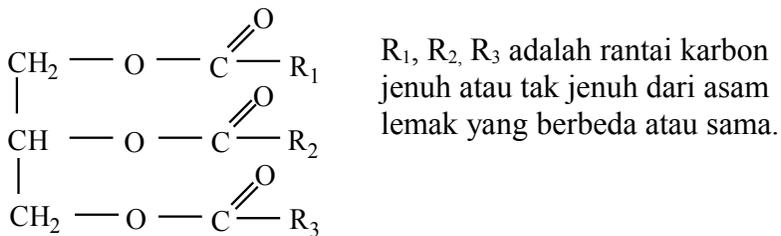
Gambar 2.1. (a) Pohon Kelapa Sawit



Gambar 2.1. (b) dan Buah Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit diperoleh dari pengolahan buah kelapa sawit. Proses mendapatkan minyak sawit adalah dengan cara dipres dengan alat *hydraulic press* atau dengan cara *sentrifuge* setelah dipanaskan. Buah yang sudah matang ditempatkan pada alat sterilisasi dengan dikenai pemanasan menggunakan uap air. Proses selanjutnya dilakukan pengepresan, kemudian bubur dan bijinya dipisahkan. Minyak didapatkan dari bubur yang dipres dengan alat *hydraulic press*. Pada proses sentrifugasi, buah dimasak dan diaduk dengan uap air sehingga didapatkan minyak beserta residunya yang dapat dipisahkan.

Seperti halnya lemak dan minyak lainnya, minyak kelapa sawit terdiri atas molekul trigliserida campuran yang tersusun dari gliserol dan asam-asam lemak campuran. Rumus senyawa trigliserida ditunjukkan oleh Gambar 2.2. berikut ini.



Gambar 2.2. Senyawa Trigliserida

Minyak kelapa sawit mengandung asam lemak dengan jumlah atom karbon yang bervariasi dari 14 hingga 18 atom karbon. Asam lemak penyusun minyak kelapa sawit antara lain asam miristat, asam oleat, asam stearat, dan asam linoleat. Asam oleat dan asam palmitat merupakan penyusun minyak kelapa sawit terbanyak.

Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Kelapa Sawit

No	Asam Lemak	Jenis Ikatan	Rumus Senyawa	Kandungan dalam Minyak Sawit (%)
1	Asam Miristat	Jenuh	$C_{14}H_{29}COOH$	1,1 – 2,5
2	Asam Palmitat	Jenuh	$C_{15}H_{31}COOH$	40 – 46
3	Asam Stearat	Jenuh	$C_{17}H_{35}COOH$	3,6 – 4,7
4	Asam Oleat	Tak Jenuh	$C_{17}H_{33}COOH$	39 -45
5	Asam Linoleat	Tak Jenuh	$C_{17}H_{31}COOH$	7 – 11

Sifat fisika minyak kelapa sawit meliputi warna, bau, rasa, titik cair dan titik didih, sedangkan sifat kimianya meliputi bilangan penyabunan, bilangan iodin, bilangan asam, bilangan peroksida (Ketaren, 1986: 253-254). Beberapa sifat fisika-kimia minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Sifat Fisika-Kimia Minyak Kelapa Sawit

Jenis Sifat	Minyak Kelapa Sawit
Massajenis (g/mL)	0,900
Titik leleh(°C)	27-50
Bilangan penyabunan (mg/g)	199-205
Bilangan iodin (g/g)	48-56

Sumber: Ketaren (1986)

Pengujian indeks bias dapat dipergunakan untuk menentukan kemurnian minyak. Semakin panjang rantai karbon dan semakin banyak ikatan rangkap maka indeks bias semakin bertambah besar. Alat yang digunakan untuk menentukan indeks bias berupa *refraktrometer* yang dilengkapi dengan pengatur suhu. Metode ini didasarkan pada pengukuran langsung sudut bias minyak yang dipertahankan pada temperatur tetap (Ketaren, 1986: 42).

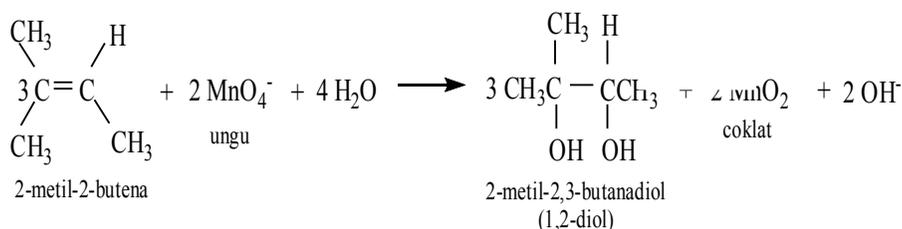
Densitas adalah perbandingan massa terhadap volume suatu sampel pada temperatur tertentu. Cara ini digunakan untuk semua

jenis minyak dan lemak yang dicairkan. Alat yang digunakan untuk penentuan densitas adalah piknometer (Ketaren, 1986:39).

Titik leleh dipengaruhi oleh massa molekul dan adanya gugus hidroksil. Semakin tinggi massa molekul, maka titik leleh dan titik didih semakin meningkat. Titik didih dari minyak akan semakin meningkat dengan bertambahnya panjang rantai karbon asam lemak dalam minyak (Ketaren, 1986:23-24).

Pembentukan gugus hidroksil dari asam lemak tak jenuh pada minyak kelapa sawit dapat menaikkan titik didih dan titik leleh dari minyak kelapa sawit tersebut (Fessenden & Fessenden, 1997:260).

Oksidasi pada minyak kelapa sawit merupakan proses pemecahan ikatan rangkap (C=C) yang ada dalam asam lemak dengan menggunakan oksidator sehingga menghasilkan dua gugus hidroksil untuk setiap ikatan rangkap yang dioksidasi. Penggunaan kalium permanganat sebagai oksidator dalam suasana basa, ternyata reaksi pada suhu kamar dapat menghasilkan produk reaksi berupa 1,2-diol (Fessenden&Fessenden, 1997: 130). Reaksi antara ion permanganat dengan 2-metil-2-butena dalam suasana basa diperlihatkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Reaksi antara Permanganat dengan 2-metil-2-butena pada Suasana Basa

B. Minyak Kedelai

Minyak kedelai diisolasi dari kedelai. Kedelai (*Glycine max L*) merupakan tanaman semusim yang biasanya diusahakan pada musim kemarau, karena sifat dari tanamannya yang tidak memerlukan air dalam jumlah banyak. Umumnya kedelai tumbuh di daerah dengan ketinggian 0 sampai 500 meter dari permukaan laut (Ketaren, 1986: 247). Klasifikasi botani dari tanaman kedelai adalah sebagai berikut.

Kingdom : *Plantae*
Filum : *Magnoliophyta*
Kelas : *Magnoliopsida*
Ordo : *Fabales*
Suku : *Fabaceae*
Subsuku : *Faboideae*
Marga : *Glycine*
(L.) Merr.
Spesies : ***Glycine max*** (kedelai putih)

Tanaman kedelai (Gambar 2.4.a.) merupakan spesies asli Asia Timur dan merupakan tanaman tahunan yang dapat tumbuh bervariasi dalam sifat pertumbuhan dan beratnya. Tanaman ini bisa tumbuh menjalar dengan tinggi tidak lebih dari 20 cm atau tumbuh tegak dengan tinggi mencapai dua meter. Kacang kedelai terdapat dalam ukuran dan warna kulit pembungkus biji yang bervariasi mulai dari hitam, biru, kuning dan bercorak yang dilindungi dari kerusakan oleh katiledon dan hipokotil. Biji kedelai (Gambar 2.4.b.) yang sudah masak mempunyai kulit yang keras dan tahan air.



(a)



(b)

Gambar 2.4. Tanaman Kedelai (a) dan Biji Kedelai (b)

Minyak kedelai dapat diisolasi dari biji kedelai melalui metode penyarian. Penyarian merupakan peristiwa pemindahan massa. Minyak kedelai yang semula berada dalam sel serbuk biji kedelai ditarik oleh cairan penyari menjadi larutan minyak kedelai dalam cairan penyari. Pada umumnya penyarian akan bertambah baik bila permukaan serbuk biji kedelai yang bersentuhan dengan cairan

penyari makin luas. Cara penyarian dibedakan menjadi infudasi, maserasi, perkolasi dan destilasi uap.

Maserasi merupakan cara penyarian yang sederhana. Maserasi dilakukan dengan cara merendam serbuk biji kedelai dalam cairan penyari. Cairan penyari akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel serbuk biji kedelai yang mengandung minyak. Minyak dalam serbuk biji kedelai merupakan zat yang dapat larut dalam larutan penyari. Minyak dalam serbuk biji kedelai akan larut karena adanya perbedaan konsentrasi minyak di dalam sel dengan yang di luar sel serbuk biji kedelai, maka minyak di dalam sel serbuk biji kedelai (lebih pekat) akan didesak ke luar sel. Peristiwa tersebut berulang sehingga terjadi keseimbangan konsentrasi antara larutan di luar dan di dalam sel. Keuntungan cara penyarian dengan metode maserasi adalah cara pengerjaan dan peralatan yang digunakan sederhana dan mudah dilakukan. Dalam industri, minyak kedelai dihasilkan melalui beberapa proses tahapan.

Pertama-tama kedelai dibersihkan dan dihancurkan, kemudian dialirkan ke dalam pemanas untuk mematikan enzim dan diekstraksi menggunakan pelarut heksana komersial. Selanjutnya, minyak kedelai dimurnikan, dan dikelompokkan untuk masing-masing aplikasi yang berbeda. Tahap pemurnian dilakukan dengan cara karbonasi kemudian dijernihkan dengan bahan penjernih (*bleaching agent*) (Beddu Amang dkk, 1996: 300-301).

Kadar minyak kedelai relatif lebih rendah dibandingkan dengan jenis kacang-kacangan lainnya, tetapi lebih tinggi daripada kadar minyak sereal. Kadar protein kedelai yang tinggi menyebabkan kedelai lebih banyak digunakan sebagai sumber protein daripada sebagai sumber minyak. Asam lemak dalam minyak kedelai sebagian besar terdiri dari asam lemak esensial yang sangat dibutuhkan oleh tubuh (Ketaren, 1986: 248).

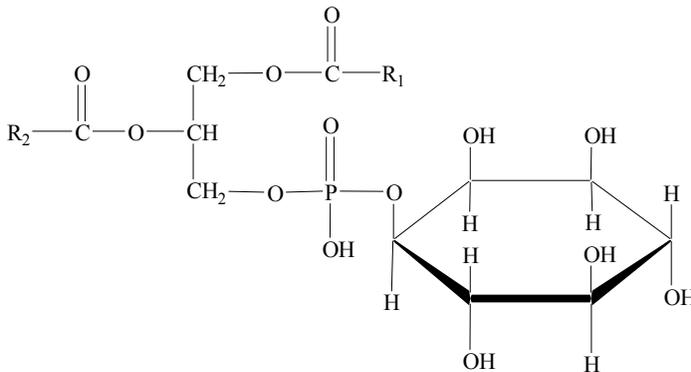
Asam lemak yang terkandung dalam minyak kedelai sebagian besar berupa asam lemak tidak jenuh dan asam lemak jenuh. Kandungan asam lemak jenuh pada minyak kedelai sekitar 15% dan untuk asam lemak tidak jenuh sekitar 85%. Kandungan asam lemak dalam minyak kedelai dapat dilihat pada Tabel 2.3. Senyawa lipositol adalah senyawa fosfolipid yang memiliki gugus hidroksil (-OH). Senyawa lipositol merupakan senyawa khas yang terdapat pada kedelai.

Minyak kedelai berbentuk cair pada kisaran temperatur relatif besar dan dapat dihidrogenasi untuk dicampurkan dengan minyak-minyak cair lainnya maupun semipadat. Umumnya minyak kedelai berwarna kuning muda. Minyak kedelai memiliki titik leleh 22-31°C, selain itu juga larut dalam etanol, eter, kloroform, karbon disulfida.

Tabel 2.3. Komposisi Kimia Minyak Kedelai

Komposisi	Kadar (%)
Asam lemak tidak jenuh:	
Asam lemak linoleat	15-64
Asam oleat	11-60
Asam linolenat	1-12
Asam arakidonat	1,5
Asam lemak jenuh:	
Asam palmitat	7-10
Asam stearat	2-5
Asam arakidat	0,2-1
Asam laurat	0-0,1
Fosfolipida	
Lesitin	Relatif kecil
Sefalin	Relatif kecil
Lipositol	Relatif kecil

Struktur molekul lipositol dari minyak kedelai ditunjukkan pada Gambar 2.5.



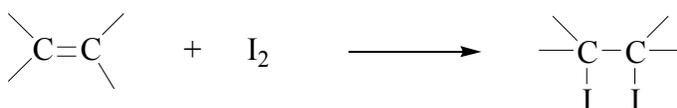
Gambar 2.5. Struktur Molekul Lipositol

Sifat fisika-kimia minyak kedelai dapat dilihat pada Tabel 2.4. Minyak kedelai memiliki bilangan hidroksil 4 – 8 mg/g, dapat dijadikan monomer dalam sintesis poliuretan.

Tabel 2.4. Sifat Fisika-Kimia Minyak Kedelai

Sifat	Nilai
Bilangan asam	0,3-3 (mg/g)
Bilangan penyabunan	189-195 (mg/g)
Bilangan iodin	117-141 (g/g)
Bilangan hidroksil	4-8 (mg/g)
Indeks bias (25 °C)	1,471-1,475 D
Massa jenis (25 °C)	0,916-0,922 (g/mL)

Umumnya pengujian sifat fisika dan kimia pada minyak kedelai digunakan untuk mengetahui jenis dan mutu dari minyak kedelai. Adapun standar mutu minyak kedelai berdasarkan sifat fisika dan kimia dapat dilihat dalam Tabel 2.5.



Gambar 2.6. Reaksi Iodin dengan Senyawa yang Memiliki Ikatan Rangkap

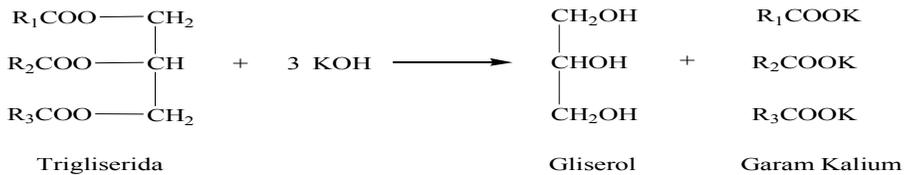
Tabel 2.5. Standar Mutu Minyak Kedelai

Sifat	Nilai
Bilangan penyabunan	Minimum 190 (mg/g)
Bilangan Iodin	129-143 (mg/g)
Indeks bias (20°C)	1,473-1,477 D
Massa jenis (15,5/15,5 °C)	0,924-0,928 (g/mL)
Bilangan asam	Maksimum 3 (mg/g)

Bilangan penyabunan minyak adalah jumlah KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan sejumlah sampel minyak. Bilangan penyabunan dinyatakan dalam jumlah miligram kalium hidroksida yang digunakan untuk menyabunkan 1 gram lemak atau minyak. Proses hidrolisis dengan menggunakan basa akan dihasilkan gliserol dan garam asam lemak. Hidrolisis dengan menggunakan basa ini disebut reaksi penyabunan yang ditunjukkan pada Gambar 2.7.

Bilangan iodin mencerminkan ketidakjenuhan asam lemak penyusun minyak kedelai. Asam lemak tidak jenuh mampu mengikat iodin dan membentuk senyawa yang jenuh. Banyaknya iodin yang diikat menunjukkan banyaknya ikatan rangkap. Semakin

banyak ikatan rangkap maka semakin banyak pula iodine yang dapat bereaksi sehingga semakin besar bilangan iodine. Bilangan iodine adalah banyaknya gram iodine yang dapat bereaksi dengan 100 gram minyak. Reaksi antara iodine dengan ikatan rangkap dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.7. Reaksi Penyabunan

Jumlah mol basa yang digunakan pada reaksi penyabunan ini bergantung pada jumlah mol asam lemak yang akan dihidrolisis. Pada asam lemak dengan masa molar tertentu, jumlah mol asam lemak tergantung pada panjang rantai karbon pada asam lemak tersebut. Jadi besar kecilnya bilangan penyabunan ditentukan oleh panjang atau pendeknya rantai karbon asam lemak atau dengan kata lain tergantung pada massa molar minyak (Ketaren, 1986: 46).

Indeks bias suatu zat adalah perbandingan sinus sudut sinar jatuh terhadap sudut sinar pantul dari cahaya yang melalui minyak. Pembiasan ini disebabkan adanya interaksi antara gaya elektrostatis dan gaya elektromagnetik atom-atom dalam molekul minyak. Pengujian indeks bias ini dapat digunakan untuk mengetahui kemurnian minyak. Semakin panjang rantai karbon dan semakin banyak ikatan rangkap maka akan terjadi penyimpangan berkas sinar yang menyebabkan nilai indeks bias semakin bertambah besar. Alat yang digunakan pada pengujian indeks bias berupa *refraktometer Abbe* yang dilengkapi dengan pengatur suhu (Ketaren, 1986: 42).

Massa jenis adalah perbandingan massa terhadap volume suatu sampel pada suhu tertentu. Cara ini digunakan untuk semua jenis minyak atau lemak yang dicairkan. Alat yang bisa digunakan untuk penentuan massa jenis adalah piknometer (Ketaren, 1986: 39).

Bilangan hidroksil menyatakan jumlah miligram asam asetat anhidrida yang diperlukan untuk mengesterkan satu gram minyak atau lemak yang nilainya sebanding dengan jumlah miligram KOH yang digunakan pada saat titrasi. Pada prinsipnya penentuan bilangan hidroksil diawali dengan melakukan asetilasi terhadap

sampel minyak kemudian dilanjutkan dengan titrasi menggunakan basa (KOH) sesuai dengan prinsip penentuan bilangan penyabunan. Bilangan hidroksil digunakan untuk menentukan gugus hidroksil reaktif yang sering terdapat dalam minyak atau lemak (Ketaren, 1986: 58). Semakin banyak gugus hidroksil aktif yang terdapat dalam minyak kedelai, maka semakin banyak pula gugus hidroksil yang dapat bereaksi dengan -NCO dari MDI untuk membentuk poliuretan.

Titik leleh dan titik didih minyak atau lemak bukan merupakan suhu yang tepat, tetapi merupakan kisaran pada suhu tertentu. Hal ini disebabkan minyak atau lemak tersusun oleh campuran gliserida dan komponen lainnya. Titik leleh minyak dipengaruhi oleh jumlah ikatan rangkap dan isomer ikatan rangkap *cis*, massa molekul dan adanya gugus hidroksil. Semakin banyak jumlah ikatan rangkap dan ikatan rangkap *cis* maka titik leleh minyak akan mengalami penurunan. Namun, semakin tinggi massa molekul, maka titik leleh dan titik didih minyak semakin meningkat (Ketaren, 1986: 23-24). Senyawa dengan massa molekul sama akan mengalami kenaikan titik leleh dan titik didih dengan adanya gugus hidroksil (Fessenden & Fessenden, 1997: 297).

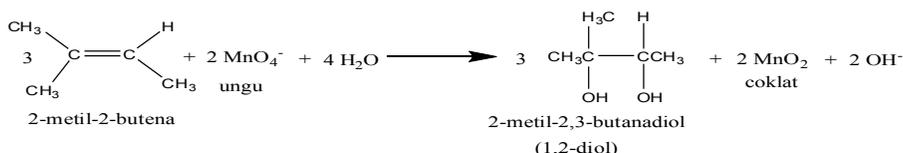
Adanya ikatan rangkap dalam struktur asam lemak minyak kedelai menyebabkan minyak kedelai dapat dioksidasi menghasilkan senyawa dengan gugus hidroksil. Proses oksidasi minyak kedelai merupakan proses pemutusan ikatan rangkap C=C pada asam lemak tak jenuh dalam minyak kedelai. Proses oksidasi dilakukan dengan menggunakan oksidator sehingga diperoleh penambahan gugus hidroksil baru. Salah satu oksidator yang biasa digunakan adalah kalium permanganat (KMnO₄). Beberapa sifat KMnO₄ dapat dilihat pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6. Beberapa Sifat KMnO₄

No	Sifat	Keterangan
1	Densitas dan fasa	2,703 g/ cm ³ , padat
2	Kelarutan dalam air	6,38 g/ 100 mL (20 °C)
3	Titik leleh	270 °C
4	Massa molar	158,04 g/ mol

Kalium permanganat encer dapat digunakan untuk mengoksidasi alkena menjadi glikol yaitu senyawa dengan dua gugus hidroksil berdampingan. Oksidasi ini terjadi karena ion permanganat menyerang elektron π pada ikatan rangkap dua. Hal

ini diperkuat oleh Fessenden dan Fessenden (1997: 414-415) yang menyatakan bahwa KMnO_4 dalam suasana basa dan dingin (25°C) dapat mengoksidasi ikatan π tanpa memutuskan ikatan sigma. Kalium permanganat dapat digunakan untuk mengoksidasi alkena menjadi diol. Oksidasi terjadi karena ion permanganat menyerang elektron π (π) pada ikatan rangkap dua. Reaksinya ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Reaksi Oksidasi 2-metil-2-butena dengan Kalium Permanganat

C. Minyak Jarak

Minyak jarak diisolasi dari biji jarak. Tanaman jarak termasuk dalam famili *Euphorbiaceae*, merupakan tanaman yang dapat mencapai ketinggian hingga 15 kaki (4,572 m). Bagian di bawah batang berwarna keputihan. Sebagian dahan dan ranting mempunyai warna kemerahan. Tumbuhan jarak berbunga dan berbuah sepanjang tahun.

Tanaman jarak mempunyai klasifikasi sebagai berikut:

Kingdom: *Plantae*

Divisium: *Magnoliophyta*

Kelas : *Magnoliopsida*

Ordo : *Malpighiales*

Familia : *Euphorbiaceae*

Subfamili : *Acalyphoideae*

Tribe : *Acalypheae*

Subtribe : *Ricineae*

Genus : *Ricinus*

Spesies : *Ricinus communis*

Tanaman jarak tumbuh liar di hutan, tanah kosong, sepanjang pantai, atau ditanam sebagai komoditi perkebunan. Selain itu, tanaman jarak dapat tumbuh di areal yang kurang subur asalkan pH tanahnya 6-7 dan drainase airnya baik, sebab akar jarak tidak tahan terhadap genangan air. Jarak merupakan perdu tegak yang tumbuh pada ketinggian antara 0-800 m di atas permukaan laut,

tinggi pohon 2-5 m, mudah dikembangbiakkan dengan biji-bijian yang telah tua. Jarak adalah tumbuhan menahun dengan batang bulat licin, berongga, dan berbuku-buku jelas dengan tanda bekas tangkai daun yang lepas, berwarna hijau kemerahan.

Tanaman jarak berdaun tunggal, tumbuh berseling, memiliki diameter 10-40 cm, lebar 15-50 cm, ujung daun runcing, tepi daun bergerigi, warna daun di permukaan atas hijau tua dan permukaan bawah hijau muda adalah *Jatropha curcas* (Gambar 2.9.a.) dan ada varietas yang berwarna merah yaitu tanaman jarak jenis *Ricinus communis* (Gambar 2.9.b.), memiliki tangkai daun panjang, berwarna merah, dan tulang daun menjari.



Gambar 2.9.a. *Jatropha curcas*

Gambar 2.9.b. *Ricinus communis*

Bunga tanaman jarak merupakan bunga majemuk berwarna kuning dan berkelamin tunggal serta berbentuk tandan yang tumbuh di ujung batang, memiliki banyak benang sari, tangkai putik sangat pendek berbentuk benang berwarna merah atau merah muda.

Tanaman jarak berbuah sekali dalam setahun. Buahnya berbentuk bulat agak lonjong dan berlekuk tiga, yang bergerombol pada tandan. Di dalam buah terdapat tiga ruang yang masing-masing berisi satu biji. Buahnya ada yang berambut berwarna hijau muda dan rambut berwarna merah, untuk tanaman jarak jenis *Ricinus communis*, sedangkan yang tidak berambut adalah tanaman jarak jenis *Jatropha curcas*. Biji jarak keras dan lonjong, berwarna coklat berbintik hitam seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. Biji jarak terdiri dari 20% kulit dan 80% biji (daging). Sebanyak 54% kandungan biji jarak berupa minyak (*crude oil*), dan sisanya karbohidrat, serat, abu, dan protein. Komposisi biji jarak ditunjukkan dalam Tabel 2.7. (Ketaren, 1986:265).



Gambar 2.10. Biji Jarak

Minyak jarak diperoleh dengan cara pengepresan atau ekstraksi pelarut dari biji tanaman jarak. Dalam bidang farmasi dikenal pula sebagai minyak kastroli. Kandungan minyak jarak rata-rata 48-57% dari biji kering. Minyak ini serba guna dan memiliki karakter khas secara fisik. Pada temperatur ruang, minyak jarak berfasa cair dan tetap stabil pada temperatur rendah maupun temperatur sangat tinggi. Minyak jarak diproduksi secara alami dan merupakan trigliserida yang mengandung 86% asam risinoleat.

Tabel 2.7. Komposisi Biji Jarak

Komponen	Jumlah (%)
Minyak	54
Karbohidrat	13
Serat	12,5
Abu	2,5
Protein	18

Pemanfaatan minyak jarak dan turunannya (derivat) sangat luas dalam berbagai industri seperti industri sabun, pelumas, minyak rem dan hidrolik, cat, pewarna, plastik tahan dingin, tinta, malam dan semir, nilon, farmasi (1% dari total produk dunia), dan parfum. Racun ricin merupakan produk sampingan dari proses pengolahan minyak jarak. Sebagai bahan farmasi, minyak jarak atau minyak kastroli digunakan untuk menetralkan rasa kembung (konstipasi) dan merangsang pemuntahan.

Minyak jarak tidak larut dalam petroleum eter dan minyak mineral lainnya, namun larut sempurna dalam alkohol pada temperatur kamar dan pelarut polar lainnya. Minyak jarak mempunyai warna yang bervariasi tergantung pada cara

mendapatkannya, biasanya berwarna kuning pucat, sangat kental dan mempunyai bau khas.

Minyak jarak mempunyai rasa asam dan dapat dibedakan dengan trigliserida lainnya karena massa jenis, kekentalan (viskositas) dan kelarutannya dalam alkohol relatif tinggi. Minyak jarak larut dalam etil-alkohol 95% pada temperatur kamar serta pelarut organik polar dan sedikit larut dalam golongan hidrokarbon alifatik. Nilai kelarutan dalam petroleum eter relatif rendah dan dapat dipakai untuk membedakan dengan trigliserida lainnya (Ketaren, 1986:266). Sifat fisika-kimia minyak jarak dapat dilihat dalam Tabel 2.8. Kandungan asam lemak minyak biji jarak dapat dilihat pada Tabel 2.9.

Tabel 2.8. Sifat Fisika-Kimia Minyak Jarak

Sifat Fisika-Kimia	Nilai
Viskositas, 25°C	6,3-8,8 st
Massa jenis 20/20°C	0,957-0,963 g/mL
Bilangan asam	0,4-4,0 mg/g
Bilangan penyabunan	176-181 mg/g
Bilangan tak tersabunkan	0,7 mg/g
Bilangan Iodin (Wijs)	82-88 g/g
Warna (<i>appearance</i>)	Bening
Indeks bias n_D^{25}	1,477-1,478
Titik nyala (<i>tag close cup</i>)	230°C
Titik nyala (<i>cleveland open cup</i>)	285°C
Titik api	322°C
Tegangan permukaan pada 20°C	39,9 dyne/cm

Adanya ikatan rangkap dalam struktur asam lemak tak jenuh dalam minyak jarak memungkinkan dilakukan oksidasi terhadap minyak jarak. Proses oksidasi minyak jarak merupakan proses pemecahan ikatan rangkap dua (C=C) yang ada pada asam lemak tidak jenuh dengan menggunakan oksidator sehingga diperoleh gugus hidroksil. Proses oksidasi dilakukan dengan menggunakan oksidator yaitu kalium permanganat (KMnO₄), pada temperatur kamar (sekitar 25°C) dalam suasana basa dan dingin dapat membentuk glikol (Fessenden & Fessenden, 1997:128). Glikol yaitu senyawa yang mempunyai dua gugus hidroksil yang terikat pada dua atom karbon yang berdampingan.

Tabel 2.9. Kandungan Asam Lemak Minyak Biji Jarak

Asam lemak	Jumlah (%)
Asam risinoleat	86
Asam oleat	8,5
Asam linoleat	3,5
Asam stearat	0,5-2,0
Asam dihidroksi stearat	1-2

Karakterisasi minyak jarak dan minyak jarak teroksidasi dapat dilakukan menggunakan alat spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dengan menentukan intensitas serapan gugus -OH dan gugus ikatan rangkap. Perbandingan antara spektrum FTIR minyak jarak dan spektrum FTIR minyak jarak teroksidasi adalah minyak jarak teroksidasi menunjukkan serapan ikatan rangkap menurun atau hilang dan intensitas serapan gugus -OH meningkat sehingga dapat membuktikan keberhasilan proses oksidasi.

BAB III

POLIURETAN BERBASIS MINYAK KELAPA SAWIT (CPO)

Tujuan Instruksional

1. Mahasiswa dapat menjelaskan perbedaan sifat fisika dan kimia antara minyak kelapa sawit sebelum dengan sesudah oksidasi.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan proses polimerisasi dan sifat fisika-kimia poliuretan dari minyak kelapa sawit.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan proses polimerisasi dan sifat fisika-kimia poliuretan dari minyak kelapa sawit hasil oksidasi.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan perbedaan spektrum FTIR dan ikatan silang antara poliuretan dari minyak kelapa sawit dengan poliuretan dari minyak kelapa sawit hasil oksidasi.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan proses biodegradasi poliuretan dari minyak kelapa sawit.
6. Mahasiswa dapat menjelaskan kemudahan biodegradasi poliuretan dari minyak kelapa sawit tanpa dan dengan oksidasi.

A. Sifat Fisika Kimia CPO dan CPO Teroksidasi

Bahan CPO berupa cairan kental, berwarna kuning jingga. Setelah proses oksidasi diperoleh CPO hasil oksidasi sebanyak 24%. Sebagai hasil proses oksidasi terhadap CPO dijelaskan pada uraian berikut. Sebelum proses oksidasi CPO berwarna kuning, setelah proses oksidasi dihasilkan CPO teroksidasi berwarna coklat. Proses oksidasi terhadap CPO dihasilkan cairan yang akan memadat pada suhu kamar sehingga penyaringan harus dilakukan dalam keadaan panas. Ke dalam filtrat ditambahkan kloroform sehingga terbentuk campuran yang terpisah dalam waktu lama menjadi dua fasa yaitu fasa organik dan fasa air. Fasa organik kemudian dievaporasi untuk mendapatkan hasil akhir minyak sawit teroksidasi dengan warna coklat muda yang akan membeku pada suhu kamar.

Hasil pengujian titik leleh dan titik didih CPO dan CPO teroksidasi ditunjukkan pada Tabel 3.1. Hasil pengujian densitas CPO dan CPO teroksidasi ditunjukkan pada Tabel 3.2. Hasil pengujian indeks bias CPO dan CPO teroksidasi ditunjukkan pada Tabel 3.3.

Tabel 3.1. Titik Leleh dan Titik Didih CPO dan CPO Teroksidasi

No	Jenis Minyak	Titik Leleh (°C)	Titik Didih (°C)
1	CPO	16,67 – 21,67	104
2	CPO teroksidasi	31,33 – 33	160

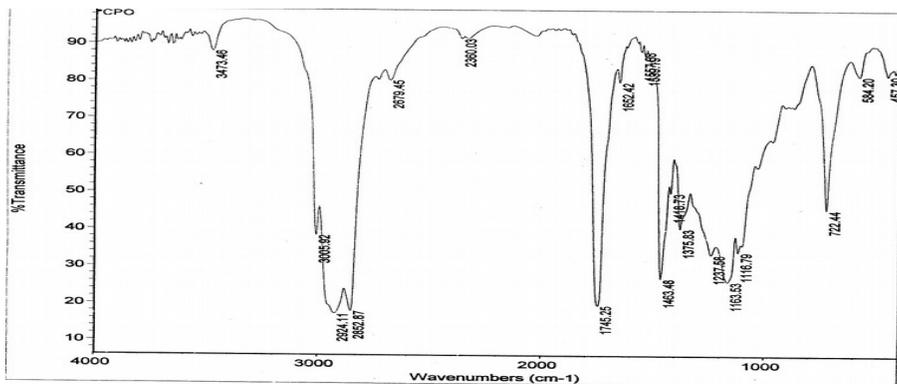
Tabel 3.2. Densitas CPO dan CPO Teroksidasi

No	Jenis Minyak	Densitas (g mL ⁻¹)
1	CPO	0,8972
2	CPO Teroksidasi	0,9353

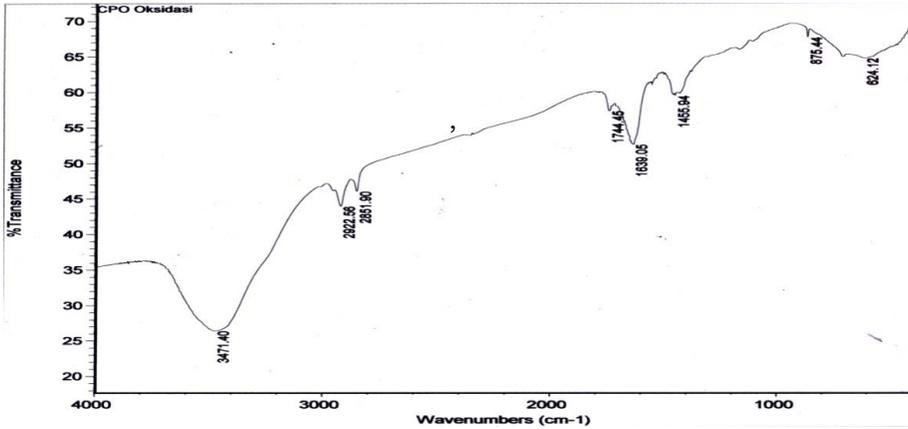
Tabel 3.3. Indeks Bias CPO dan CPO Teroksidasi

No	Jenis Minyak	Indek Bias
1	CPO	1,4619
2	CPO Teroksidasi	1,4615

Spektrum FTIR CPO dan CPO teroksidasi diperlihatkan pada Gambar 3.1. dan 3.2.



Gambar 3.1. Spektrum FTIR CPO



Gambar 3.2. Spektrum FTIR CPO Teroksidasi

Intepretasi gugus fungsi dari spektrum FTIR CPO dan CPO teroksidasi berupa tabel korelasi diperlihatkan pada Tabel 3.4. dan Tabel 3.5.

Tabel 3.4. Tabel Korelasi Spektrum FTIR CPO

No	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi
1	722,44	Bengkokan ke luar bidang =C-H
2	1116,79	C-O ester
3	1163,53	C-O ester
4	1237,58	Vibrasi rentangan P=O
5	1375,83	Bengkokan metil (CH ₃)
6	1418,73	Bengkokan bidang gantungan C-H metil pada alkena
7	1463,48	Metilen (-CH ₂ -) gantungan
8	1539,19	Rentangan cicin C=C
9	1557,98	Rentangan cicin C=C
10	1652,42	Serapan C=C alkena
11	1745,25	C=O ester
12	2360,03	CO ₂
13	2852,87	Metilen (-CH ₂ -) simetri
14	2924,11	Rentangan =C-H
15	3005,92	Serapan =C-H
16	3473,46	Serapan -OH tidak berikatan hydrogen

Tabel 3.5. Tabel Korelasi Spektrum FTIR CPO Teroksidasi

No	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
1	624,12	Bengkokan ke luar bidang =C-H
2	875,44	Bengkokan ke luar bidang =C-H
3	1186,73	C-O ester
4	1455,94	Metilen (-CH ₂ -)
5	1639,05	Serapan C=C alkena
6	1744,45	C=O ester
7	2851,90	Metilen (-CH ₂ -) simetri
8	2922,56	Rentangan =C-H alkana
9	3471,40	Serapan -OH tidak berikatan hidrogen

Spektrum FTIR CPO pada Gambar 3.1. menunjukkan serapan gugus karbonil (C=O) pada $1745,25 \text{ cm}^{-1}$. Gugus (C-O) ester ditunjukkan oleh serapan pada $1166,79 \text{ cm}^{-1}$, dan $1163,53 \text{ cm}^{-1}$. Adanya gugus hidroksil diperlihatkan pada daerah $3473,46 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah serapan gugus hidroksil (OH) tidak berikatan hidrogen. Adanya ikatan rangkap, hal ini ditunjukkan oleh adanya serapan pada rentangan $1652,42 \text{ cm}^{-1}$, serapan =C-H muncul di sebelah kiri daerah 3000 cm^{-1} yaitu pada $3005,92 \text{ cm}^{-1}$. Hasil ini diperkuat dengan adanya bengkokan ke luar bidang pada daerah antara $1000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$, tepatnya pada $722,4 \text{ cm}^{-1}$. Pada CPO terdapat gugus metil (-CH₃) dan metilen (-CH₂-). Adanya metil (-CH₃) dibuktikan dengan adanya serapan pada $1375,83 \text{ cm}^{-1}$. Adanya metilen (-CH₂-) dibuktikan dengan adanya serapan $1463,48 \text{ cm}^{-1}$ dan $2852,87 \text{ cm}^{-1}$ serta serapan pada $2924,11 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah -CH alkana.

Spektrum FTIR CPO teroksidasi pada Gambar 3.2. menunjukkan adanya serapan gugus (C=O) karbonil pada daerah $1820\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ yaitu tepatnya pada $1744,45 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karbonil dari ester. Selanjutnya adanya gugus hidroksil ditunjukkan oleh adanya serapan tajam pada daerah $3471,40 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah serapan O-H tidak berikatan hidrogen. Adanya ikatan rangkap ditunjukkan oleh adanya serapan pada rentangan $1639,05 \text{ cm}^{-1}$. Pada CPO teroksidasi terdapat metilen (-CH₂-) yang dibuktikan dengan adanya serapan pada $1455,94 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah serapan metilen, serapan pada daerah $2851,90 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah metilen simetri dan serapan $2922,56 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah -CH alkana.

Berdasarkan spektrum FTIR dapat dibandingkan intensitas serapan gugus hidroksil bebas dari CPO dan CPO teroksidasi. CPO teroksidasi mengalami kenaikan intensitas pada $3471,40\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah serapan untuk gugus hidroksil bebas tidak berikatan hidrogen. Kenaikan intensitas serapan gugus -OH bebas ini menandakan bahwa dalam CPO teroksidasi mempunyai jumlah gugus hidroksil lebih tinggi dibandingkan dengan jumlah gugus hidroksil pada CPO sebelum proses oksidasi. Hal ini memperkuat bahwa pada proses oksidasi terjadi pemecahan ikatan rangkap menjadi gugus hidroksil, sehingga jumlah gugus hidroksil dalam CPO teroksidasi meningkat. Peningkatan intensitas serapan gugus hidroksil pada daerah $3471,40\text{ cm}^{-1}$ untuk CPO teroksidasi mengindikasikan bahwa proses oksidasi terhadap CPO telah berhasil dilakukan.

Proses oksidasi bertujuan untuk menambah gugus hidroksil ke dalam molekul minyak kelapa sawit dengan cara memecah ikatan rangkap. Senyawa yang sering digunakan untuk mengubah ikatan rangkap menjadi suatu gugus hidroksil adalah larutan kalium permanganat (KMnO_4) dalam air dalam suasana basa dingin.

Dalam reaksi oksidasi, setiap satu ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak dipecah dan diubah menjadi dua gugus hidroksil. Berdasarkan spektrum FTIR CPO teroksidasi, terlihat adanya serapan pada daerah bilangan gelombang $3471,40\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya serapan gugus hidroksil dengan intensitas serapannya mengalami peningkatan. Hal ini membuktikan bahwa setelah mengalami proses oksidasi, dalam molekul minyak sudah terjadi penambahan gugus hidroksil.

Hasil pengukuran titik leleh dan titik didih menunjukkan bahwa titik leleh dan titik didih CPO lebih rendah daripada titik leleh dan titik didih CPO teroksidasi. Hal ini dikarenakan dalam CPO teroksidasi terdapat gugus hidroksil lebih banyak dibandingkan dengan gugus hidroksil dalam CPO, sehingga dalam CPO teroksidasi memungkinkan lebih banyak terjadi ikatan hidrogen. Menurut Ketaren (1986: 40) titik leleh dan titik didih minyak dipengaruhi oleh panjang rantai karbon dan ikatan hidrogen dalam minyak tersebut.

Ikatan hidrogen dalam minyak dipengaruhi oleh jumlah gugus hidroksil reaktif dalam minyak tersebut. Nilai bilangan hidroksil CPO teroksidasi yang lebih besar daripada nilai bilangan hidroksil CPO menyebabkan jumlah ikatan hidrogen dalam CPO teroksidasi lebih besar daripada jumlah ikatan hidrogen dalam CPO. Gugus hidroksil CPO teroksidasi yang lebih banyak daripada gugus hidroksil CPO menyebabkan massa molekul CPO teroksidasi lebih besar daripada massa molekul CPOO. Massa molekul yang lebih besar

menyebabkan titik leleh dan titik didih meningkat. Massa molekul CPO teroksidasi yang lebih besar menyebabkan titik leleh dan titik didih CPO teroksidasi lebih tinggi daripada CPO yang memiliki massa molekul lebih rendah. Peningkatan nilai titik leleh dan titik didih CPO teroksidasi menjadi bukti pendukung keberhasilan proses oksidasi pada CPO.

Densitas CPO adalah sebesar 0,8972 g/mL, sedangkan densitas CPO teroksidasi sebesar 0,9353 g/mL. Densitas CPO teroksidasi lebih besar daripada densitas CPO dikarenakan jumlah gugus hidroksil yang terkandung dalam CPO teroksidasi lebih banyak daripada CPO. Banyaknya gugus hidroksil yang terkandung dalam CPO teroksidasi dapat meningkatkan massa molekulnya, sehingga dengan volume yang sama, CPO teroksidasi memiliki densitas lebih besar daripada CPO.

Indeks bias adalah derajat pembelokan dari cahaya yang dilewatkan pada suatu medium yang jernih. Indeks bias pada lemak dan minyak akan meningkat dengan bertambah panjangnya rantai karbon dan juga banyaknya ikatan rangkap (Ketaren, 1986:25). Hasil pengukuran dan perhitungan indeks bias CPO dan CPO teroksidasi dengan menggunakan alat refraktometer menunjukkan bahwa indeks bias CPO lebih besar daripada indeks bias CPO teroksidasi, yaitu masing-masing 1,4619D dan 1,4615D. Hal ini dikarenakan ikatan rangkap dalam CPO lebih banyak dibandingkan ikatan rangkap dalam CPO teroksidasi. Semakin panjang rantai karbon dan semakin banyak ikatan rangkap maka akan terjadi penyimpangan berkas sinar sehingga nilai indeks bias semakin besar.

B. Poliuretan Hasil Sintesis Berbasis CPO

Poliuretan disintesis dari minyak kelapa sawit tanpa oksidasi (CPO) dan teroksidasi (CPOO), polioksietilen glikol 400 (PEG400) dan metilen-4,4'-difenildiisosiyanat (MDI) dengan komposisi tertentu. Polimerisasi dilakukan dengan massa total campuran (CPO/CPOO + PEG400 + MDI) tertentu pula. Proses polimerisasi untuk masing-masing campuran sampel dilakukan pada kondisi yang seragam yaitu pada suhu kamar (28°C) dengan lama pengadukan berkisar antara 1 – 2 menit atau sampai campuran mulai mengental dan homogen. Proses *curing* pada temperatur 100°C selama 2 jam. Sifat fisik poliuretan hasil sintesis dari CPO/CPOO-PEG400-MDI ditunjukkan pada Tabel 3.6.

Reaksi polimerisasi poliuretan dilakukan pada temperatur kamar, karena pada suhu tinggi campuran akan cepat mengental sehingga akan mempersulit pada saat proses pencetakan. Proses

pengadukan dilakukan dengan cepat sampai campuran homogen dan mulai mengental. Selanjutnya poliuretan *preure* dicetak dan *curing* dalam *oven* pada temperatur 100°C selama 3 jam.

Tabel 3.6. Sifat Fisik Poliuretan Hasil Sintesis dari CPO/CPOO-PEG400-MDI

No	Pengamatan	Poliuretan	Sifat Fisik
1	Warna	CPO	Kuning jingga
		CPOO	Kuning kecoklatan
2	Sifat Padatan	CPO	Keras, sedikit elastik
		CPOO	Keras, elastic
3	Permukaan	CPO	Kasar, sedikit mengkilap
		CPOO	Halus, mengkilat

Keterangan :

Poliuretan CPO = hasil sintesis dari CPO-PEG 400-MDI

Poliuretan CPOO = hasil sintesis dari CPOO-PEG 400-MDI

Poliuretan CPO berwarna kuning muda, keras, sedikit elastis, kasar dan sedikit mengkilap, sedangkan untuk poliuretan CPO teroksidasi memiliki warna kuning kecoklatan, keras, halus, elastis dan mengkilap.

C. Biodegradasi Poliuretan Berbasis CPO

Proses biodegradasi dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme yang ada dalam lumpur aktif dari Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) Bantul, Yogyakarta. Berdasarkan data kehilangan massa dan biodegradabilitas PU CPO (CPO-PEG400-MDI) dan PU CPOO (CPOO-PEG400-MDI) setelah proses biodegradasi (Tabel 3.12. dan 3.13.), dapat diketahui bahwa semua polimer poliuretan dapat dibiodegradasi. Polimer poliuretan yang terbiodegradasi dengan persen kehilangan massa paling tinggi akan dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD. Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk mengetahui perubahan serapan gugus fungsi poliuretan setelah dibiodegradasi, sedangkan karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui perubahan intensitas serapan daerah kristalin dan amorf poliuretan setelah dibiodegradasi. Persen kehilangan massa poliuretan sesudah dibiodegradasi dapat dilihat pada Tabel 3.12., sedangkan untuk biodegradabilitasnya dapat dilihat pada Tabel 3.13. Biodegradabilitas poliuretan yang paling tinggi menunjukkan aktivitas optimum mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan hasil sintesis.

Keberhasilan dalam proses biodegradasi poliuretan hasil sintesis ditunjukkan dengan berkurangnya massa poliuretan setelah dibiodegradasi dan menghilangnya beberapa serapan gugus fungsi FTIR poliuretan, terutama gugus fungsi uretan yang merupakan ciri khas dari polimer poliuretan serta terjadinya penurunan derajat kristalinitas poliuretan setelah dibiodegradasi yang dikarakterisasi dengan XRD. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada bagian karakterisasi poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi.

Polimer poliuretan hasil sintesis dipotong-potong persegi empat dengan massa masing-masing 0,009 gram sebagai massa awal sampel sebelum dibiodegradasi. Poliuretan yang telah dipotong-potong disterilkan dengan alkohol 70% dalam ruang *laminar flow*, kemudian dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Sampel yang telah benar-benar kering dicelupkan ke dalam lumpur aktif, kemudian diletakkan dalam media malka padat di ruang *laminar flow*. Sampel tersebut kemudian disimpan di ruang inkubator pada temperatur 37°C selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari dan ditutup rapat. Adapun penggantian media dilakukan setiap 5 hari sekali. Proses biodegradasi dihentikan dengan mencelupkan sampel ke dalam alkohol 70%, kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Hasil pengukuran kehilangan massa poliuretan hasil sintesis (PU CPO) dari CPO, PEG 400 dan MDI dan poliuretan hasil sintesis dari CPOO-PEG 400- MDI (PU CPOO) setelah dibiodegradasi selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari ditunjukkan pada Tabel 3.7. dan 3.8. Kontrol negatif sampel adalah berupa massa sampel tanpa dicelupkan ke dalam lumpur aktif dalam proses biodegradasi.

Tabel 3.7. Data Perubahan Massa Poliuretan Hasil Sintesis dari CPO-MDI-PEG400 Setelah Dibiodegradasi

No	Lama Inkubasi (Hari)	Massa Awal Sebelum Biodegradasi (mg)	Massa Awal Terkoreksi (mg)	Massa Sesudah Biodegradasi (mg)
1	5	9,000	8,900	8,429
2	10	9,000	8,900	8,389
3	15	9,000	8,900	8,467
4	20	9,000	8,900	8,333
5	25	9,000	8,900	8,667
6	30	9,000	9,000	9,000

Tabel 3.8. Data Perubahan Massa Poliuretan Hasil Sintesis dari CPOO-MDI- PEG400 Setelah Dibiodegradasi

No	Lama Inkubasi (Hari)	Massa Awal Sebelum Biodegradasi (mg)	Massa Awal Terkoreksi (mg)	Massa Sesudah Biodegradasi (mg)
1	5	9,000	8,700	8,476
2	10	9,000	8,700	8,389
3	15	9,000	8,700	8,333
4	20	9,000	8,700	8,583
5	25	9,000	8,700	8,667
6	30	9,000	9,000	9,000

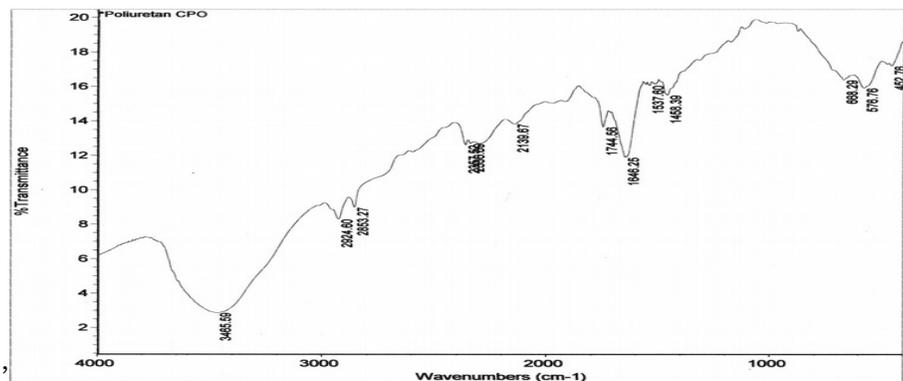
D. Hasil Karakterisasi Poliuretan Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi

Karakterisasi poliuretan hasil sintesis sebelum dan sesudah dibiodegradasi meliputi analisis gugus fungsi dengan menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), penentuan keberadaan ikatan silang (*cross link*), penentuan persen kehilangan massa, penentuan biodegradabilitas selama proses biodegradasi dan penentuan derajat kristalinitas dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

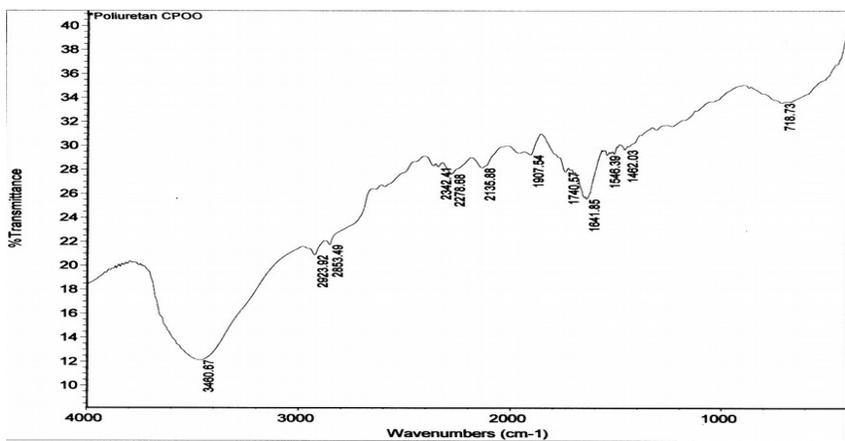
1. Penentuan Gugus Fungsi dengan FTIR

a) Poliuretan Hasil Sintesis dari CPO-PEG400-MDI (PU CPO) dan Poliuretan Hasil Sintesis dari CPOO-PEG400-MDI (PU CPOO) Sebelum Dibiodegradasi

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari CPO-PEG400-MDI dapat dilihat pada Gambar 3.3. dan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari CPOO-PEG400-MDI dapat dilihat pada Gambar 3.4. Analisis gugus fungsi masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 3.9.



Gambar 3.3. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari CPO-PEG400-MDI



Gambar 3.4. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari CPOO-PEG400-MDI

Tabel 3.9. Data Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis Gugus Fungsi
PU CPO – PEG400 – MDI	PU CPOO – PEG400 – MDI	
668,29	718,73	Bengkokan Keluar Bidang =CH
1458,39	1462,03	C=O dalam Allofanat
1537,60	1546,39	C=C aromatis
1646,25	1641,85	C=C alkena
1744,56	1740,57	C=O dalam Uretan
2250-2300	2250-2300	-NCO
2357,52	2342,41	CO ₂
2853,27	2853,49	Metilen (-CH ₂ -) Simetris
2924,60	2923,92	CH ₃ Alkana
3465,59	3460,67	Ulur N-H Sekunder

Keberhasilan proses polimerisasi pembentukan PU CPO ditunjukkan oleh serapan karakteristik adanya gugus C=O uretan pada 1744,56 cm⁻¹, dan didukung dengan serapan C-O uretan pada 1175,6 cm⁻¹. Adanya serapan amina sekunder terjadi pada 3465,59 cm⁻¹.

Keberhasilan proses polimerisasi PU CPOO ditunjukkan dengan adanya serapan-serapan karakteristik gugus C=O uretan pada 1740,57 cm⁻¹ dan serapan C-O uretan pada 1018,3 cm⁻¹. Serapan pada 3460,67 cm⁻¹ yang merupakan amina sekunder.

Adanya serapan pada 1458,39 cm⁻¹ menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada PU CPO. Serapan pada 1462,03 cm⁻¹ menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada PU CPOO. PU CPO dan PU CPOO memiliki ikatan silang allofanat.

Serapan pada 1537,60 cm⁻¹ dalam spektrum FTIR PU CPO serta serapan pada 1546,39 cm⁻¹ dalam spektrum FTIR PU CPOO menunjukkan keberadaan cincin aromatis (berasal dari MDI). Serapan-serapan ini dapat menunjukkan keberadaan gugus fenil yang terikat pada gugus isosianat berikatan uretan ataupun isosianat bebas. Keberadaan gugus isosianat bebas pada PU CPO dan PU CPOO ditunjukkan oleh munculnya serapan dengan intensitas lemah pada daerah 2200-2300 cm⁻¹. Hal ini menandakan

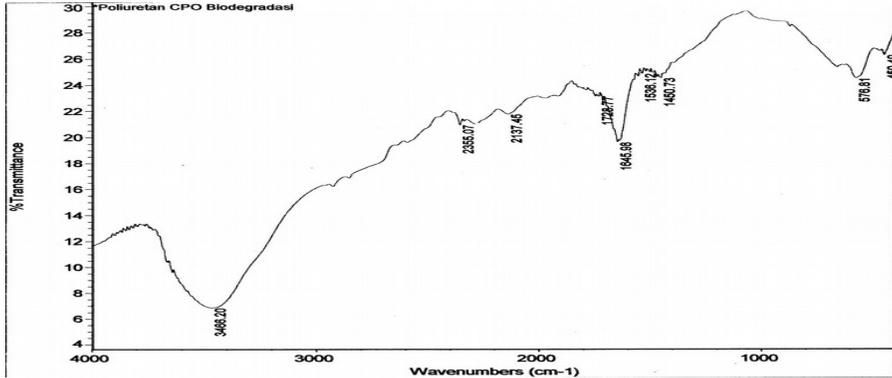
kemungkinan adanya gugus ujung isosianat (-NCO) pada struktur poliuretan hasil sintesis. Keberadaan ujung isosianat dalam poliuretan hasil sintesis dapat bereaksi dengan air di atmosfer menghasilkan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO₂, gas CO₂ yang dihasilkan dalam reaksi tersebut dapat terjebak dalam polimer poliuretan hasil sintesis. Hal ini dibuktikan dengan munculnya serapan gugus fungsi CO₂ pada daerah 2357,52 cm⁻¹ dan 2342,41 cm⁻¹. Pembentukan CO₂ diperkuat oleh pernyataan Stevens (2001: 469) yang menyatakan bahwa gugus-gugus isosianat dapat bereaksi dengan air atmosfer untuk memberikan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO₂. Pembentukan ikatan silang lebih lanjut dapat terjadi melalui reaksi antara gugus-gugus urea dengan isosianat sisa yang tidak bereaksi membentuk ikatan silang *Biuret* (Stevens, 2001: 469-470).

Berdasarkan keterangan di atas maka dapat disimpulkan bahwa poliuretan berhasil disintesis dari CPO/CPOO, PEG400 dan MDI. Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis menunjukkan adanya serapan karakteristik gugus-gugus poliuretan. Selain itu juga terdapat gugus-gugus lain yang memiliki ikatan silang allofanat dan ikatan silang biuret.

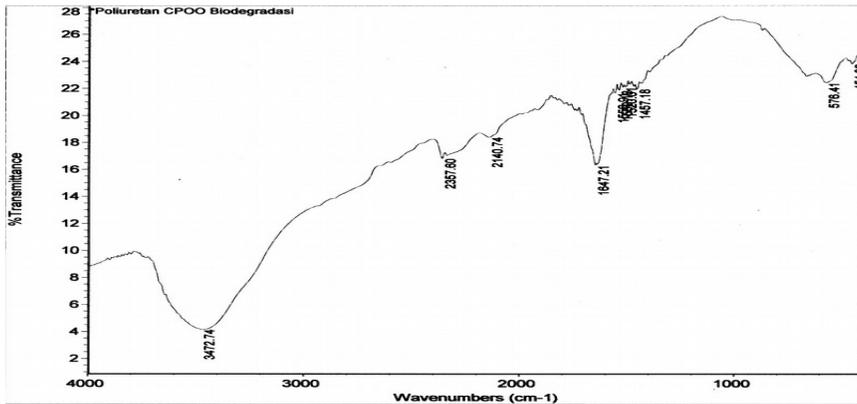
Untuk memperkuat bahwa poliuretan berhasil disintesis dari CPO/CPOO-PEG400-MDI maka dapat dilakukan dengan cara membandingkan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dengan spektrum FTIR poliuretan standar Du Pont. Berdasarkan Tabel 3.9. serapan FTIR PU CPO dan PU CPOO menunjukkan adanya kemiripan serapan dengan serapan FTIR poliuretan standar Du Pont, terutama serapan pada daerah bilangan gelombang karakteristik poliuretan yaitu serapan ulur N-H sekunder, isosianat, cincin aromatis, allofanat, dan C=O uretan. Sedikit perbedaan puncak-puncak serapan karakteristik antara poliuretan hasil sintesis dengan poliuretan standar Du Pont dimungkinkan karena perbedaan jenis monomer yang digunakan dalam mensintesis poliuretan. Pada penelitian ini digunakan monomer berupa CPO, CPO teroksidasi, PEG400 dan senyawa diisosianat (MDI). Adapun poliuretan standar Du Pont disintesis dengan menggunakan senyawa diisosianat dan polieter alkohol.

b) Poliuretan Hasil Sintesis dari CPO-PEG400-MDI (PU CPO) dan Poliuretan Hasil Sintesis dari CPOO-PEG400-MDI (PU CPOO) Setelah Dibiodegradasi

Spektrum FTIR PU CPO dan PU CPOO setelah dibiodegradasi dapat dilihat pada Gambar 3.5. dan 3.6. Analisis gugus fungsi masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 3.10.



Gambar 3.5. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari CPO-PEG400-MDI Setelah Dibiodegradasi



Gambar 3.6. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari CPOO-PEG400-MDI Setelah Dibiodegradasi

Keberhasilan proses biodegradasi pada poliuretan dari CPO-PEG400-MDI (PU CPO) dan poliuretan dari CPOO-PEG400-MDI (PU

CPOO) ditandai dengan berubahnya intensitas serta menghilangnya beberapa puncak serapan gugus fungsi pada spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis. Analisis dengan teknik spektrofotometri FTIR menunjukkan bahwa terjadi perbedaan spektrum yang signifikan antara poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi.

Tabel 3.10. Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Poliuretan Setelah Dibiodegradasi

Bilangan Gelombang (cm⁻¹)		Jenis Gugus Fungsi
PU (CPO-PEG400-MDI) Setelah Biodegradasi	PU (CPOO-PEG400-MDI) Setelah Biodegradasi	
576,81	576,41	Bengkokan keluar bidang =CH
1450,73	1457,18	C=O dalam Allofanat
1536,12	1539,13	Deformasi N-H
1645,98	1647,21	C=C Aromatis
2355,07	2357,60	CO ₂
3466,20	3472,74	Ulur N-H Sekunder

Berdasarkan spektrum FTIR terjadi penghilangan puncak serapan pada daerah 1740,57 cm⁻¹ untuk poliuretan CPOO yang merupakan ciri khas suatu poliuretan dalam hal ini gugus uretan (-NHCOO), sedangkan untuk poliuretan CPO terjadi pengurangan intensitas serapan pada daerah 1728,77 cm⁻¹. Selanjutnya terjadi penghilangan puncak serapan pada daerah 2853,27 cm⁻¹ dan 2853,49 cm⁻¹ untuk poliuretan dari CPO dan poliuretan dari CPO hasil oksidasi yang merupakan ciri khas adanya gugus fungsi metilen (-CH₂-) simetris, kemudian terjadi penghilangan puncak serapan juga pada daerah 2924,60 cm⁻¹ dan 2923,92 cm⁻¹ yang merupakan ciri khas adanya gugus fungsi -CH alkana. Hilangnya puncak gugus uretan, metilen CH₂, dan -CH alkana pada poliuretan dari CPO dan poliuretan dari CPO hasil oksidasi menjadi petunjuk bahwa gugus fungsi tersebut telah dihidrolisis dan menjadi sumber nutrisi bagi mikroorganisme.

Untuk poliuretan dari CPO, pada daerah 2355,07 cm⁻¹ muncul serapan dengan intensitas lebih lemah daripada sebelum dibiodegradasi. Hal ini disebabkan hilangnya sebagian gugus CO₂ yang terperangkap dalam poliuretan CPO sesudah biodegradasi. Menghilangnya puncak serapan gugus isosianat (-NCO) pada daerah sekitar 2250-2300 cm⁻¹ untuk poliuretan dari CPO dan poliuretan dari CPO hasil oksidasi setelah biodegradasi menunjukkan bahwa

gugus fungsi tersebut merupakan sumber nutrisi bagi mikroorganisme saat mendegradasi polimer. Serapan pada daerah $1645,98\text{ cm}^{-1}$ dan $1647,21\text{ cm}^{-1}$, masing-masing untuk poliuretan dari CPO dan poliuretan dari CPO hasil oksidasi menunjukkan masih adanya gugus fungsi C=C aromatis (berasal dari MDI) dalam kedua jenis poliuretan setelah biodegradasi. Adanya intensitas serapan gugus fungsi C=C aromatis pada kedua poliuretan sesudah biodegradasi mengindikasikan bahwa cincin aromatis masih ada (tidak terhidrolisis oleh enzim). Setelah biodegradasi terjadi pemutusan rantai utama yang mengandung gugus uretan (-NHCOO) terhidrolisis menjadi senyawa amina (mengandung gugus -NH) dan CO_2 . Hal ini didukung oleh melebar dan bertambahnya intensitas serapan ulur N-H sekunder pada daerah $3466,20\text{ cm}^{-1}$ dan $3472,74\text{ cm}^{-1}$ bagi kedua jenis poliuretan tersebut setelah biodegradasi. Meningkat dan melebarnya serapan ulur N-H sekunder menunjukkan bahwa terjadi pemutusan di daerah gugus fungsi uretan menjadi gugus senyawa amina.

2. Penentuan Keberadaan Ikatan Silang (Cross Link)

Poliuretan hasil sintesis ditentukan ikatan silangnya melalui uji derajat pengembangan. Uji derajat pengembangan dilakukan terhadap masing-masing poliuretan hasil sintesis. Hasil uji derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 3.11.

Tabel 3.11. Derajat Pengembangan Poliuretan Hasil Sintesis

No	Poliuretan	Derajat Pengembangan (%)
1	CPO-PEG400-MDI	11,34
2	CPOO-PEG400-MDI	10,42

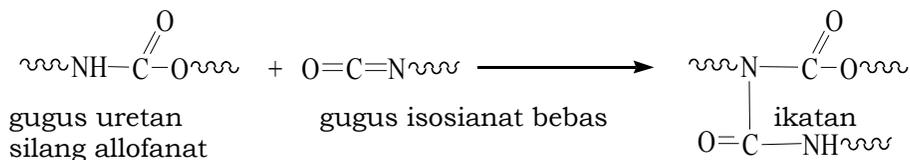
Suatu bahan polimer yang berikatan silang akan mengalami pengembangan akibat adanya molekul-molekul pelarut yang menembus jaringannya. Derajat pengembangan suatu poliuretan berhubungan dengan ikatan silang yang terdapat dalam poliuretan. Kemampuan poliuretan untuk mengembang dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) dikarenakan terbentuknya ikatan silang yang dapat membentuk ruang-ruang dalam struktur poliuretan sehingga dapat menjebak molekul air yang bersentuhan dengan bahan poliuretan tersebut. Derajat pengembangan yang bernilai positif menunjukkan bahwa poliuretan memiliki struktur berikatan silang. Semakin tinggi derajat pengembangan maka semakin sedikit jumlah ikatan silang dalam struktur poliuretan. Sebaliknya,

semakin rendah derajat pengembangan maka semakin banyak jumlah ikatan silang dalam struktur poliuretan.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semua poliuretan yang disintesis mengembang ketika direndam pelarut THF yang dibuktikan dengan derajat pengembangan bernilai positif (Tabel 3.11.). Hal ini menunjukkan bahwa PU CPO dan PU CPOO yang disintesis dalam penelitian ini semuanya memiliki ikatan silang. PU CPO memiliki derajat pengembangan lebih besar daripada PU CPOO, hal ini menunjukkan bahwa PU CPO memiliki ikatan silang lebih sedikit daripada PU CPOO. Banyaknya ikatan silang pada PU CPOO juga menunjukkan bahwa struktur polimer tersebut semakin kompleks, hal ini disebabkan PU CPOO berasal dari sumber polioliol dengan gugus hidroksil lebih banyak dalam pembentukan polimernya yang dihasilkan dari oksidasi CPO sebelumnya.

Jumlah ikatan silang yang berbeda-beda dari masing-masing poliuretan hasil sintesis dalam penelitian ini tidak hanya disebabkan oleh penggunaan CPO teroksidasi (jumlah gugus hidroksil minyak yang berbeda-beda), tetapi juga karena pola pembentukan ikatan silang yang berbeda-beda. Uretan-uretan linier atau bercabang dapat membentuk ruang yang dapat menghalangi pembentukan uretan-uretan baru atau allofanat.

Gugus uretan yang terbentuk dalam poliuretan dapat berikatan silang dengan isosianat bebas membentuk jaringan allofanat (Gambar 3.7.). Jaringan allofanat terbentuk melalui reaksi lebih lanjut antara gugus uretan dengan gugus isosianat berlebih (NCO sisa yang belum berikatan dengan OH membentuk uretan) 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*.



Gambar 3.7. Pembentukan Ikatan Silang Allofanat dari Gugus Uretan dengan Isosianat Bebas

3. Penentuan Persentase Kehilangan Massa Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

Hasil perhitungan persentase kehilangan massa dari PU dari CPO dan PU dari CPO hasil oksidasi selama proses biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 3.12. Salah satu cara untuk menguji kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis oleh mikroorganisme dapat dilakukan dengan cara menghitung persen kehilangan massa poliuretan hasil sintesis. Semakin tinggi persen kehilangan massa poliuretan hasil sintesis berarti semakin mudah poliuretan tersebut terbiodegradasi. Berdasarkan data pada Tabel 3.12. dapat diketahui bahwa polimer mengalami penurunan massa setiap 5 hari waktu inkubasi, ini disebabkan karena pada proses biodegradasi dilakukan pengantian media setiap 5 hari. Setelah pengantian media, maka mikroorganisme akan mendapatkan kembali keadaan kaya nutrisi dan dapat meningkatkan kembali aktivitasnya.

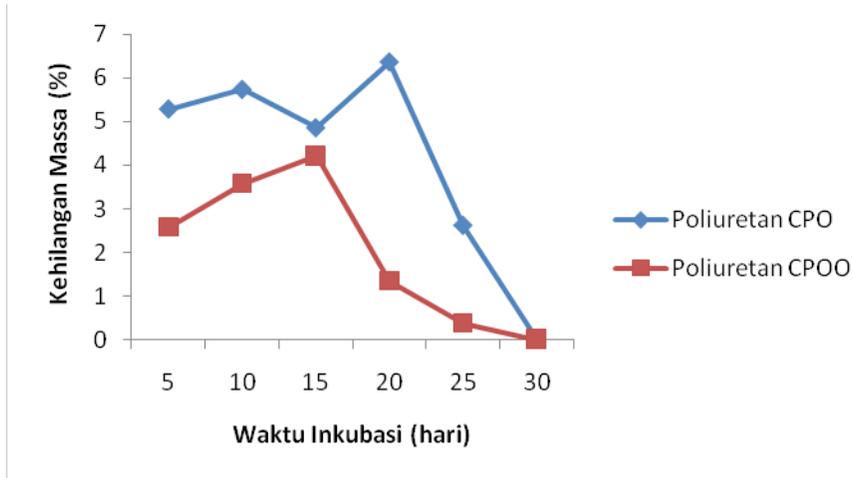
Tabel 3.12. Persentase Kehilangan Massa Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

No	Lama Inkubasi (Hari)	Kehilangan Massa	
		PU CPO	PU CPOO
1	5	5,29	2,58
2	10	5,74	3,58
3	15	4,86	4,22
4	20	6,37	1,35
5	25	2,62	0,38
6	30	0,00	0,00
7	Σ (Total)	24,88	12.11

Persen kehilangan massa total PU dari CPO adalah 24,88%, sedangkan PU dari CPO hasil oksidasi memiliki persen kehilangan massa total 12,11%. Persen kehilangan massa total PU dari CPO lebih tinggi dibandingkan pada PU dari CPO hasil oksidasi yang membuktikan bahwa PU dari CPO lebih mudah terbiodegradasi. Hal ini disebabkan pada PU dari CPO memiliki jumlah ikatan silang lebih sedikit dibandingkan pada PU dari CPO hasil oksidasi, sehingga mikroba lebih mudah untuk mendegradasi struktur utama PU dari CPO, yang dibuktikan juga menghilang dan melemahnya intensitas serapan beberapa gugus fungsi spektrum FTIR PU dari CPO. Selain itu, karena PU dari CPO memiliki derajat kristalinitas lebih rendah daripada PU dari CPO hasil oksidasi, sehingga mikroba

lebih mudah mendegradasi PU dari CPO. Untuk membuktikan penurunan derajat kristalinitasnya sampel PU dari CPO yang mengalami kehilangan massa paling tinggi, yakni pada hari ke-20 inkubasi dikarakterisasi menggunakan XRD. Berdasarkan difraktogram XRD terlihat jelas bahwa poliuretan dari CPO mengalami penurunan derajat kristalinitas yang signifikan setelah biodegradasi.

Berdasarkan data persen kehilangan massa dapat dibuat grafik hubungan antara persen kehilangan massa poliuretan dengan lama biodegradasi, seperti terlihat pada Gambar 3.8.



Gambar 3.8. Grafik Hubungan Antara Kehilangan Massa Poliuretan dengan Lama Biodegradasi

Berdasarkan grafik hubungan antara persen kehilangan massa poliuretan dengan lama biodegradasi pada Gambar 3.8. dapat diketahui bahwa poliuretan dari CPO-PEG400-MDI memiliki persen kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-20, sedangkan poliuretan dari CPO hasil oksidasi-PEG400-MDI memiliki persen kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-15. Terjadinya perbedaan waktu optimum persen kehilangan massa kedua polimer tersebut dimungkinkan karena jenis dan aktivitas bakteri dalam lumpur aktif sangat bervariasi seiring waktu inkubasi, selain itu juga bisa disebabkan adanya perbedaan struktur dari kedua jenis poliuretan, dimana seperti dijelaskan di atas bahwa PU dari CPO hasil oksidasi memiliki jumlah ikatan silang lebih banyak, juga derajat kristalinitasnya lebih tinggi, sehingga mikroba dalam lumpur aktif membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mendegradasi PU

dari CPO hasil oksidasi dibandingkan dengan PU dari CPO yang memiliki jumlah ikatan silang lebih sedikit. Banyaknya jumlah ikatan silang dan tingginya derajat kristalinitas PU dari CPO hasil oksidasi menyebabkan mikroba lebih sulit untuk mendegradasi struktur utama poliuretan dari CPO hasil oksidasi tersebut.

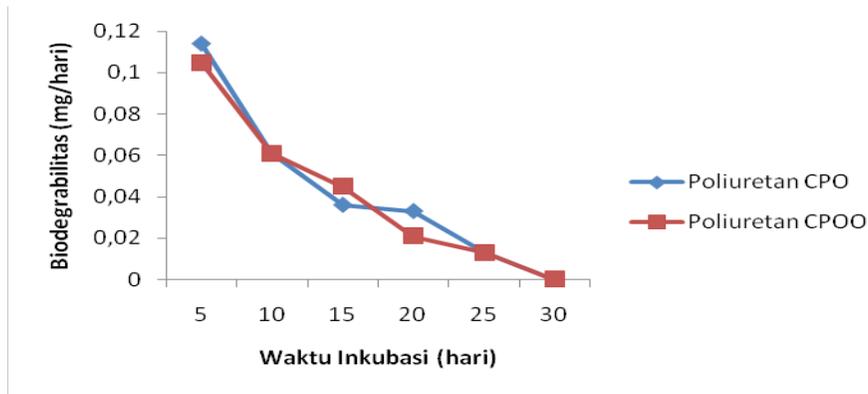
4. Penentuan Biodegradabilitas Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

Hasil perhitungan penentuan biodegradabilitas dari PU CPO dan PU CPOO selama proses biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 3.13. Berdasarkan data pada Tabel 3.13. dapat diketahui bahwa poliuretan dari CPO-PEG400-MDI dan poliuretan dari CPOO-PEG400-MDI semuanya dapat terbiodegradasi, meskipun dengan laju biodegradasi yang berbeda.

Tabel 3.13. Biodegradabilitas Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

Lama Inkubasi (Hari)	Biodegradabilitas (mg/hari)	
	PU CPO	PU CPOO
5	0,114	0,105
10	0,061	0,061
15	0,036	0,045
20	0,033	0,021
25	0,013	0,013
30	0,000	0,000

Grafik hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama biodegradasi dapat dilihat pada Gambar 3.9. Berdasarkan grafik hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama biodegradasi pada Gambar 3.9. dapat diketahui bahwa poliuretan dari CPO-PEG400-MDI dan poliuretan dari CPO hasil oksidasi-PEG400-MDI memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-5 biodegradasi, selanjutnya kurva mengalami penurunan demikian seterusnya.

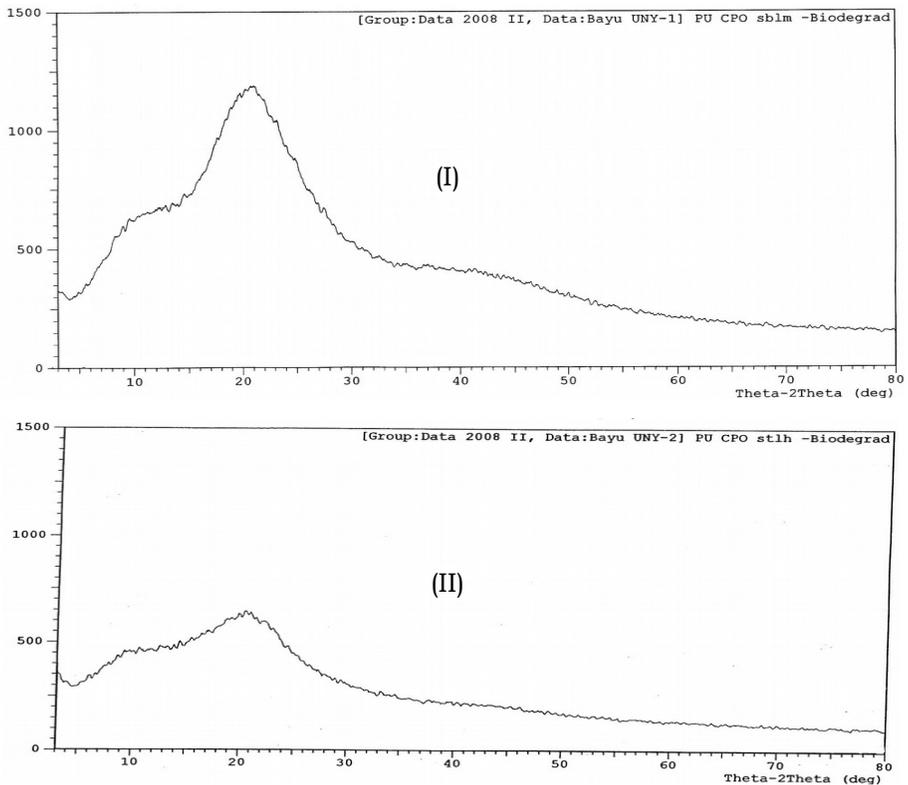


Gambar 3.9. Grafik Hubungan Antara Biodegradabilitas Poliuretan Hasil Sintesis dengan Lama Biodegradasi

Biodegradabilitas semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu inkubasi, ini menjadi petunjuk bahwa semakin lama waktu inkubasi aktivitas mikroorganisme dalam proses biodegradasi semakin rendah. Hal ini terlihat pada proses biodegradasi hari ke-30 untuk kedua poliuretan tersebut yang memiliki nilai biodegradabilitasnya nol, berarti tidak terjadi aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan. Selain itu penurunan biodegradabilitas juga dapat disebabkan oleh permukaan polimer yang sudah jenuh dengan gugus fungsi yang diuraikan enzim, sehingga aktivitas mikroorganisme berhenti. Jika mengamati kurva hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama waktu inkubasi pada hari ke-10 dan ke-25, kedua poliuretan memiliki nilai biodegradabilitas yang sama, hal ini menunjukkan bahwa mikroorganisme memiliki aktivitas yang sama pada saat mendegradasi poliuretan hasil sintesis pada hari ke-10 dan ke-25 proses biodegradasi.

5. Penentuan Derajat Kristalinitas Poliuretan Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi dengan XRD

Difraktogram XRD poliuretan hasil sintesis dari CPO-PEG400-MDI (PU CPO) sebelum dan sesudah dibiodegradasi dapat dilihat pada Gambar 3. 10. sedangkan untuk poliuretan hasil sintesis dari CPO hasil oksidasi-PEG400-MDI (PU CPOO) dapat dilihat pada Gambar 3.11. Berdasarkan Gambar 3.10. dan 3.11. dapat dihitung derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi seperti terlihat pada Tabel 3.14. dan 3.15.



Gambar 3.10. Difraktogram XRD PU CPO Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi (I dan II)

Berdasarkan difraktogram XRD PU CPO dan PU CPOO sebelum dan sesudah dibiodegradasi pada Gambar 3.10. dan 3.11. dapat diketahui mengenai pengaruh biodegradasi terhadap perubahan intensitas daerah kristalin dan amorf poliuretan hasil sintesis, meskipun kesemua kurva menunjukkan bentuk yang sama, akan tetapi kurva kedua jenis poliuretan setelah dibiodegradasi menunjukkan penurunan intensitas yang signifikan pada daerah kristalinitasnya. Hal ini, diketahui setelah dilakukan perhitungan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi, yaitu dengan cara membagi intensitas daerah kristalin dengan intensitas daerah seluruhnya (kristalin + amorf) melalui teknik penimbangan. Poliuretan dari CPO dan poliuretan dari CPO hasil oksidasi sebelum biodegradasi masing-masing

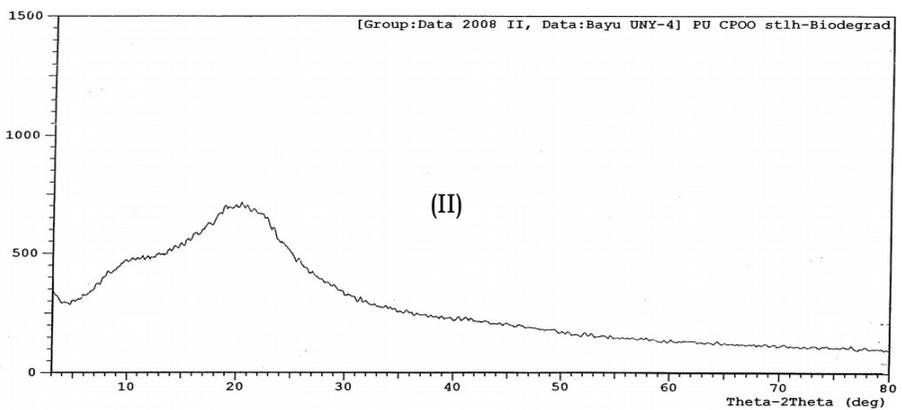
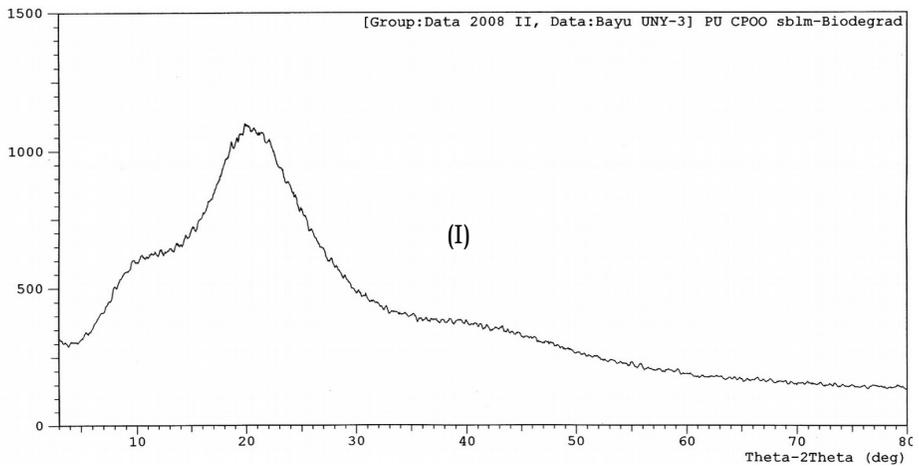
memiliki derajat kristalinitas sebesar 25,56% dan 26,17%, sedangkan setelah biodegradasi derajat kristalinitas keduanya masing-masing sebesar 18,97% dan 20,84%.

Berdasarkan hal ini, dapat dikatakan bahwa proses biodegradasi dapat menurunkan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan, yang berarti di dalam polimer sebenarnya terjadi penurunan pada daerah kristalin dan amorfnya. Dengan demikian, selama proses biodegradasi terjadi penyerangan pada daerah kristalin dan amorf poliuretan oleh mikroorganismenya. Namun, apabila diamati dan dilakukan perhitungan kehilangan intensitas baik daerah kristalin maupun daerah amorf menunjukkan bahwa setelah proses biodegradasi mengalami penurunan intensitas yang signifikan. Bagian kristalin mengalami penurunan intensitas lebih tinggi daripada bagian amorf. Hal ini menjadi bukti bahwa bagian kristalin dan amorf diserang oleh mikroorganismenya dan penyerangan mikroorganismenya lebih banyak terhadap bagian kristalin. Hal ini dapat disebabkan pada bagian kristalin lebih banyak terdapat gugus yang mudah diserang oleh mikroorganismenya.

Rantai yang mengandung gugus uretan dan rantai yang mengandung gugus yang mudah dihidrolisis masing-masing dimiliki oleh poliuretan kemungkinan sebagian besar terdapat pada bagian kristalin dari poliuretan, sedangkan rantai lainnya yang tidak mengandung gugus uretan berada pada bagian amorf dari struktur poliuretan. Meskipun bagian kristalin tersusun dari struktur yang sangat teratur, namun dengan adanya gugus uretan atau gugus lainnya yang mudah terhidrolisis, hal tersebut dapat menyebabkan enzim yang dihasilkan oleh mikroorganismenya lebih mudah menyerang bagian kristalin. Akibatnya, penyerangan mikroorganismenya lebih banyak terhadap bagian kristalin.

Tabel 3.14. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis Sebelum Biodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata (\bar{A})
		I	II	III	
1	PU CPO	23,33	26,67	26,67	25,56
2	PU CPOO	27,59	23,33	27,59	26,17



Gambar 3.11. Difraktogram XRD PU CPOO Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi (I dan II)

Tabel 3.15. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis Setelah Dibiodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata
		I	II	III	
1	PU CPO	18,46	19,23	19,23	18,97
2	PU CPOO	21,88	18,75	21,88	20,84

Poliuretan dari CPO hasil oksidasi memiliki nilai derajat kristalinitas lebih tinggi daripada poliuretan dari CPO. Hal ini

menunjukkan bahwa molekul poliuretan dari CPO hasil oksidasi memiliki bagian kristalin lebih banyak dibandingkan dengan molekul poliuretan dari CPO. Semakin tinggi tingkat keteraturan (bagian kristalin) poliuretan maka semakin sulit polimer tersebut untuk terbiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada dalam lumpur aktif. Hal ini dapat dilihat kecilnya total kehilangan massa polimer poliuretan dari CPO hasil oksidasi selama proses biodegradasi.

Selama proses biodegradasi, mikroorganisme ternyata lebih menyukai daerah kristalin daripada daerah amorf, walaupun daerah kristalin merupakan daerah yang teratur dibandingkan dengan daerah amorf. Hal ini dapat disebabkan pada daerah kristalin memiliki banyak gugus sumber nutrisi mikroba maka daerah tersebut lebih mudah didegradasi oleh mikroorganisme.

BAB IV

POLIURETAN BERBASIS MINYAK KEDELAI

Tujuan Instruksional

1. Mahasiswa dapat menjelaskan proses isolasi dan oksidasi minyak kedelai.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat fisika minyak kedelai.
3. Mahasiswa dapat menganalisis gugus fungsi dalam minyak kedelai.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan keberhasilan polimerisasi dari minyak kedelai.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan ikatan silang poliuretan berbasis minyak kedelai.
6. Mahasiswa dapat menjelaskan kemudahan biodegradasi poliuretan berbasis minyak kedelai.

A. Isolasi Minyak Kedelai

Minyak kedelai (SBO) diisolasi dari bubuk biji kacang kedelai dengan metode maserasi. Maserasi dilakukan dengan menggunakan pelarut *n*-heksana teknis. Proses isolasi minyak kedelai dengan cara maserasi diawali dengan membersihkan biji kedelai dari segala macam pengotor seperti kerikil, ranting-ranting, daun-daunan dan kotoran-kotoran lainnya. Dinding sel biji kedelai terdiri atas serabut selulosa yang dikelilingi air. Adanya molekul air pada serabut selulosa ini dapat mengurangi proses penembusan larutan *n*-heksana 60% ke dalam dinding sel biji kedelai, sehingga dilakukan pengeringan biji kedelai dengan *oven* 70°C untuk menguapkan air yang terkandung dalam serabut selulosa, sehingga pada saat proses perendaman serbuk biji kedelai dalam larutan *n*-heksana 60% dapat langsung menembus dinding sel dan masuk ke dalam sel tanpa dihalang-halangi air. Sebelum direndam dalam larutan *n*-heksana 60%, biji kedelai dihaluskan terlebih dahulu menjadi bentuk serbuk, tujuannya adalah memperluas permukaan bidang sentuh dengan larutan *n*-heksana 60%.

Pada proses perendaman serbuk biji kedelai terjadi proses difusi dari dalam sel ke luar sel. Larutan *n*-heksana 60% akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung minyak kedelai. Minyak kedelai akan larut dan karena adanya perbedaan konsentrasi antara minyak kedelai di dalam sel dengan yang di luar sel, maka minyak kedelai di dalam sel (lebih pekat) akan didesak ke luar sel, sehingga terjadi difusi minyak

kedelai dari dalam sel ke luar sel. Peristiwa tersebut berulang sehingga terjadi keseimbangan konsentrasi antara larutan di luar dan di dalam sel.

Proses pemurnian minyak kedelai dilakukan dengan penyaringan menggunakan kertas saring untuk memisahkan ampas serbuk biji kedelai yang tersisa dilanjutkan dengan proses evaporasi pada temperatur 60°C untuk menguapkan pelarut *n*-heksana 60%. Minyak kedelai yang dihasilkan berupa cairan kental, berwarna kuning jerami, dengan rendemen sekitar 22,45% dari total serbuk biji kedelai.

Minyak kedelai yang diperoleh dari hasil maserasi dioksidasi dengan menggunakan larutan KMnO_4 dalam suasana basa pada temperatur 25°C . Campuran didiamkan selama 24 jam, untuk mengendapkan endapan MnO_2 yang berwarna coklat kehitaman dan disaring dengan menggunakan kaca masir. Filtrat yang dihasilkan masih mengandung air. Untuk memisahkan air tersebut filtrat diekstrak dengan kloroform dan dibiarkan hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas (fasa air) berwarna agak keruh dan lapisan bawah (fasa organik) berwarna kuning jernih. Selanjutnya, ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat ke dalam fasa organik guna memaksimalkan pengikatan air yang mungkin masih tertinggal dalam fasa organik. Untuk menghilangkan pelarut kloroform dalam fasa organik dilakukan evaporasi pada temperatur $55\text{-}60^{\circ}\text{C}$. Minyak kedelai hasil oksidasi dengan larutan KMnO_4 30% (m/v) adalah berupa cairan kental berwarna kuning agak kecoklatan dengan persentase 62 % dari volume minyak kedelai yang digunakan.

B. Oksidasi Minyak Kedelai

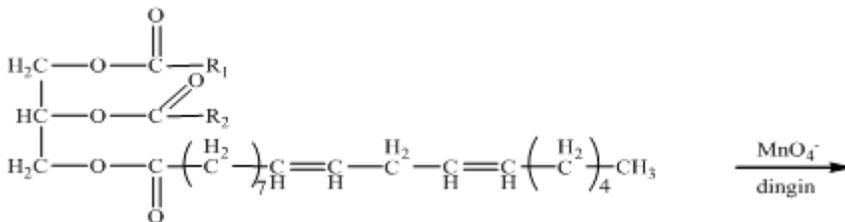
Oksidasi minyak kedelai bertujuan untuk menambah jumlah gugus hidroksil yang terdapat dalam minyak kedelai sehingga minyak kedelai dapat dijadikan sebagai salah satu sumber polioli untuk bereaksi dengan senyawa isosianat membentuk poliuretan.

Jumlah asam lemak tak jenuh pada minyak kedelai lebih besar dibandingkan dengan jumlah asam lemak jenuhnya. Asam lemak tak jenuh pada minyak kedelai sebesar 85% (Ketaren, 1986: 249). Asam lemak tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ di dalam struktur molekulnya dapat dioksidasi dengan cara memutuskan ikatan *phi* tanpa terjadi pemutusan ikatan *sigma*, dengan disertai pembentukan gugus OH melalui bantuan oksidator KMnO_4 pada suasana basa dan temperatur 25°C .

Penggunaan oksidator KMnO_4 bertujuan agar gugus OH yang terbentuk optimal, karena KMnO_4 merupakan oksidator yang mampu memecah ikatan *phi* dalam $\text{C}=\text{C}$ menjadi ikatan *sigma* C-OH,

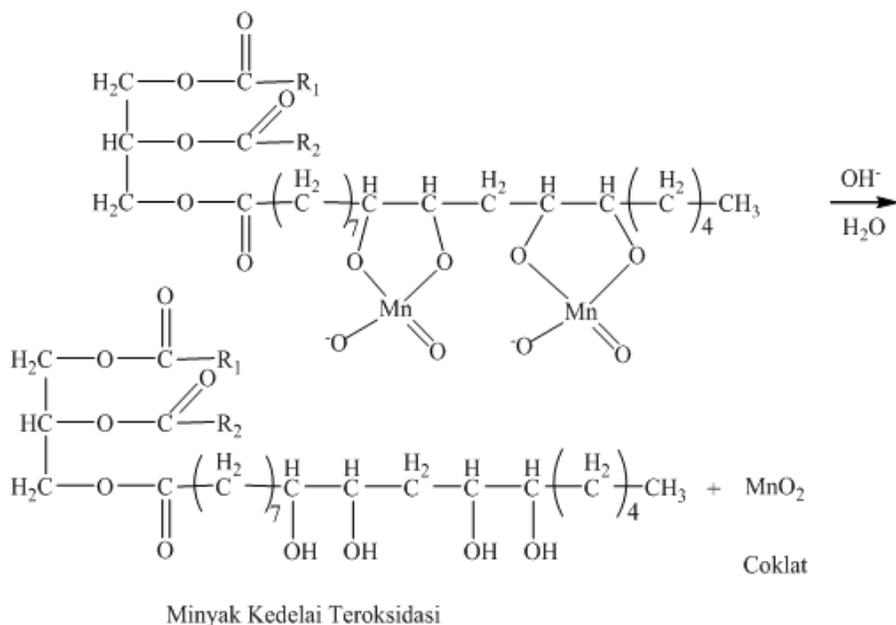
sedangkan oksidator yang lain belum tentu mampu membentuk C-OH melainkan dapat membentuk keton atau aldehida. Konsentrasi KMnO_4 yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebesar 30% (m/v), karena merupakan konsentrasi optimum yang dapat membentuk gugus OH dalam jumlah besar. Minyak kedelai hasil oksidasi (OSBO) harus bebas air yang timbul dari akibat pemakaian basa sebagai pemberi suasana. Pemisahan OSBO dari air dilakukan menggunakan kloroform dan selanjutnya pengikatan molekul air yang masih tersisa dengan natrium sulfat anhidrat. Minyak kedelai teroksidasi yang dihasilkan berupa cairan kental memiliki berwarna kuning kecoklatan dengan rendemen sebesar 62% dari volume minyak kedelai yang digunakan.

Berdasarkan Gambar 4.2. dan 4.3. terjadi peningkatan absorbansi gugus OH dari 0,0066 pada SBO menjadi 0,0167 pada OSBO yang mengindikasikan keberhasilan proses oksidasi terhadap minyak kedelai. Keberhasilan proses oksidasi diperkuat oleh adanya peningkatan bilangan hidroksil, massa jenis, titik leleh dan titik didih serta terjadinya penurunan indeks bias minyak kedelai seperti yang tercantum pada Tabel 4.2. Reaksi oksidasi dari ikatan rangkap pada minyak kedelai dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Keterangan:

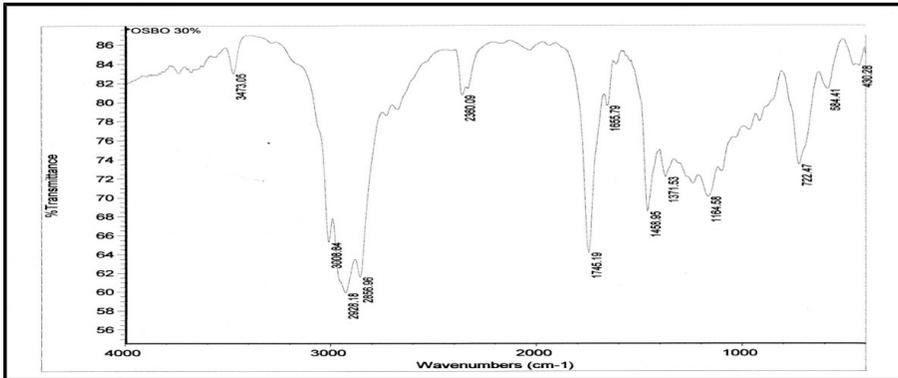
R1 dan R2: Asam lemak dalam minyak kedelai



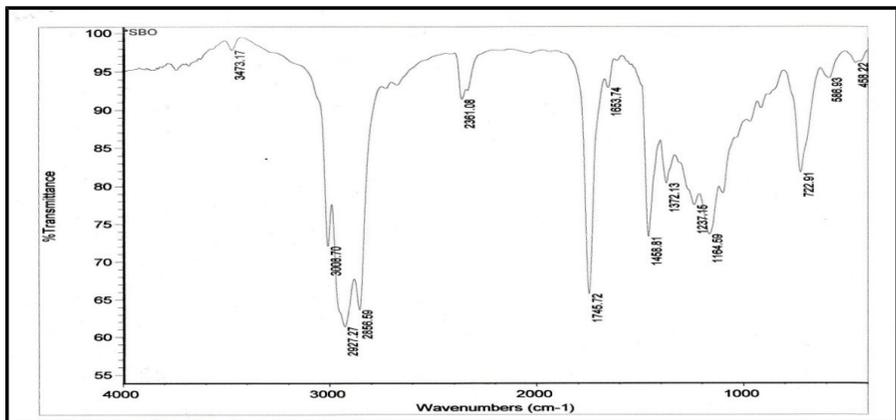
Gambar 4.1. Reaksi Oksidasi dari Ikatan Rangkap pada Minyak Kedelai

C. Karakterisasi Minyak Kedelai

Karakterisasi minyak kedelai sebelum dan sesudah dioksidasi dilakukan melalui penentuan gugus fungsi dengan menggunakan FTIR, bilangan hidroksil, massa jenis, indeks bias, titik leleh dan titik didih. Untuk mengetahui keberhasilan proses oksidasi minyak kedelai, maka hasil karakterisasi OSBO dibandingkan dengan hasil karakterisasi SBO.



Gambar 4.2. Spektrum FTIR Minyak Kedelai



Gambar 4.3. Spektrum FTIR Minyak Kedelai Hasil Oksidasi

Untuk membandingkan daerah serapan spektrum SBO dan OSBO maka dibuat tabel korelasi perbandingan bilangan gelombang yang diperlihatkan pada Tabel 4.1.

Berdasarkan Gambar 4.2. dapat diketahui keberadaan struktur trigliserida dalam minyak kedelai didukung oleh adanya serapan pada $2855,54 \text{ cm}^{-1}$ dan diperkuat oleh serapan pada $1458,81 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan rentangan metilena ($-\text{CH}_2-$). Munculnya serapan metilen pada spektrum FTIR SBO selain membuktikan adanya struktur $-\text{CH}_2-$ yang terikat pada atom O trigliserida juga membuktikan adanya metilen dari asam lemak yang terikat pada atom C trigliserida. Adanya serapan C-O ester pada bilangan gelombang $1164,59 \text{ cm}^{-1}$ dan serapan C=O ester dalam

trigliserida terjadi pada 1745,72 cm^{-1} . Dengan demikian di dalam SBO terdapat gugus fungsi C-O ester, C=O ester dan $-\text{CH}_2-$ yang merupakan penyusun struktur trigliserida.

Tabel 4.1. Perbandingan Bilangan Gelombang antara Spektrum FTIR SBO dan OSBO

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Jenis Gugus Fungsi
SBO	OSBO	
722,91	722,47	Bengkokan keluar bidang =CH
-	-	Bengkokan keluar bidang =CH
-	-	C-O Ester
-	-	Rentangan P-O-C
1164,59	1164,58	C-O Ester
1237,15	-	Vibrasi rentangan P=O
1372,13	1371,53	Bengkokan Metil (CH_3)
-	-	Vibrasi Bidang Guntingan =CH
1458,81	1458,95	Metilen ($-\text{CH}_2-$)
1653,74	1655,79	Rentangan C=C Alkana
1745,72	1745,19	C=O Ester
2361,08	2360,09	CO_2
2856,59	2856,96	Rentangan Metilen ($-\text{CH}_2-$)
2927,27	2928,18	Rentangan CH_3 Alkana
3008,70	3008,84	Rentangan =CH Alkena
3473,17	3473,05	O-H Alkohol

Keberadaan asam lemak tak jenuh dalam minyak kedelai dibuktikan dengan adanya serapan atom C berikatan rangkap ($\text{C}=\text{C}$) pada 1653,74 cm^{-1} , diperkuat adanya serapan sebelah kiri 3000 cm^{-1} yaitu pada 3008,7 yang menunjukkan rentangan =CH- alkena. Adanya serapan kuat pada 2927,27 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus metil (CH_3 alkana) yang berada pada bagian ujung dari struktur trigliserida.

Minyak kedelai sebenarnya telah memiliki sedikit gugus fungsi OH yang terdapat dalam fosfolipid. Adanya fosfolipid dalam minyak kedelai hasil maserasi ditunjukkan oleh adanya serapan rentangan P=O pada bilangan gelombang 1237,15 cm^{-1} . Munculnya serapan pada 3473,17 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksil dan hal ini menguatkan keberadaan lipositol (Gambar 4.4.) yang merupakan senyawa fosfolipid yang terdapat dalam minyak kedelai hasil maserasi.

Berdasarkan spektrum Gambar 4.3. dapat diketahui adanya gugus-gugus fungsi dari minyak kedelai teroksidasi. Adanya serapan C-O ester pada bilangan gelombang $1164,58\text{ cm}^{-1}$, serapan C=O ester pada $1743,5\text{ cm}^{-1}$ dan serapan pada $2856,96\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan rentangan $-\text{CH}_2-$ (metilen) yang diperkuat dengan serapan pada $1458,95\text{ cm}^{-1}$, menunjukkan adanya trigliserida yang mengikat asam lemak teroksidasi. Serapan pada daerah $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ (sebelah kanan) yaitu pada $2928,18\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan rentangan CH_3 alkana yang berada pada bagian ujung dari struktur trigliserida.

Keberhasilan proses oksidasi ditunjukkan oleh absorbansi gugus OH OSBO yang lebih besar dibandingkan absorbansi pada gugus OH SBO diperkuat dengan serapan vibrasi gantungan $=\text{CH}$ pada $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ yang tidak muncul pada spektrum FTIR OSBO. Masih munculnya serapan C=C pada OSBO bahwa menunjukkan proses oksidasi tidak memutuskan semua ikatan ikatan rangkap dalam SBO. Hal ini juga diperkuat dengan intensitas serapan rentangan $=\text{CH}$ SBO pada $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ (sebelah kiri) yang lebih lemah dibandingkan intensitas serapan $=\text{CH}$ OSBO. Gambar 4.2. dan 4.3. menunjukkan spektrum FTIR SBO memiliki kemiripan bentuk dengan spektrum FTIR OSBO, hal ini menunjukkan bahwa reaksi oksidasi hanya mengubah beberapa dari ikatan rangkap dalam SBO tetapi tidak mengubah gugus fungsi lain yang ada dalam SBO tersebut.

Analisis kuantitatif dari spektrum FTIR dilakukan melalui penentuan absorbansi gugus OH dengan menggunakan metode *base line*. Tujuannya untuk mengoreksi kesalahan yang timbul akibat adanya overlap puncak absorbansi. Bilangan hidroksil, massa jenis, indeks bias, titik leleh, dan titik didih SBO dan OSBO ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Penentuan bilangan hidroksil dilakukan untuk mengetahui keberhasilan proses oksidasi terhadap SBO. Keberhasilan proses oksidasi terhadap SBO ditandai dengan adanya peningkatan bilangan hidroksil dari minyak kedelai teroksidasi. Penentuan adanya gugus hidroksil reaktif dalam minyak kedelai dapat dilakukan dengan cara reaksi asetilasi terhadap minyak kedelai menggunakan asam asetat anhidrida dengan katalis piridin. Reaksi asetilasi tidak hanya menghasilkan minyak kedelai yang terasetilasi tetapi juga menghasilkan piridin dan asam asetat sisa. Titrasi KOH terhadap sampel bertujuan untuk menetralkan asam asetat sisa asetilasi, sedangkan titrasi KOH terhadap blanko bertujuan untuk menetralkan asam asetat anhidrida total yang digunakan pada reaksi asetilasi.

Tabel 4.2. Sifat Fisika SBO dan OSBO

Jenis Minyak	Bilangan Hidroksil (mg/g)	Massa Jenis (ρ), g.mL ⁻¹	Indeks Bias (D)	Titik Leleh (°C)	Titik Didih (°C)
SBO	120,393	0,907	1,476	-15 – (-5)	105,7
OSBO	298,185	0,929	1,474	-14 – (-2)	134,7

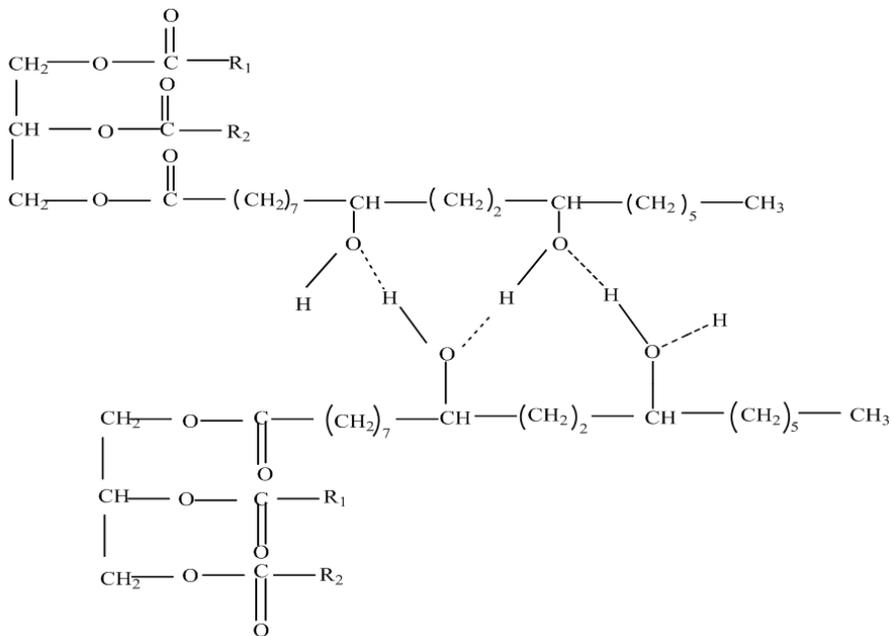
Minyak kedelai sebelum dioksidasi mempunyai bilangan hidroksil sebesar 120,393 mg/g, sedangkan minyak kedelai pangan mempunyai bilangan hidroksil sebesar 4-8 mg/g (Ketaren, 2005: 249-250). Perbedaan nilai bilangan hidroksil ini dikarenakan minyak kedelai pangan merupakan minyak hasil isolasi yang telah dimurnikan lebih lanjut dengan tujuan untuk menghilangkan senyawa fosfolipid termasuk lipositol yang merupakan senyawa polihidroksil yang terkandung dalam minyak kedelai.

Minyak kedelai yang diisolasi tidak dilakukan pemurnian lebih lanjut, sehingga kandungan lipositol yang ada pada minyak kedelai hasil maserasi akan lebih banyak dibandingkan dengan minyak kedelai pangan. Hal ini menunjukkan bahwa minyak kedelai yang digunakan dalam penelitian ini memiliki bilangan hidroksil lebih besar dibandingkan dengan minyak kedelai pangan. Penambahan gugus hidroksil reaktif pada minyak kedelai dilakukan dengan cara oksidasi dengan menggunakan oksidator KMnO_4 30% (m/v). Keberhasilan proses oksidasi terhadap minyak kedelai (SBO) ini ditunjukkan dengan meningkatnya nilai bilangan hidroksil dari minyak kedelai hasil oksidasi (OSBO) yaitu menjadi 298,185 mg/g yang diperkuat dengan meningkatnya serapan OH alkohol pada bilangan gelombang 3473,05 cm^{-1} . Hal ini berarti oksidator KMnO_4 telah berhasil memecah ikatan rangkap C=C dalam SBO menjadi ikatan C-OH. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa oksidasi SBO menggunakan oksidator KMnO_4 dalam suasana basa pada temperatur 25°C telah berhasil.

Massa jenis minyak kedelai adalah sebesar 0,907 g/mL, sedangkan massa jenis minyak kedelai hasil oksidasi sebesar 0,929 g/mL. Massa jenis minyak kedelai hasil oksidasi lebih besar daripada massa jenis minyak kedelai dikarenakan jumlah gugus hidroksil pada minyak kedelai hasil oksidasi lebih banyak daripada minyak kedelai. Banyaknya gugus hidroksil yang terkandung dalam minyak kedelai hasil oksidasi dapat meningkatkan massa molekulnya, sehingga dengan volume yang sama, minyak kedelai hasil oksidasi memiliki massa jenis yang lebih besar daripada minyak kedelai.

Hasil pengukuran dan perhitungan indeks bias minyak kedelai dan minyak kedelai teroksidasi dengan menggunakan alat refraktometer menunjukkan bahwa indeks bias minyak kedelai lebih besar daripada indeks bias minyak kedelai hasil oksidasi, yaitu masing-masing 1,476 D dan 1,474. Hal ini dikarenakan ikatan rangkap dalam minyak kedelai lebih banyak dibandingkan ikatan rangkap dalam minyak kedelai hasil oksidasi. Fakta ini mendukung bahwa ikatan rangkap dalam SBO telah diadisi menjadi gugus hidroksil. Keberadaan ikatan rangkap ini dapat menyebabkan molekul minyak menjadi lebih rapat, karena dua atom C yang berikatan rangkap terikat lebih rapat daripada dua atom C yang berikatan tunggal, sehingga dapat dikatakan bahwa molekul minyak kedelai lebih rapat dibandingkan dengan molekul minyak kedelai hasil oksidasi dan akibatnya sinar yang dilewatkan pada minyak kedelai akan mengalami penyimpangan lebih besar dibandingkan dengan minyak kedelai hasil oksidasi. Dengan demikian, indeks bias minyak kedelai menjadi lebih besar dibandingkan dengan indeks bias minyak kedelai hasil oksidasi. Semakin panjang rantai karbon dan semakin banyak ikatan rangkap maka akan terjadi penyimpangan berkas sinar yang menyebabkan nilai indeks bias semakin bertambah besar.

Minyak kedelai sebelum proses oksidasi memiliki titik leleh dan titik didih lebih rendah dibandingkan titik leleh dan titik didih minyak kedelai teroksidasi. Hal ini dikarenakan pada OSBO memiliki gugus hidroksil lebih banyak daripada SBO. Gugus-gugus hidroksil dalam senyawa alkohol dapat saling berikatan membentuk ikatan hidrogen. Jumlah gugus hidroksil OSBO lebih banyak daripada gugus hidroksil SBO memungkinkan terbentuknya ikatan hidrogen pada OSBO lebih banyak daripada ikatan hidrogen pada SBO. Semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk maka semakin besar pula energi (panas) yang diperlukan untuk memutuskan ikatan hidrogen tersebut. Dengan demikian, energi (panas) yang diperlukan untuk memutuskan ikatan hidrogen pada OSBO lebih besar dibandingkan pada SBO, sehingga titik leleh dan titik didih OSBO menjadi lebih tinggi dibandingkan SBO (Schmid, 1996: 44). Gambar 4.4. menunjukkan terjadinya ikatan hidrogen antara gugus hidroksil dalam minyak kedelai teroksidasi.



Keterangan:

R₁ dan R₂ : asam lemak dalam minyak kedelai

Gambar 4.4. Ikatan Hidrogen dalam Minyak Kedelai Teroksidasi

Jumlah gugus hidroksil OSBO lebih banyak daripada gugus hidroksil SBO, menyebabkan massa molekul OSBO menjadi lebih besar daripada SBO, sehingga titik leleh dan titik didih OSBO lebih tinggi daripada titik leleh dan titik didih SBO. Pada SBO sebelum dioksidasi memiliki jumlah ikatan rangkap lebih banyak dibandingkan OSBO, hal ini menyebabkan titik leleh dan titik didih SBO lebih rendah dibandingkan titik leleh dan titik didih OSBO.

D. Polimerisasi Poliuretan Berbasis Minyak Kedelai

Poliuretan disintesis dari minyak kedelai (SBO) dan minyak kedelai teroksidasi (OSBO), polioksietilen glikol 400 (PEG400) dan metilen-4,4'-difenildiisocyanat (MDI) dengan komposisi massa masing-masing adalah 1 : 2 : 3 (m/m). Polimerisasi dilakukan dengan massa total campuran (SBO/OSBO + MDI + PEG400) sebesar 6 gram. Proses polimerisasi untuk masing-masing campuran sampel dilakukan pada kondisi yang seragam yaitu pada suhu

kamar (27,5°C) dengan lama pengadukan berkisar antara 0,5 – 1 menit atau sampai campuran mulai mengental dan homogen. Proses *curing* pada temperatur 70°C selama 10 jam, dilanjutkan pada temperatur 100°C selama 3 jam. Sifat fisik poliuretan hasil sintesis dari SBO/OSBO-MDI-PEG400 ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Sifat Fisik Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO/OSBO-MDI-PEG400

No	Pengamatan	Poliuretan	Sifat Fisik
1	Warna	PU A	Kuning muda
		PU B	Kuning kecoklatan
2	Sifat Padatan	PU A	Keras, sedikit elastis
		PU B	Keras, elastis
3	Permukaan	PU A	Kasar, sedikit mengkilap
		PU B	Halus, mengkilap

Keterangan:

Poliuretan A (PU A) = SBO-PEG400-MDI (1 : 2 : 3 [m/m])

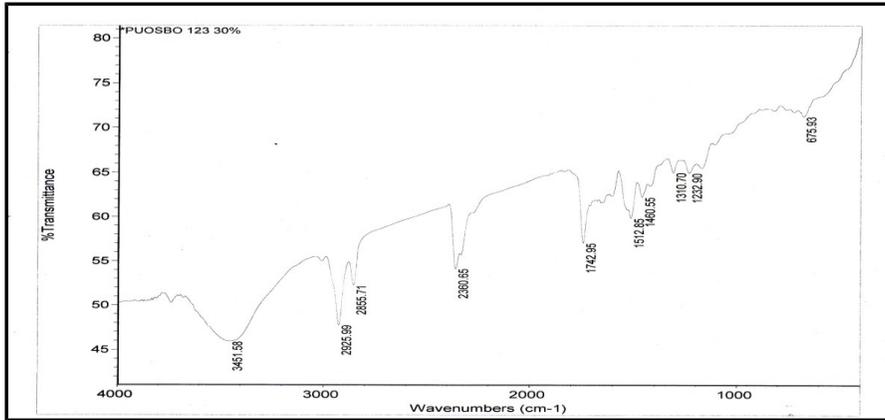
Poliuretan B (PU B) = OSBO-PEG400-MDI (1 : 2 : 3 [m/m])

Reaksi polimerisasi dilakukan terhadap SBO dan OSBO dengan penambahan PEG400 yang direaksikan dengan MDI pada variasi komposisi SBO dan OSBO, PEG200 terhadap MDI berturut-turut 1 : 2 : 3 (m/m). Massa total campuran (SBO/ OSBO + PEG400 + MDI) adalah sebesar 6 gram atau 0,5 dari resep yang telah ditentukan dengan harapan polimer yang dihasilkan memiliki ketebalan sangat rendah untuk keperluan dalam proses biodegradasi. Reaksi polimerisasi dilakukan pada temperatur kamar, karena pada suhu tinggi campuran akan cepat mengental sehingga akan mempersulit pada saat proses pencetakan. Proses pengadukan dilakukan dengan cepat sampai campuran homogen dan mulai mengental. Selanjutnya poliuretan *preure* dicetak dan *curing* dalam oven pada temperatur 70°C selama 10 jam, dilanjutkan pada temperatur 100°C selama 3 jam.

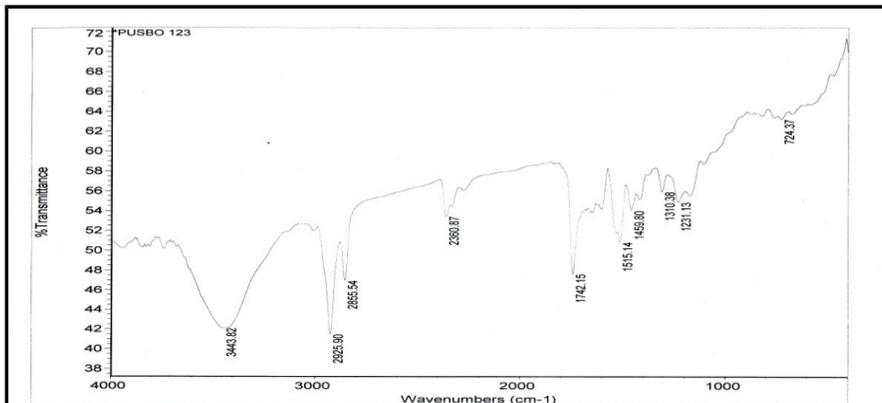
1) Spektrum FTIR Poliuretan

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari SBO-PEG400-MDI (1 : 2 : 3 [m/m]) dapat dilihat pada Gambar 4.5. dan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (1 : 2 : 3 [m/m]) dapat dilihat pada Gambar 4.6. Analisis gugus fungsi

masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 4.5.



Gambar 4.5. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI



Gambar 4.6. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI

Keberhasilan proses polimerisasi pembentukan poliuretan dari minyak kedelai ditunjukkan oleh serapan karakteristik adanya gugus C=O uretan pada $1742,15 \text{ cm}^{-1}$. Serapan $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$; dan $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan C-O uretan. Adanya serapan amida sekunder ditunjukkan pada daerah $1310,38 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan serapan amina sekunder terjadi pada $3443,82 \text{ cm}^{-1}$. Keberhasilan proses polimerisasi poliuretan dari minyak kedelai

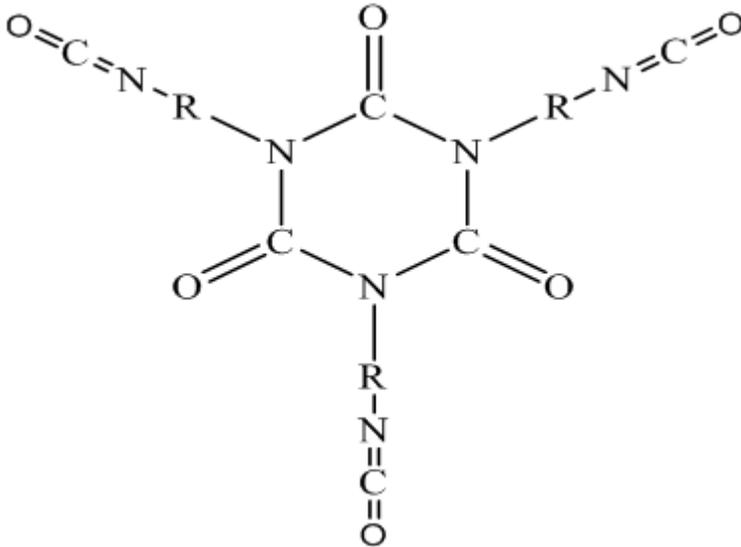
hasil oksidasi ditunjukkan dengan adanya serapan-serapan karakteristik gugus C=O uretan pada 1742,95 cm^{-1} dan serapan C-O uretan pada 1000 - 1100 cm^{-1} ; dan 1100 - 1200 cm^{-1} . serapan pada 1310,70 cm^{-1} yang merupakan serapan amida sekunder, sedangkan amina sekunder terjadi pada 3451,58 cm^{-1} .

Tabel 4.5. Data Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Jenis Gugus Fungsi
PU SBO – PEG400 - MDI	PU OSBO – PEG400 – MDI	
724,37	675,93	Bengkokan Keluar Bidang =CH
1000-1100	1000-1100	C-O Uretan
1100-1200	1100-1200	C-O Uretan
1231,13	1232,90	C=N dalam trimer karboimida
1310,38	1310,70	Amida Sekunder
1459,80	1460,55	C=O dalam Allofanat
1515,14	1512,85	C=C aromatis
1742,15	1742,95	C=O dalam Uretan
2250-2300	2250-2300	-NCO
2360,87	2360,65	CO ₂
2855,54	2855,71	Metilen (-CH ₂ -) Simetris
2925,90	2925,99	CH ₃ Alkana
3443,82	3451,58	Ulur N-H Sekunder

Adanya serapan pada 1459,80 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada poliuretan dari SBO. Serapan pada 1460,55 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada poliuretan dari OSBO. Poliuretan dari SBO dan poliuretan dari OSBO memiliki ikatan silang allofanat. Keberadaan isosianurat pada poliuretan dari SBO dan poliuretan dari OSBO hasil sintesis dibuktikan dengan adanya serapan C=N dalam trimer karboimida (OC=NRN-CO) pada daerah 1231,13 cm^{-1} dan 1232,90 cm^{-1} . Keterangan di atas menunjukkan bahwa dalam kedua jenis poliuretan hasil sintesis terdapat gugus isosianurat. Gugus isosianurat ini dapat terbentuk

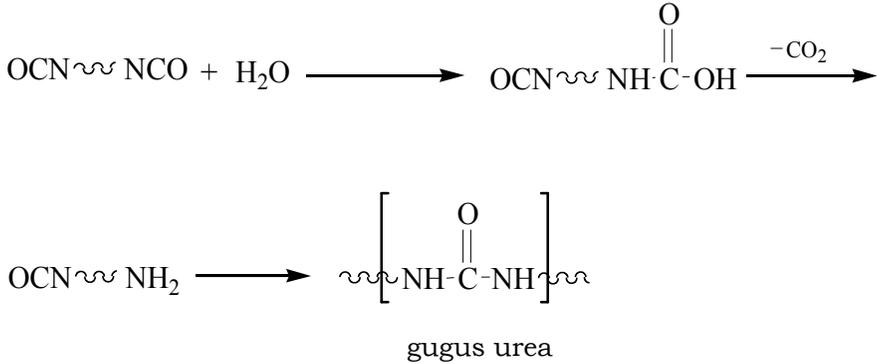
dari reaksi trimerisasi tiga gugus isosianat bebas dengan adanya pemanasan (Hepburn, 1982:18). Proses pemanasan dapat terjadi pada saat proses *curing* pada waktu sintesis poliuretan. Rumus struktur isosianurat ditunjukkan oleh Gambar 4.7.



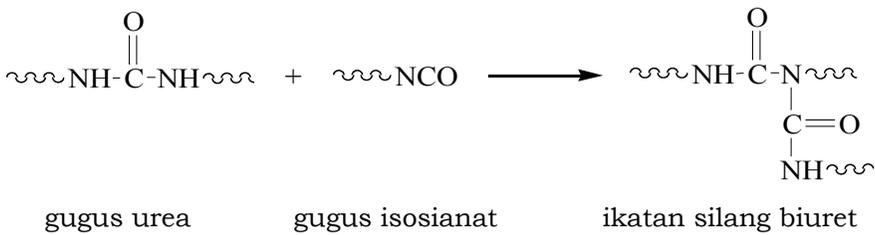
Gambar 4.7. Rumus Struktur Isosianurat

Serapan pada $1515,14 \text{ cm}^{-1}$ dalam spektrum FTIR poliuretan A serta serapan pada $1512,85 \text{ cm}^{-1}$ dalam spektrum FTIR poliuretan B menunjukkan keberadaan cincin aromatis (berasal dari MDI). Serapan-serapan ini dapat menunjukkan keberadaan gugus fenil yang terikat pada gugus isosianat berikatan uretan ataupun isosianat bebas. Keberadaan gugus isosianat bebas pada poliuretan A dan poliuretan B ditunjukkan oleh munculnya serapan dengan intensitas lemah pada daerah $2250 - 2300 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini menandakan kemungkinan adanya gugus ujung isosianat (-NCO) pada struktur poliuretan hasil sintesis. Keberadaan ujung isosianat dalam poliuretan hasil sintesis dapat bereaksi dengan air di atmosfer menghasilkan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO_2 seperti ditunjukkan pada Gambar 4.8. Gas CO_2 yang dihasilkan dalam reaksi tersebut dapat terjebak dalam polimer poliuretan hasil sintesis. Hal ini dibuktikan dengan munculnya serapan gugus fungsi CO_2 pada daerah $2360,87 \text{ cm}^{-1}$ dan $2360,65 \text{ cm}^{-1}$ dan diperkuat pernyataan Stevens (2001: 469) yang menyatakan bahwa gugus-gugus isosianat dapat bereaksi dengan

air atmosfer untuk memberikan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO₂. Pembentukan ikatan silang lebih lanjut dapat terjadi melalui reaksi antara gugus-gugus urea dengan isosianat sisa yang tidak bereaksi membentuk ikatan silang *Biuret* (Gambar 4.9.) (Stevens, 2001: 469-470).



Gambar 4.8. Reaksi antara Ujung Isosianat dengan Air Atmosferik

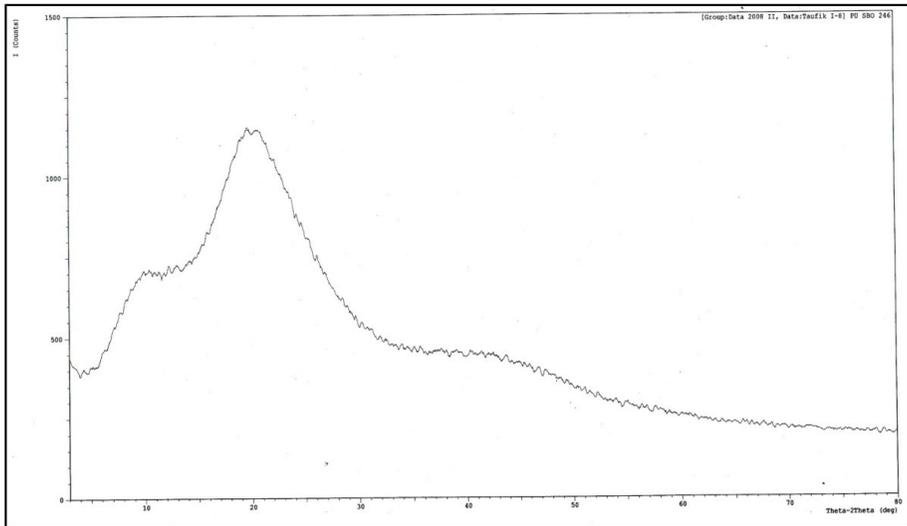


Gambar 4.9. Reaksi Pembentukan Ikatan Silang Biuret

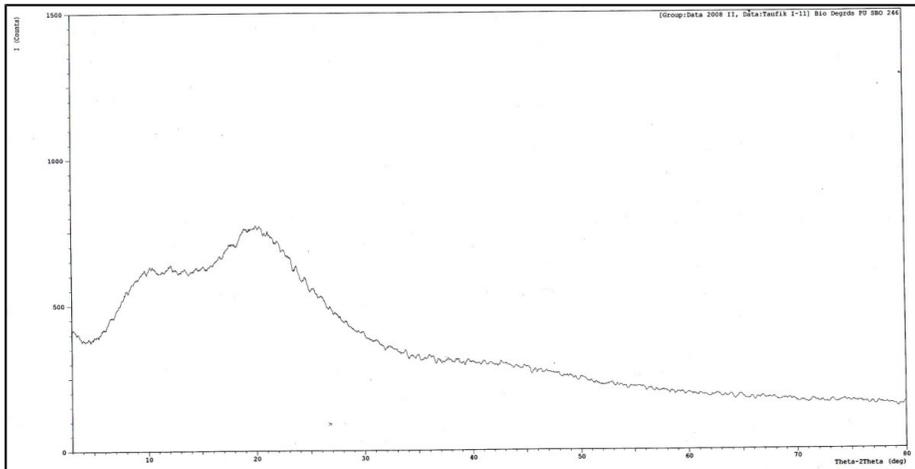
Untuk memperkuat bahwa poliuretan berhasil disintesis dari SBO/OSBO-PEG400-MDI maka dapat dilakukan dengan cara membandingkan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dengan spektrum FTIR poliuretan standar Du Pont. Berdasarkan Tabel 4.5. serapan FTIR PU A dan PU B menunjukkan adanya kemiripan serapan dengan serapan FTIR poliuretan standar Du Pont, terutama serapan pada daerah bilangan gelombang karakteristik poliuretan yaitu serapan ulur N-H sekunder, isosianat, cincin aromatis, allofanat, C=O uretan dan C=N dalam trimer karboimida. Sedikit perbedaan puncak-puncak serapan karakteristik antara poliuretan hasil sintesis dengan poliuretan standar Du Pont dimungkinkan karena perbedaan jenis monomer yang digunakan dalam mensintesis poliuretan.

2) Difraktogram XRD Poliuretan

Difraktogram XRD poliuretan hasil sintesis dari SBO-PEG400-MDI (PU A) sebelum dan sesudah dibiodegradasi dapat dilihat pada Gambar 4.10. sedangkan untuk poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) dapat dilihat pada Gambar 4.11. Berdasarkan Gambar 4.10. dan 4.11. dapat dihitung derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi seperti terlihat pada Tabel 4.6. dan 4.7.



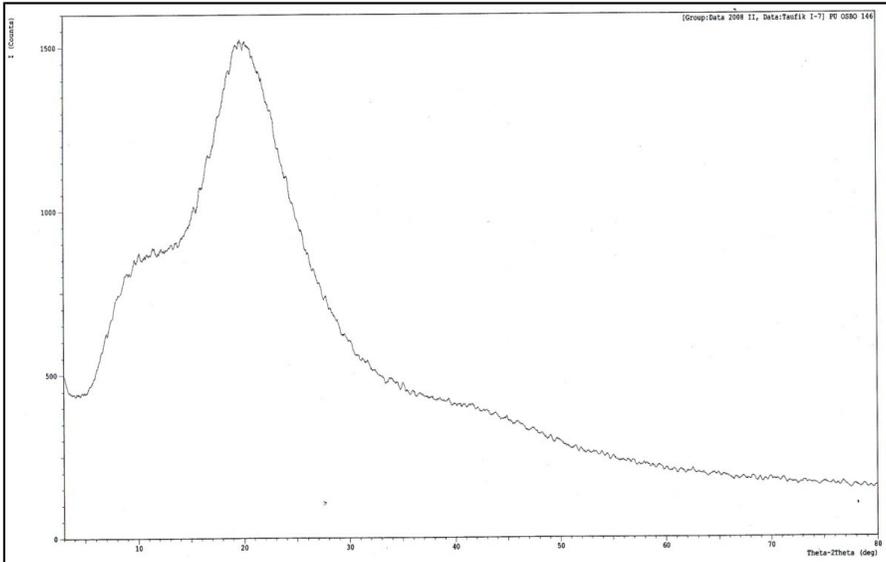
(Poliuretan A sebelum dibiodegradasi [I])



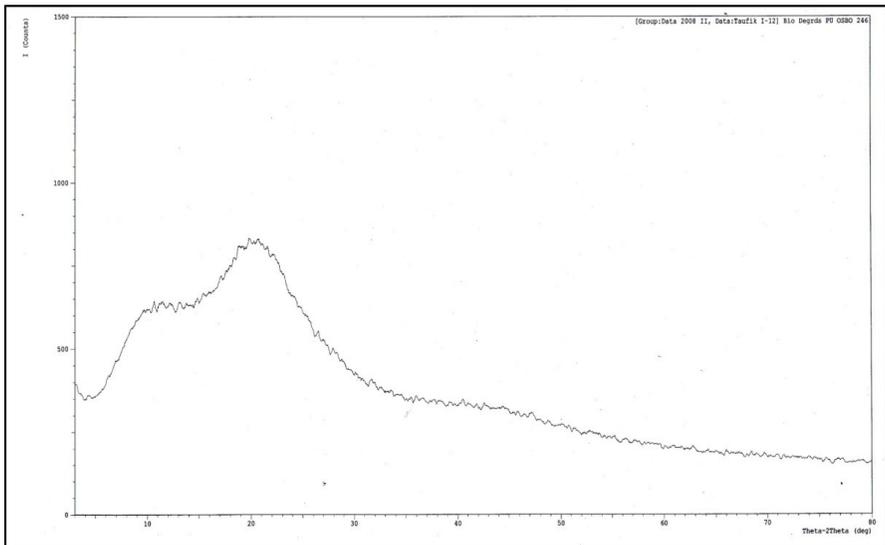
(Poliuretan A sesudah dibiodegradasi [II])

Gambar 4.10. Difraktogram XRD Poliuretan A Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi (I dan II)

Berdasarkan analisis dengan teknik XRD dapat diketahui mengenai pengaruh biodegradasi terhadap perubahan intensitas daerah kristalin dan amorf poliuretan hasil sintesis, meskipun kesemua kurva menunjukkan bentuk yang sama, tetapi kurva kedua jenis poliuretan setelah dibiodegradasi menunjukkan penurunan intensitas yang signifikan pada daerah kristalin dan amorf. Hal ini diketahui setelah dilakukan perhitungan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi, yaitu dengan cara membagi intensitas daerah kristalin dengan intensitas daerah seluruhnya (kristalin + amorf) melalui teknik penimbangan. Poliuretan A dan B sebelum dibiodegradasi masing-masing memiliki derajat kristalinitas sebesar 33,73% dan 35,13%, sedangkan setelah dibiodegradasi derajat kristalinitas keduanya masing-masing sebesar 27,68% dan 28,09%. Berdasarkan hal ini dapat dikatakan bahwa proses biodegradasi dapat menurunkan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan, yang berarti di dalam polimer sebenarnya terjadi penurunan pada daerah kristalin dan amorf. Dengan demikian, selama proses biodegradasi terjadi penyerangan pada daerah kristalin dan amorf poliuretan oleh mikroorganisme.



(Poliuretan B sebelum dibiodegradasi [I])



(Poliuretan B sesudah dibiodegradasi [II])

Gambar 4.11. Difraktogram XRD Poliuretan B Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi (I dan II)

Tabel 4.6. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis Sebelum Dibiodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata \bar{A} / (%)
		I	II	III	
1	PU A (SBO-PEG400-MDI)	33,33	33,93	33,93	33,73
2	PU B (OSBO-PEG400-MDI)	35,39	35,39	34,62	35,13

Tabel 4.7. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis Setelah Dibiodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata \bar{A} / (%)
		I	II	III	
1	PU A (SBO-PEG400-MDI)	27,12	28,81	27,12	27,68
2	PU B (OSBO-PEG400-MDI)	27,14	28,57	28,57	28,09

Keterangan :

\bar{A} : Rata-rata derajat kristalinitas (%)

Namun, apabila diamati dan dilakukan perhitungan kehilangan intensitas baik daerah kristalin maupun daerah amorf menunjukkan bahwa setelah proses biodegradasi mengalami penurunan intensitas yang signifikan. Bagian kristalin mengalami penurunan intensitas lebih tinggi daripada bagian amorf. Hal ini menjadi bukti bahwa bagian kristalin dan amorf diserang oleh mikroorganisme dan penyerangan mikroorganisme lebih banyak terhadap bagian kristalin. Hal ini dapat disebabkan pada bagian kristalin lebih banyak terdapat gugus yang mudah diserang oleh mikroorganisme.

Poliuretan B memiliki nilai derajat kristalinitas lebih tinggi daripada poliuretan A. Hal ini menunjukkan bahwa molekul poliuretan B memiliki bagian kristalin yang teratur lebih banyak dibandingkan dengan molekul poliuretan A. Semakin tinggi tingkat keteraturan bagian kristalin poliuretan maka semakin sulit polimer tersebut untuk terbiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada dalam lumpur aktif. Hal ini dapat dilihat dari kecilnya total kehilangan massa polimer poliuretan B selama proses biodegradasi.

Selama proses biodegradasi, mikroorganismenya ternyata lebih menyukai daerah kristalin daripada daerah amorf, walaupun daerah kristalin merupakan daerah yang teratur dibandingkan dengan daerah amorf. Akan tetapi, karena pada daerah kristalin memiliki banyak gugus sumber nutrisi mikroba maka daerah tersebut lebih mudah didegradasi oleh mikroorganismenya.

E. Biodegradasi Poliuretan Berbasis SBO dan OSBO

Polimer poliuretan hasil sintesis dipotong-potong persegi empat dengan massa masing-masing 0,03 gram sebagai massa awal sampel sebelum dibiodegradasi. Poliuretan yang telah dipotong-potong disterilkan dengan alkohol 70% dalam ruang *laminar flow*, kemudian dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Sampel yang telah benar-benar kering dicelupkan ke dalam lumpur aktif, kemudian diletakkan dalam media malka padat di ruang *laminar flow*. Sampel tersebut kemudian disimpan di ruang inkubator pada temperatur 37°C selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari dan ditutup rapat. Adapun penggantian media dilakukan setiap 5 hari sekali. Proses biodegradasi dihentikan dengan mencelupkan sampel ke dalam alkohol 70%, kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Hasil pengukuran kehilangan massa poliuretan hasil sintesis (PU SBO-PEG400-MDI dan PU OSBO-PEG400-MDI) setelah dibiodegradasi selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari ditunjukkan pada Tabel 4.8. dan 4.9.

Tabel 4.8. Data Perubahan Massa Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI

No	Lama Inkubasi (Hari)	Massa Awal Sebelum Biodegradasi (mg)	Massa Awal Terkoreksi (mg)	Massa Sesudah Biodegradasi (mg)
1	5	30,0000	29,9000	29,4290
2	10	30,0000	29,9000	29,3890
3	15	30,0000	29,9000	29,4000
4	20	30,0000	29,9000	29,3330
5	25	30,0000	29,9000	29,6670
6	30	30,0000	29,9000	30,0000

Tabel 4.9. Data Perubahan Massa Poliuretan Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI Setelah Dibiodegradasi

No	Lama Inkubasi (Hari)	Massa Awal Sebelum Biodegradasi (mg)	Massa Awal Terkoreksi (mg)	Massa Sesudah Biodegradasi (mg)
1	5	30,0000	29,7000	29,4762
2	10	30,0000	29,7000	29,3889
3	15	30,0000	29,7000	29,3333
4	20	30,0000	29,7000	29,5000
5	25	30,0000	29,7000	29,6667
6	30	30,0000	29,7000	30,0000

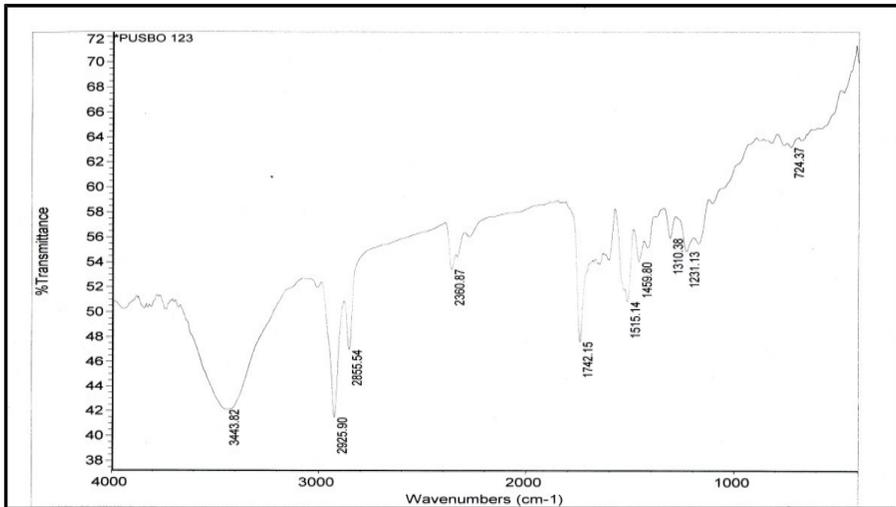
F. Karakterisasi Poliuretan Berbasis SBO dan OSBO Sebelum dan Sesudah Biodegradasi

Karakterisasi poliuretan hasil sintesis sebelum dan sesudah dibiodegradasi meliputi analisis gugus fungsi dengan menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), penentuan keberadaan ikatan silang (*cross link*), penentuan persen kehilangan massa, penentuan biodegradabilitas selama proses biodegradasi dan penentuan derajat kristalinitas dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

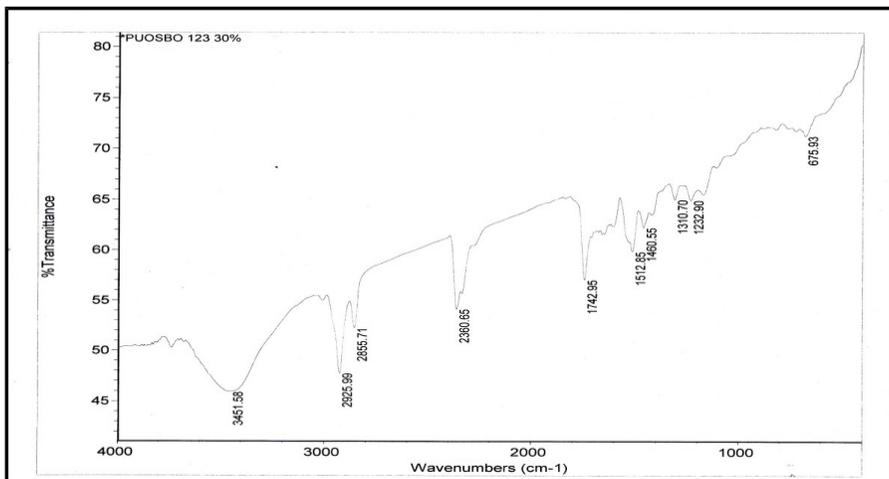
1. Penentuan Gugus Fungsi dengan FTIR

a) Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI (PU A) dan Poliuretan Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) Sebelum Dibiodegradasi

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari SBO-PEG400-MDI (1 : 2 : 3 [m/m]) dapat dilihat pada Gambar 4.12. dan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (1 : 2 : 3 [m/m]) dapat dilihat pada Gambar 4.13. Analisis gugus fungsi masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 4.10.



Gambar 4.12. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI



Gambar 4.13. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI

Keberhasilan proses polimerisasi pembentukan poliuretan A ditunjukkan oleh serapan karakteristik adanya gugus C=O uretan pada 1742,15 cm^{-1} . Serapan 1000 - 1100 cm^{-1} ; dan 1100 - 1200 cm^{-1} yang merupakan serapan C-O uretan. Adanya serapan amida

sekunder ditunjukkan pada daerah 1310,38 cm^{-1} , sedangkan serapan amina sekunder terjadi pada 3443,82 cm^{-1} . Keberhasilan proses polimerisasi poliuretan B ditunjukkan dengan adanya serapan-serapan karakteristik gugus C=O uretan pada 1742,95 cm^{-1} dan serapan C-O uretan pada 1000 - 1100 cm^{-1} ; dan 1100 - 1200 cm^{-1} . serapan pada 1310,70 cm^{-1} yang merupakan serapan amida sekunder, sedangkan amina sekunder terjadi pada 3451,58 cm^{-1} .

Tabel 4.10. Data Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Jenis Gugus Fungsi
PU SBO – PEG400 - MDI	PU OSBO – PEG400 - MDI	
724,37	675,93	Bengkokan Keluar Bidang =CH
1000-1100	1000-1100	C-O Uretan
1100-1200	1100-1200	C-O Uretan
1231,13	1232,90	C=N dalam trimer karboimida
1310,38	1310,70	Amida Sekunder
1459,80	1460,55	C=O dalam Allofanat
1515,14	1512,85	C=C aromatis
1742,15	1742,95	C=O dalam Uretan
2250-2300	2250-2300	-NCO
2360,87	2360,65	CO ₂
2855,54	2855,71	Metilen (-CH ₂ -) Simetris
2925,90	2925,99	CH ₃ Alkana
3443,82	3451,58	Ulur N-H Sekunder

Adanya serapan pada 1459,80 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada poliuretan A. Serapan pada 1460,55 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada poliuretan B. Poliuretan A dan poliuretan B memiliki ikatan silang allofanat. Keberadaan isosianurat pada poliuretan A dan B hasil sintesis dibuktikan dengan adanya serapan C=N dalam trimer karboimida (OC=NRN-CO) pada daerah 1231,13 cm^{-1} dan 1232,90 cm^{-1} . Keterangan di atas menunjukkan bahwa dalam poliuretan A dan

poliuretan B hasil sintesis terdapat gugus isosianurat. Gugus isosianurat ini dapat terbentuk dari reaksi trimerisasi tiga gugus isosianat bebas dengan adanya pemanasan (Hepburn, 1982:18). Proses pemanasan dapat terjadi pada saat proses *curing* pada waktu sintesis poliuretan.

Serapan pada $1515,14\text{ cm}^{-1}$ dalam spektrum FTIR poliuretan A serta serapan pada $1512,85\text{ cm}^{-1}$ dalam spektrum FTIR poliuretan B menunjukkan keberadaan cincin aromatis (berasal dari MDI). Serapan-serapan ini dapat menunjukkan keberadaan gugus fenil yang terikat pada gugus isosianat berikatan uretan ataupun isosianat bebas. Keberadaan gugus isosianat bebas pada poliuretan A dan poliuretan B ditunjukkan oleh munculnya serapan dengan intensitas lemah pada daerah $2250 - 2300\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menandakan kemungkinan adanya gugus ujung isosianat (-NCO) pada struktur poliuretan hasil sintesis. Keberadaan ujung isosianat dalam poliuretan hasil sintesis dapat bereaksi dengan air di atmosfer menghasilkan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO_2 . Gas CO_2 yang dihasilkan dalam reaksi tersebut dapat terjebak dalam polimer poliuretan hasil sintesis. Hal ini dibuktikan dengan munculnya serapan gugus fungsi CO_2 pada daerah $2360,87\text{ cm}^{-1}$ dan $2360,65\text{ cm}^{-1}$ dan diperkuat pernyataan Stevens (2001: 469) yang menyatakan bahwa gugus-gugus isosianat dapat bereaksi dengan air atmosfer untuk memberikan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO_2 . Pembentukan ikatan silang lebih lanjut dapat terjadi melalui reaksi antara gugus-gugus urea dengan isosianat sisa yang tidak bereaksi membentuk ikatan silang *Biuret* (Stevens, 2001: 469-470).

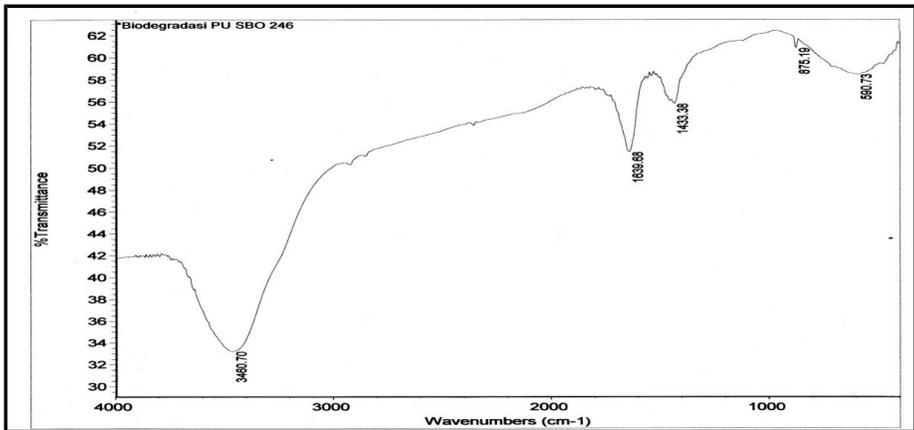
Berdasarkan keterangan di atas maka dapat disimpulkan bahwa poliuretan berhasil disintesis dari SBO/ OSBO, PEG400 dan MDI. Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis menunjukkan adanya serapan karakteristik gugus-gugus poliuretan. Selain itu juga terdapat gugus-gugus lain yang memiliki ikatan silang allofanat dan ikatan silang biuret serta adanya trimer karboimida.

Untuk memperkuat bahwa poliuretan berhasil disintesis dari SBO/OSBO-PEG400-MDI maka dapat dilakukan dengan cara membandingkan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dengan spektrum FTIR poliuretan standar Du Pont. Berdasarkan Tabel 4.10. serapan FTIR PU A dan PU B menunjukkan adanya kemiripan serapan dengan serapan FTIR poliuretan standar Du Pont, terutama serapan pada daerah bilangan gelombang karakteristik poliuretan yaitu serapan ulur N-H sekunder, isosianat, cincin aromatis, allofanat, C=O uretan dan C=N dalam trimer karboimida. Sedikit perbedaan puncak-puncak serapan karakteristik antara poliuretan

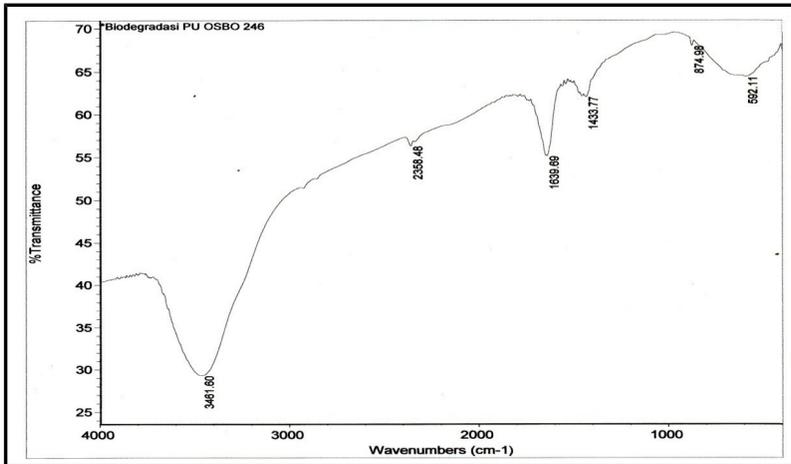
hasil sintesis dengan poliuretan standar Du Pont dimungkinkan karena perbedaan jenis monomer yang digunakan dalam mensintesis poliuretan. Pada penelitian ini digunakan monomer berupa SBO, OSBO, PEG400 dan Senyawa diisosiyanat (MDI). Adapun poliuretan standar Du Pont disintesis dengan menggunakan senyawa diisosiyanat dan polieter alkohol.

b) Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI (PU A) dan Poliuretan Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) Sesudah Dibiodegradasi

Spektrum FTIR PU A dan PU B sesudah dibiodegradasi dapat dilihat pada Gambar 4.14. dan 4.15. Analisis gugus fungsi masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 4.11.



Gambar 4.14. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI Sesudah Dibiodegradasi



Gambar 4.15. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari SBO-PEG400-MDI Sesudah Dibiodegradasi

Tabel IV.11. Data Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Poliuretan Sesudah Dibiodegradasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis Gugus Fungsi
PU A (SBO-PEG400-MDI) Setelah Biodegradasi	PU B (OSBO-PEG400-MDI) Setelah Biodegradasi	
590,73	592,11	Bengkakan keluar bidang =CH
875,19	874,98	C=O Ester dalam Allofanat
1433,38	1433,77	C=O dalam Allofanat
1639,68	1639,69	C=C Aromatis
-	2358,48	CO ₂
3460,70	3461,60	Ulur N-H Sekunder

2. Penentuan Keberadaan Ikatan Silang (Cross Link)

Poliuretan hasil sintesis ditentukan ikatan silangnya melalui uji derajat pengembangan. Uji derajat pengembangan dilakukan terhadap masing-masing poliuretan hasil sintesis. Hasil uji derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.12.

Tabel 4.12. Derajat Penggembungan Poliuretan Hasil Sintesis

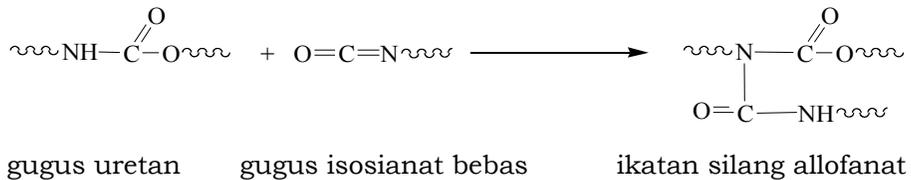
No	Poliuretan	Derajat Penggembungan (%)
1	PU A (SBO-PEG400-MDI)	2,083
2	PU B (OSBO-PEG400-MDI)	0,794

Suatu bahan polimer yang berikatan silang akan mengalami penggembungan akibat adanya molekul-molekul pelarut yang menembus jaringannya. Derajat penggembungan suatu poliuretan berhubungan dengan ikatan silang yang terdapat dalam poliuretan. Kemampuan poliuretan untuk mengembang dalam larutan kanji dikarenakan terbentuknya ikatan silang yang dapat membentuk ruang-ruang dalam struktur poliuretan sehingga dapat menjebak molekul air yang bersentuhan dengan bahan poliuretan tersebut. Derajat penggembungan yang bernilai positif menunjukkan bahwa poliuretan memiliki struktur berikatan silang. Semakin tinggi derajat penggembungan maka semakin sedikit jumlah ikatan silang dalam struktur poliuretan. Sebaliknya semakin rendah derajat penggembungan maka semakin banyak jumlah ikatan silang dalam struktur poliuretan.

Poliuretan yang tidak memiliki ikatan silang (linier atau bercabang) akan larut dalam pelarut sehingga derajat penggembungannya bernilai negatif. Proses pembentukan ikatan-ikatan silang dapat terjadi dalam dua kategori, yaitu pengikatsilangan yang terbentuk selama proses polimerisasi melalui pemakaian monomer-monomer polifungsi dan pengikatsilangan yang terjadi secara terpisah setelah polimer linier atau bercabang terbentuk. Kategori kedua diperkuat oleh (Hepburn, 1982: 76) yang menyatakan bahwa ikatan silang dapat terjadi dari reaksi antara gugus uretan dengan gugus isosianat bebas membentuk jaringan allofanat.

Semua poliuretan yang disintesis mengembang ketika direndam larutan kanji yang dibuktikan dengan derajat penggembungan bernilai positif. Hal ini menunjukkan bahwa poliuretan A dan B yang disintesis dalam penelitian ini semuanya memiliki ikatan silang. PU A memiliki derajat penggembungan lebih besar daripada PU B. Hal ini menunjukkan bahwa PU A memiliki ikatan silang lebih sedikit daripada PU B. Banyaknya ikatan silang pada PU B juga menunjukkan bahwa struktur polimer tersebut semakin kompleks, hal ini disebabkan PU B berasal dari sumber polioliol dengan gugus hidroksil lebih banyak dalam pembentukan polimernya yang dihasilkan dari oksidasi SBO sebelumnya.

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya semakin tinggi perbandingan konsentrasi PEG400 terhadap SBO dalam poliuretan, maka kemungkinan terbentuknya ikatan uretan semakin banyak. Ikatan uretan dapat berupa ikatan silang atau uretan yang berikatan silang atau ikatan silang antara uretan dengan isosianat bebas menghasilkan allofanat. Gugus uretan yang terbentuk dalam poliuretan dapat berikatan silang dengan isosianat bebas membentuk jaringan allofanat. Jaringan allofanat terbentuk melalui reaksi lebih lanjut antara gugus uretan dengan gugus isosianat berlebih (-NCO sisa yang belum berikatan dengan OH membentuk uretan) 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*. Reaksi pembentukan gugus allofanat sebagai berikut.



Gambar 4.16. Reaksi Pembentukan Gugus Allofanat

3. Penentuan Kehilangan Massa PU dan Biodegradabilitas Selama Proses Biodegradasi

Hasil perhitungan persentase kehilangan massa dari PU A (SBO-PEG400-MDI) dan PU B (OSBO-PEG400-MDI) selama proses biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 4.13.

Tabel 4.13. Persentase Kehilangan Massa PU Selama Proses Biodegradasi

No	Lama Inkubasi (Hari)	% Kehilangan Massa	
		PU A	PU B
1	5	1,58	0,75
2	10	1,71	1,05
3	15	1,67	1,24
4	20	1,90	0,67
5	25	0,78	0,11
6	30	0,00	0,00
7	Σ (Total)	7,64	3,82

Hasil perhitungan penentuan biodegradabilitas dari PU A (SBO-PEG400-MDI) dan PU B (OSBO-PEG400-MDI) selama proses biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 4.14. Proses biodegradasi dilakukan untuk mengetahui kemudahan biodegradasi dari poliuretan hasil sintesis sehingga dapat memberi informasi tentang polimer yang ramah dengan lingkungan, mengingat semakin banyaknya limbah polimer mencemari lingkungan saat ini. Proses biodegradasi dapat dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme yang ada dalam lumpur aktif dari Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL).

Tabel 4.14. Biodegradabilitas PU Selama Proses Biodegradasi

Lama Inkubasi (Hari)	Biodegradabilitas (mg/hari)	
	PU A (SBO-PEG400-MDI)	PU B (OSBO-PEG400-MDI)
5	0,1142	0,1048
10	0,0611	0,0611
15	0,0400	0,0445
20	0,0334	0,0250
25	0,0133	0,0133
30	0,0000	0,0000

Berdasarkan data kehilangan massa PU A (SBO-PEG400-MDI) dan PU B (OSBO-PEG400-MDI) setelah proses biodegradasi, dapat diketahui bahwa semua polimer poliuretan dapat dibiodegradasi. Polimer poliuretan yang terbiodegradasi dengan persen kehilangan massa paling tinggi akan dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD. Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk mengetahui perubahan serapan gugus fungsi poliuretan setelah dibiodegradasi, sedangkan karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui perubahan intensitas serapan daerah kristalin dan amorf poliuretan setelah dibiodegradasi. Biodegradabilitas poliuretan yang paling tinggi menunjukkan aktivitas optimum mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan hasil sintesis.

Keberhasilan dalam proses biodegradasi poliuretan hasil sintesis ditunjukkan dengan berkurangnya massa poliuretan setelah dibiodegradasi dan menghilangnya beberapa serapan gugus fungsi poliuretan, terutama gugus fungsi uretan yang merupakan ciri khas dari polimer poliuretan serta terjadinya penurunan derajat kristalinitas poliuretan setelah dibiodegradasi yang dikarakterisasi dengan XRD.

Keberhasilan proses biodegradasi pada poliuretan dari SBO-PEG400-MDI (PU A) dan poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) ditandai dengan berubahnya intensitas serta menghilangnya beberapa puncak serapan gugus fungsi pada spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis. Analisis dengan teknik spektrofotometri FTIR menunjukkan bahwa terjadi perbedaan spektrum yang signifikan antara poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi.

Berdasarkan spektrum FTIR terjadi penghilangan puncak serapan pada daerah $1742,15\text{ cm}^{-1}$ dan $1742,95\text{ cm}^{-1}$ untuk poliuretan A dan B yang merupakan ciri khas suatu poliuretan dalam hal ini gugus uretan (-NHCOO). Selanjutnya, terjadi penghilangan puncak serapan pada daerah $1231,13\text{ cm}^{-1}$ dan $1232,90\text{ cm}^{-1}$ untuk poliuretan A dan B yang merupakan ciri khas adanya gugus fungsi C=N dalam trimer karboimida, kemudian terjadi penghilangan puncak serapan juga pada daerah $1310,38\text{ cm}^{-1}$ dan $1310,70\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ciri khas adanya gugus fungsi amida sekunder. Hilangnya puncak gugus uretan, C=N dalam trimer karboimida dan amida sekunder pada poliuretan A dan B menjadi petunjuk bahwa gugus fungsi tersebut telah dihidrolisis dan menjadi sumber nutrisi bagi mikroorganisme.

Pada daerah $2358,48\text{ cm}^{-1}$ muncul serapan dengan intensitas yang lebih lemah daripada poliuretan B sebelum dibiodegradasi. Hal ini disebabkan hilangnya sebagian gugus CO_2 yang terperangkap dalam poliuretan B sesudah dibiodegradasi, sedangkan untuk poliuretan A terjadi penghilangan puncak serapan gugus CO_2 yang mungkin terbebas seiring dengan bertambahnya waktu inkubasi polimer. Menghilangnya puncak serapan gugus isosianat (-NCO) pada daerah sekitar $2250\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ untuk poliuretan A dan B setelah biodegradasi menunjukkan bahwa gugus fungsi tersebut merupakan sumber nutrisi bagi mikroorganisme saat mendegradasi polimer.

Serapan pada daerah $875,19\text{ cm}^{-1}$ untuk poliuretan A dan serapan pada daerah $874,98\text{ cm}^{-1}$ untuk poliuretan B menunjukkan masih adanya gugus C=O ester dalam allofanat pada kedua jenis poliuretan setelah dibiodegradasi. Begitu juga dengan adanya serapan pada daerah $1639,68\text{ cm}^{-1}$ dan $1639,69\text{ cm}^{-1}$, masing-masing untuk poliuretan A dan B menunjukkan masih adanya gugus fungsi C=C aromatis (berasal dari MDI) dalam kedua jenis poliuretan setelah dibiodegradasi. Adanya intensitas serapan gugus fungsi C=O ester dalam allofanat dan peningkatan absorbansi C=C aromatis pada kedua poliuretan sesudah dibiodegradasi mengindikasikan bahwa telah terjadi pemutusan rantai utama pada kedua poliuretan tersebut. Hal ini didukung pula oleh melebar dan bertambahnya

intensitas serapan ulur N-H sekunder pada daerah $3460,70\text{ cm}^{-1}$ dan $3461,60\text{ cm}^{-1}$ bagi kedua jenis poliuretan tersebut setelah dibiodegradasi. Meningkatkan dan melebarnya serapan ulur N-H sekunder menunjukkan bahwa terjadi pemutusan di daerah gugus fungsi uretan menjadi gugus senyawa amina.

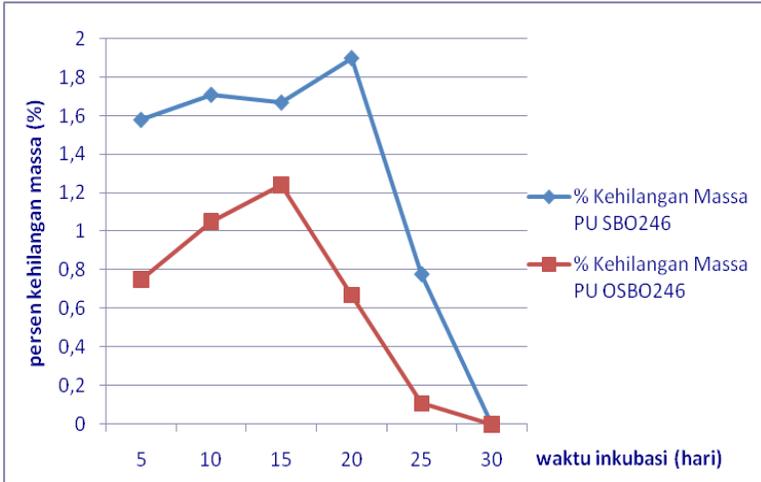
Salah satu cara untuk menguji kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis oleh mikroorganisme dapat dilakukan dengan cara menghitung persen kehilangan massa poliuretan hasil sintesis. Semakin tinggi persen kehilangan masa poliuretan hasil sintesis berarti semakin mudah poliuretan tersebut terbiodegradasi. Polimer mengalami penurunan massa setiap 5 hari waktu inkubasi. Hal ini disebabkan pada proses biodegradasi dilakukan penggantian media setiap 5 hari. Setelah pengantian media, maka mikroorganisme akan mendapatkan kembali keadaan kaya nutrisi dan dapat meningkatkan kembali aktivitasnya.

Persen kehilangan massa total poliuretan A adalah 7,64%, sedangkan poliuretan B memiliki persen kehilangan massa totalnya 3,82%. Persen kehilangan massa total poliuretan A lebih tinggi dibandingkan pada poliuretan B yang membuktikan bahwa poliuretan A lebih mudah terbiodegradasi. Hal ini disebabkan pada poliuretan A memiliki jumlah ikatan silang lebih sedikit dibandingkan pada poliuretan B, sehingga mikroba lebih mudah untuk mendegradasi struktur utama poliuretan A, yang dibuktikan juga menghilang dan melemahnya intensitas serapan beberapa gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan A. Selain itu, hal ini juga disebabkan poliuretan A memiliki derajat kristalinitas lebih rendah daripada poliuretan B, sehingga mikroba lebih mudah mendegradasi poliuretan A. Untuk membuktikan penurunan derajat kristalinitasnya sampel poliuretan A yang mengalami kehilangan massa paling tinggi, yakni pada hari ke-20 inkubasi dikarakterisasi menggunakan XRD. Berdasarkan difraktogram XRD terlihat jelas bahwa poliuretan A mengalami penurunan derajat kristalinitas yang signifikan setelah dibiodegradasi.

Terjadi penurunan intensitas pada daerah kristalin dan amorf untuk kedua jenis poliuretan setelah dibiodegradasi. Hal ini menunjukkan bahwa pada kedua daerah tersebut merupakan sumber nutrisi bagi mikroba untuk menyerang struktur utama poliuretan, sehingga menyebabkan terjadinya penurunan intensitas difraktogram XRD poliuretan pada daerah kristalin dan amorfnya. Keadaan ini dapat menjadi petunjuk bahwa beberapa gugus fungsi, seperti -NCO , -NHCOO , dan C=N dalam trimer karboimida berada pada daerah kristalin dan amorf. Dengan demikian, mikroorganisme akan menyerang polimer poliuretan yang mengandung gugus

uretan, isosianat, dan gugus lainnya, walaupun gugus-gugus tersebut menempati bagian kristalin akibatnya kristalinitas poliuretan menurun.

Berdasarkan data persen kehilangan massa pada Tabel 4.13. dapat dibuat grafik hubungan antara persen kehilangan massa poliuretan dengan lama biodegradasi, seperti terlihat pada Gambar 4.17.

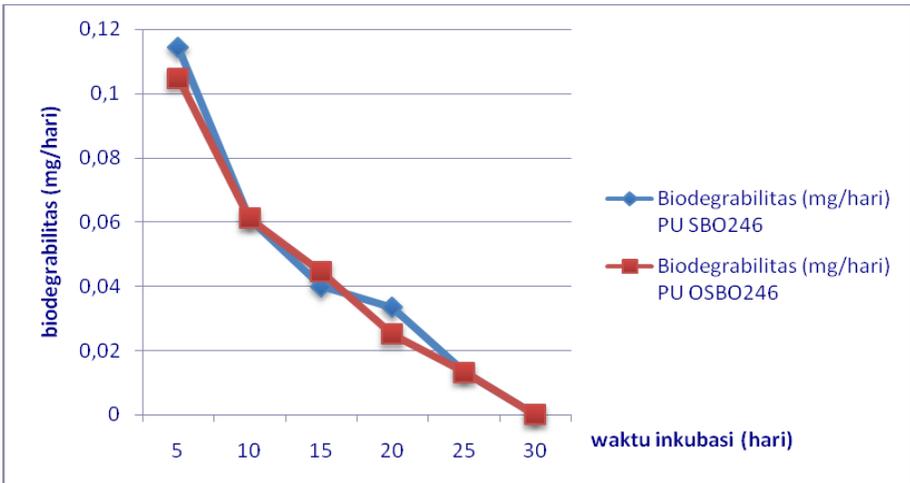


Gambar 4.17. Grafik Hubungan antara Persen Kehilangan Massa Poliuretan Berbasis SBO dan OSBO dengan Lama Biodegradasi

Berdasarkan grafik hubungan antara persen kehilangan massa poliuretan dengan lama biodegradasi, dapat diketahui bahwa poliuretan dari SBO-PEG400-MDI (PU A) memiliki persen kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-20, sedangkan poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) memiliki persen kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-15. Terjadinya perbedaan waktu optimum persen kehilangan massa kedua polimer tersebut dimungkinkan karena jenis dan aktivitas bakteri dalam lumpur aktif sangat bervariasi seiring waktu inkubasi, selain itu juga bisa disebabkan adanya perbedaan struktur dari kedua jenis poliuretan, dimana seperti dijelaskan di atas bahwa poliuretan B memiliki jumlah ikatan silang lebih banyak, juga derajat kristalinitasnya lebih tinggi, sehingga mikroba dalam lumpur aktif membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mendegradasi poliuretan B dibandingkan dengan poliuretan A yang memiliki jumlah ikatan silang lebih sedikit. Banyaknya jumlah ikatan silang dan tingginya derajat kristalinitas poliuretan B

menyebabkan mikroba lebih sulit untuk mendegradasi struktur utama poliuretan tersebut.

Berdasarkan data pada Tabel 4.14. dapat diketahui bahwa poliuretan dari SBO-PEG400-MDI (PU A) dan poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) semuanya dapat terbiodegradasi, meskipun dengan laju biodegradasi yang berbeda. Grafik hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama biodegradasi dapat dilihat pada Gambar 4.18.



Gambar 4.18. Grafik Hubungan antara Biodegradabilitas Poliuretan Hasil Sintesis dengan Lama Biodegradasi

Berdasarkan grafik hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama biodegradasi, dapat diketahui bahwa poliuretan dari SBO-PEG400-MDI (PU A) dan poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-5 biodegradasi, selanjutnya kurva mengalami penurunan demikian seterusnya. Biodegradabilitas semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu inkubasi. Hal ini menjadi petunjuk bahwa semakin lama waktu inkubasi aktivitas mikroorganisme dalam proses biodegradasi semakin rendah. Hal ini terlihat pada proses biodegradasi hari ke-30 untuk kedua poliuretan tersebut yang memiliki nilai biodegradabilitasnya nol, berarti tidak terjadi aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan. Jika kita mengamati hubungan kurva antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama waktu inkubasi pada hari ke-10 dan ke-25, kedua poliuretan memiliki nilai biodegradabilitas yang

sama. Hal ini menunjukkan bahwa mikroorganisme memiliki aktivitas yang sama pada saat mendegradasi poliuretan hasil sintesis pada hari ke-10 dan ke-25 proses biodegradasi.

BAB V

KARAKTERISTIK POLIURETAN BERBASIS MINYAK KEDELAI TEROKSIDASI

Tujuan Instruksional

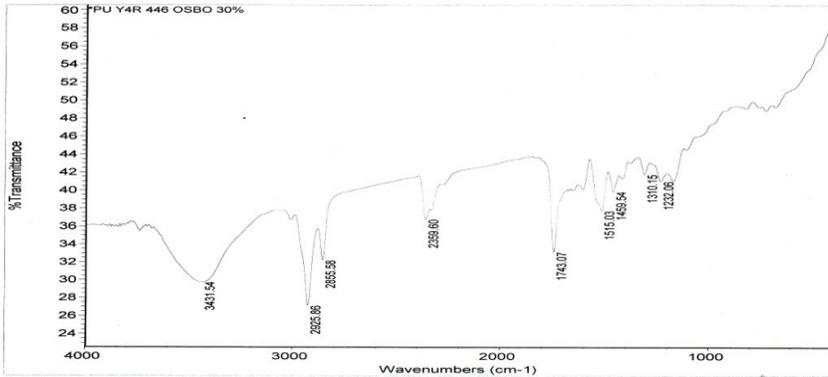
1. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat fisika poliuretan berbasis minyak kedelai hasil oksidasi.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan derajat pengembangan poliuretan dari minyak kedelai hasil oksidasi.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan gugus fungsi poliuretan akibat biodegradasi.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan kristalinitas poliuretan dari minyak kedelai hasil oksidasi.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan kemudahan biodegradasi poliuretan dari minyak kedelai hasil oksidasi.

A. Karakter Poliuretan Berbasis OSBO dengan FTIR

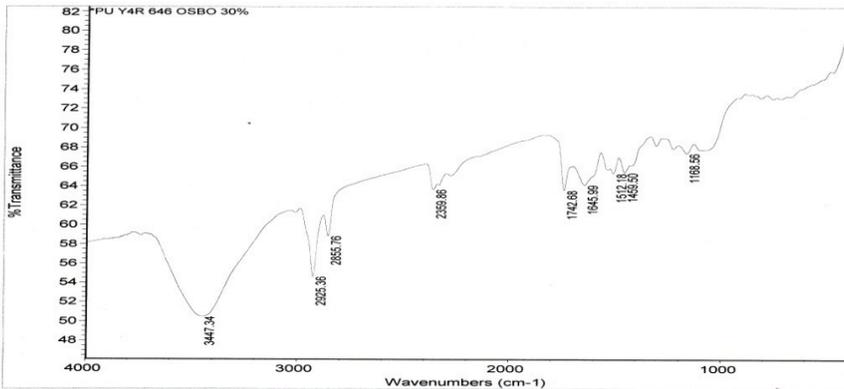
Reaksi polimerisasi dilakukan dengan menggunakan OSBO, PEG400, dan MDI. Polimerisasi dilakukan dengan bervariasi komposisi ketiga monomer. Reaksi polimerisasi dilakukan pada temperatur kamar, karena pada suhu tinggi campuran akan cepat mengental sehingga akan mempersulit pada saat proses pencetakan. Proses pengadukan dilakukan dengan cepat sampai campuran homogen dan mulai mengental. Selanjutnya, poliuretan *preure* dicetak dan *curing* dalam *oven* pada temperatur 70°C selama 10 jam, dilanjutkan pada temperatur 100°C selama 3 jam.

Poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (4, 4, dan 6 gram)/A berwarna kuning sedikit kecoklatan, keras, halus, mengkilat dan transparan, sedangkan poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (6, 4, dan 6 gram)/B memiliki warna kuning kecoklatan, keras, halus, mengkilat, dan transparan. Massa poliuretan A yang dihasilkan sebesar 2,69 gram, sedangkan massa dari poliuretan B sebesar 3,14 gram.

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (4, 4, dan 6 gram) dapat dilihat pada Gambar 5.1. dan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (6, 4, dan 6 gram) dapat dilihat pada Gambar 5.2. Analisis gugus fungsi masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 5.1.



Gambar 5.1. Spektrum FTIR PU Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (4, 4, 6 gram)/ PU A



Gambar 5.2. Spektrum FTIR PU Hasil Sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (6, 4, 6 gram)/ PU B

Gugus uretan yang dihasilkan dari proses polimerisasi pembentukan poliuretan A ditunjukkan dengan adanya serapan C=O uretan pada 1743,07 cm⁻¹, dan didukung dengan serapan C-O uretan pada 1077,44cm⁻¹. Serapan 1310,15 merupakan serapan amida sekunder, sedangkan serapan amina sekunder terjadi pada 3431,54 cm⁻¹.

Keberhasilan proses polimerisasi poliuretan B ditunjukkan oleh pembentukan gugus uretan pada serapan gugus C=O uretan yang terjadi pada 1742,68 cm⁻¹ dan didukung dengan serapan C-O uretan pada 1168,56 cm⁻¹. Serapan pada 1512,18 cm⁻¹ yang

merupakan serapan amida sekunder, sedangkan amina sekunder terjadi pada 3447,34 cm^{-1} .

Tabel 5.1. Data Bilangan Gelombang FTIR dari Poliuretan Hasil Sintesis

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Jenis Gugus Fungsi
PU A	PU B	
-	1168,56	Ulur C-O
1232,06	-	C=N dalam trimer karboimida
1310,15	-	Amida Sekunder
1459,54	1459,50	C=O dalam Allofanat
1515,03	1512,18	C=C aromatis
-	1645,99	C=C alkena
1743,07	1742,68	C=O dalam Uretan
2359,60	2359,86	CO ₂
2855,54	2855,71	Metilen (-CH ₂ -) Simetris
2925,86	2925,36	CH ₃ Alkana
3441,54	3447,34	Ulur N-H Sekunder

Adanya serapan pada 1459,54 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada poliuretan A. Serapan pada 1457,08 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus allofanat pada poliuretan B. Dengan demikian poliuretan A dan poliuretan B memiliki ikatan silang allofanat.

Keberadaan isosianurat pada poliuretan A dan B hasil sintesis dibuktikan dengan adanya serapan C=N dalam trimer karboimida pada 1232,06 cm^{-1} dan 1645,99 cm^{-1} . Pembentukan gugus isosianurat terjadi dari reaksi trimerisasi tiga gugus isosianat bebas dengan adanya pemanasan (Hepburn, 1982:18). Proses polimerisasi memerlukan proses *curing* dengan pemanasan. Panas dari proses *curing* tersebut menyebabkan terbentuknya gugus isosianurat.

Serapan pada 1515,03 cm^{-1} dalam spektrum FTIR poliuretan A serta serapan pada 1512,18 cm^{-1} dalam spektrum FTIR poliuretan B menunjukkan keberadaan cincin aromatis (berasal dari MDI). Serapan-serapan ini dapat menunjukkan keberadaan gugus fenil yang terikat pada gugus isosianat berikatan uretan ataupun

isosianat bebas. Keberadaan gugus isosianat bebas pada poliuretan A dan poliuretan B ditunjukkan oleh munculnya serapan dengan intensitas lemah pada daerah 2250 – 2300 cm^{-1} . Hal ini menandakan kemungkinan adanya gugus ujung isosianat (-NCO) pada struktur poliuretan hasil sintesis.

Keberadaan gugus ujung isosianat dalam poliuretan hasil sintesis dapat bereaksi dengan air di udara atmosferik menghasilkan perpanjangan rantai melalui ikatan urea dengan melepaskan gas CO_2 . Gas CO_2 yang dihasilkan dalam reaksi tersebut dapat terjebak dalam polimer poliuretan hasil sintesis. Hal ini dibuktikan dengan munculnya serapan gugus fungsi CO_2 pada daerah 2359,60 cm^{-1} dan 2359,86 cm^{-1} .

Keberhasilan sintesis PU A dan PU B dapat dibuktikan dengan cara membandingkan spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dengan spektrum FTIR poliuretan standar Du Pont. Serapan FTIR PU A dan PU B menunjukkan kesamaan dengan serapan FTIR poliuretan standar Du Pont, terutama serapan pada daerah bilangan gelombang karakteristik poliuretan yaitu serapan ulur N-H sekunder, isosianat, cincin aromatis, allofanat, C=O uretan dan C=N dalam trimer karboimida. Sedikit perbedaan puncak-puncak serapan karakteristik antara poliuretan hasil sintesis dengan poliuretan standar Du Pont dimungkinkan karena perbedaan jenis monomer yang digunakan dalam mensintesis poliuretan. Pada penelitian ini digunakan monomer berupa OSBO, PEG400 dan senyawa diisosianat (MDI). Poliuretan standar Du Pont disintesis dengan menggunakan senyawa diisosianat dan polieter-alkohol. Dengan demikian dapat diketahui bahwa poliuretan A dan poliuretan B telah berhasil disintesis dari OSBO, PEG400 dan MDI dengan konsentrasi yang divariasikan.

Penentuan derajat pengembangan dilakukan terhadap masing-masing poliuretan hasil sintesis. Tabel 5.2. menunjukkan nilai derajat pengembangan dari masing-masing poliuretan.

Tabel 5.2. Derajat Pengembangan Poliuretan Hasil Sintesis

No	Poliuretan	Derajat Pengembangan (%)
1	PU A	1,6
2	PU B	1,2

Derajat pengembangan ditentukan untuk mempelajari ikatan silang dalam poliuretan. Menurut Stevens (2001: 110), dengan hadirnya pelarut, suatu polimer ikatan silang akan mengembang ketika molekul-molekul pelarut menembus jaringannya. Kemampuan

poliuretan untuk menggebung dapat diuji dalam larutan kanji. Pengebung terjadi karena molekul air bertindak sebagai pelarut yang mampu meregangkan struktur molekul poliuretan. Semakin rapat struktur molekul poliuretan, maka ikatan silang yang dimiliki poliuretan semakin banyak, sehingga air tidak mampu meregangkan struktur molekul poliuretan lebih lanjut. Dengan demikian semakin kecil derajat pengebung suatu poliuretan, maka semakin banyak ikatan silang.

Semua poliuretan memiliki derajat pengebung positif dibuktikan dengan terjadinya pengebung ketika poliuretan direndam dalam larutan kanji. Derajat pengebung yang positif menunjukkan bahwa semua poliuretan hasil sintesis memiliki ikatan silang. Pada poliuretan berikatan silang, semakin kecil derajat pengebung menunjukkan semakin sedikit air yang terjebak dalam ruang-ruang yang dibentuk ikatan silang, karena ruang-ruang yang terbentuk itu terlalu rapat. Semakin banyak ikatan silang yang terbentuk, maka semakin rapat ruang-ruang yang terbentuk. Dengan demikian, semakin kecil derajat pengebung suatu poliuretan, maka semakin banyak ikatan silang dalam poliuretan hasil sintesis.

Jumlah ikatan silang yang berbeda-beda dari masing-masing poliuretan hasil sintesis tidak hanya disebabkan oleh konsentrasi OSBO (jumlah gugus hidroksil minyak yang berbeda-beda), tetapi juga karena pola pembentukan ikatan silang yang berbeda-beda. Uretan-uretan linier atau bercabang dapat membentuk ruang yang dapat menghalangi pembentukan uretan-uretan baru atau allofanat.

PU A memiliki derajat pengebung 1,6%, sedangkan poliuretan B memiliki derajat pengebung 1,2%. Dengan demikian derajat pengebung poliuretan A lebih besar daripada poliuretan B. Hal ini menunjukkan bahwa PU A memiliki ikatan silang lebih sedikit daripada PU B. Gugus uretan yang terbentuk dalam poliuretan dapat berikatan silang dengan isosianat bebas membentuk jaringan allofanat. Jaringan allofanat terbentuk melalui reaksi lebih lanjut antara gugus uretan dengan gugus isosianat berlebih (-NCO sisa yang belum berikatan dengan OH membentuk uretan) 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*. Pembentukan ikatan silang lebih lanjut dapat terjadi melalui reaksi antara gugus-gugus urea dengan isosianat sisa yang tidak bereaksi membentuk ikatan silang *Biuret*.

Polimer poliuretan hasil sintesis dipotong-potong persegi empat dengan massa masing-masing 0,015 gram sebagai massa awal

sampel sebelum dibiodegradasi. Poliuretan yang telah dipotong-potong disetrilkan dengan alkohol 70% dalam ruang *laminar flow*, kemudian dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Sampel yang telah benar-benar kering dicelupkan ke dalam lumpur aktif, kemudian diletakkan dalam media malaka padat di ruang *laminar flow*. Sampel tersebut kemudian disimpan di ruang inkubator pada temperatur 37°C selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari serta ditutup rapat. Adapun penggantian media dilakukan setiap 5 hari sekali. Proses biodegradasi dihentikan dengan mencelupkan sampel ke dalam alkohol 70%, kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Hasil pengukuran kehilangan massa poliuretan hasil sintesis (PU A dan PU B) setelah dibiodegradasi selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari ditunjukkan pada Tabel 5.3. dan 5.4.

Tabel 5.3. Data Perubahan Massa PU A Setelah Dibiodegradasi

No	Lama Inkubasi (hari)	Massa sampel sebelum dibiodegradasi (mg)	Massa sampel sebelum dibiodegradasi terkoreksi (mg)	Massa sampel setelah dibiodegradasi (mg)
1	5	15,0000	14,7620	14,0950
2	10	15,0000	14,5000	13,6000
3	15	15,0000	14,3329	13,7330
4	20	15,0000	14,2500	13,6670
5	25	15,0000	14,4439	14,2220
6	30	15,0000	14,5000	14,5000

Tabel 5.4. Data Perubahan Massa PU B Setelah Dibiodegradasi

No	Lama Inkubasi (hari)	Massa sampel sebelum dibiodegradasi (mg)	Massa sampel sebelum dibiodegradasi terkoreksi (mg)	Massa sampel setelah dibiodegradasi (mg)
1	5	15,0000	14,4760	13,9520
2	10	15,0000	14,5000	14,0560
3	15	15,0000	14,2000	14,1670
4	20	15,0000	14,4169	14,5560
5	25	15,0000	14,5560	13,8330
6	30	15,0000	14,6670	14,5000

B. Karakter Poliuretan Hasil Sintesis Setelah Proses Biodegradasi

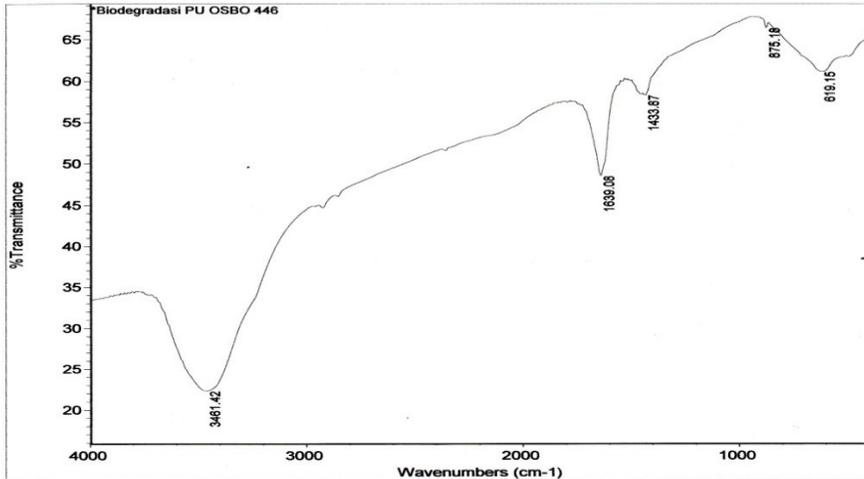
Karakterisasi poliuretan hasil sintesis setelah dibiodegradasi meliputi analisis gugus fungsi dengan menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), persentase kehilangan massa, biodegradabilitas (laju kehilangan massa) selama proses biodegradasi dan penentuan derajat kristalinitas dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

1. Penentuan Gugus Fungsi dengan FTIR

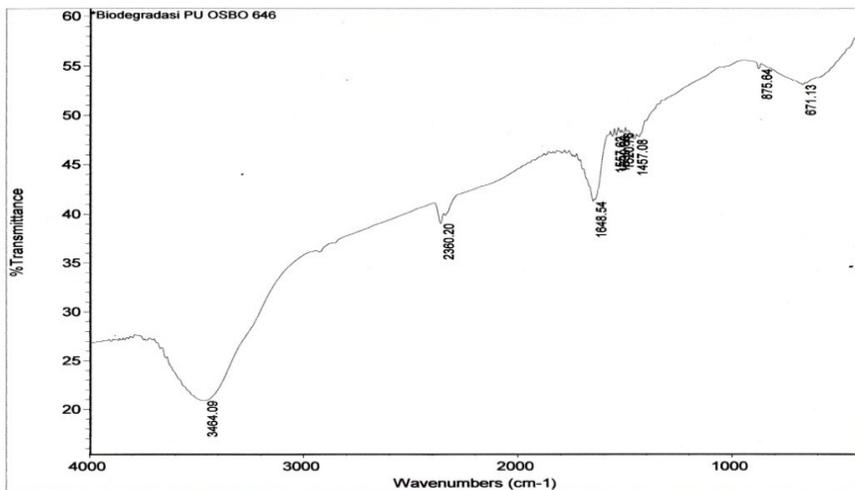
Spektrum FTIR PU A dan PU B setelah proses biodegradasi dapat dilihat pada Gambar 5.3. dan 5.4. Analisis gugus fungsi masing-masing poliuretan tersebut ditunjukkan dengan tabel korelasi bilangan gelombang pada Tabel 5.5.

Tabel 5.5. Data Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Poliuretan Setelah Biodegradasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis Gugus Fungsi
PU A Setelah Biodegradasi	PU B Setelah Biodegradasi	
619,15	671,13	Bengkokan keluar bidang =CH
875,18	875,64	Cincin aromatis
1433,87	1457,08	C=O dalam Allofanat
-	1520,76	C=C aromatis
-	1539,68	Amida sekunder
-	1557,62	Cincin aromatis
1639,08	1648,54	C=C Aromatis
-	2360,20	CO ₂
3461,42	3464,09	Ulur N-H Sekunder



Gambar 5.3. Spektrum FTIR PU A Setelah Biodegradasi



Gambar 5.4. Spektrum FTIR PU B Setelah Biodegradasi

Keberadaan gugus -NCO pada poliuretan A dan B hasil sintesis sesudah biodegradasi dibuktikan dengan adanya serapan pada daerah sekitar 2250-2300 cm⁻¹ dengan intensitas yang lebih lemah daripada poliuretan sebelum biodegradasi. Hal ini disebabkan oleh hilangnya sebagian gugus isosianat (NCO) sesudah biodegradasi.

Gugus uretan (NHCOO) pada daerah $1743,07\text{ cm}^{-1}$ (PU A) dan $1742,68\text{ cm}^{-1}$ (PU B) sampel poliuretan sesudah dibiodegradasi ternyata tidak ada. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa selama proses biodegradasi berlangsung terjadi penghilangan gugus uretan dari poliuretan.

Dengan demikian, hilangnya gugus uretan ataupun penurunan jumlah gugus isosianat pada poliuretan setelah biodegradasi. Hal ini diakibatkan oleh peranan mikroorganisme yang menguraikan gugus uretan dan sebagian gugus $-NCO$. Dengan diuraikannya gugus uretan oleh mikroorganisme maka rantai menjadi putus, sehingga memungkinkan massa molekul polimer turun.

2. Penentuan Persentase Kehilangan Massa Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

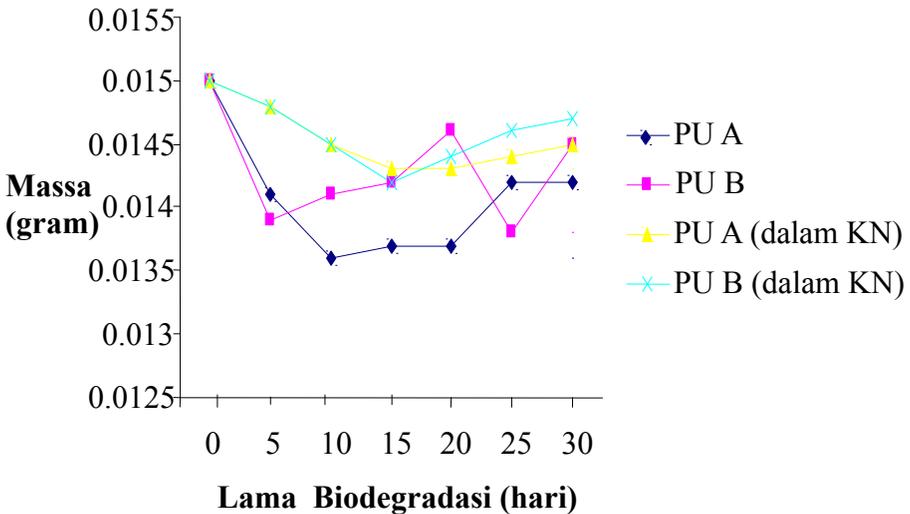
Pengujian kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis oleh mikroorganisme dapat dilakukan dengan cara menghitung persen kehilangan massa poliuretan hasil sintesis. Semakin tinggi persen kehilangan masa poliuretan hasil sintesis berarti semakin mudah poliuretan tersebut terbiodegradasi. Hasil perhitungan persentase kehilangan massa dari PU A dan PU B selama proses biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 5.6.

Tabel 5.6. menunjukkan data kehilangan massa rata-rata poliuretan hasil sintesis masing-masing diinkubasi dalam lumpur aktif. Persen kehilangan massa total poliuretan A adalah 20,5383%, sedangkan poliuretan B memiliki persen kehilangan massa totalnya 13,0199%. Persentase kehilangan massa total poliuretan A lebih tinggi dibandingkan pada poliuretan B yang membuktikan bahwa poliuretan A lebih mudah terbiodegradasi. Hal ini, disebabkan karena pada poliuretan A memiliki jumlah ikatan silang lebih sedikit dibandingkan pada poliuretan B, sehingga mikroba lebih mudah untuk mendegradasi struktur utama poliuretan A, yang dibuktikan juga menghilang dan melemahnya intensitas serapan beberapa gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan A. Selain itu, poliuretan A memiliki derajat kristalinitasnya lebih rendah daripada poliuretan B, sehingga mikroba lebih mudah mendegradasi Poliuretan A. Untuk membuktikan penurunan derajat kristalinitasnya sampel poliuretan A yang mengalami kehilangan massa paling tinggi, yakni pada hari ke-10 inkubasi dikarakterisasi menggunakan XRD.

Tabel 5.6. Persentase Kehilangan Massa Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

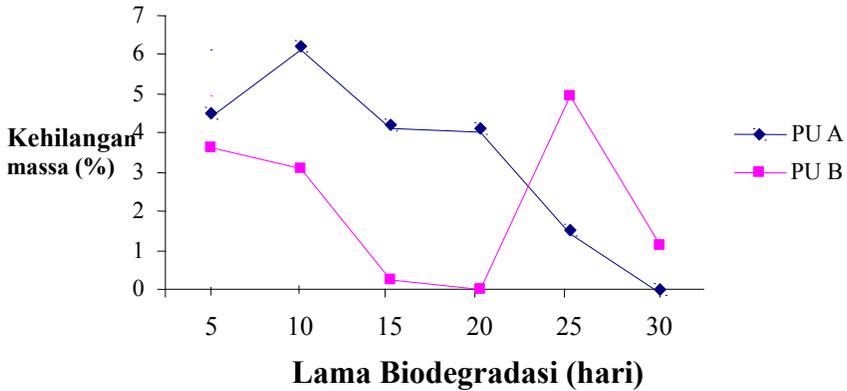
No	Lama Inkubasi (Hari)	Kehilangan Massa (%)	
		PU OSBO446	PU OSBO646
1	5	4,5184	3,6198
2	10	6,2069	3,0621
3	15	4,1855	0,2324
4	20	4,0912	0
5	25	1,5363	4,9670
6	30	0	1,1386
7	Σ (Total)	20,5383	13,0199

Data yang dihasilkan pada proses biodegradasi ini berupa data massa poliuretan hasil penimbangan sebelum biodegradasi, data penimbangan sesudah biodegradasi hari ke-5, hari ke-10, hari ke-15, hari ke-20, hari ke-25, dan hari ke-30. Pada Gambar 5.5. berikut disajikan grafik hubungan antara lama biodegradasi berdasarkan penimbangan dengan massa poliuretan berdasarkan penimbangan, baik penimbangan pada sampel ataupun kontrol negatif (KN).



Gambar 5.5. Grafik Hubungan antara Massa Poliuretan Berdasarkan Penimbangan dengan Lama Biodegradasi

Berdasarkan data yang ada pada Tabel 5.6. dapat dibuat grafik hubungan antara persen kehilangan massa dengan lama biodegradasi sebagai berikut.



Gambar 5.6. Grafik Hubungan antara Persen Kehilangan Massa dengan Lama Biodegradasi

Berdasarkan data kehilangan massa PU A dan PU B akibat proses biodegradasi, dapat diketahui bahwa semua polimer poliuretan menunjukkan kehilangan massa sesudah dibiodegradasi. Dengan demikian, semua PU A dan PU B dapat dibiodegradasi meskipun dengan kehilangan massa yang bervariasi. Polimer poliuretan yang terbiodegradasi dengan persen kehilangan massa paling tinggi selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD. Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk mengetahui perubahan serapan gugus fungsi poliuretan setelah dibiodegradasi, sedangkan karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui perubahan intensitas serapan daerah kristalin dan amorf poliuretan setelah dibiodegradasi.

Berdasarkan grafik hubungan antara persen kehilangan massa poliuretan dengan lama waktu biodegradasi dapat diketahui bahwa poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU A) memiliki persen kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-10, sedangkan poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) memiliki persen kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-25. Terjadinya perbedaan waktu optimum persen kehilangan massa kedua polimer tersebut dimungkinkan karena jenis dan aktivitas bakteri dalam lumpur aktif sangat bervariasi seiring waktu inkubasi.

Keberhasilan dalam proses biodegradasi poliuretan hasil sintesis ditunjukkan dengan berkurangnya massa poliuretan setelah

dibiodegradasi dan menghilangnya beberapa serapan gugus fungsi poliuretan, terutama gugus fungsi uretan yang merupakan ciri khas dari polimer poliuretan. Selain itu, keberhasilan ini juga ditunjukkan dengan terjadinya penurunan derajat kristalinitas poliuretan setelah dibiodegradasi yang dikarakterisasi dengan XRD.

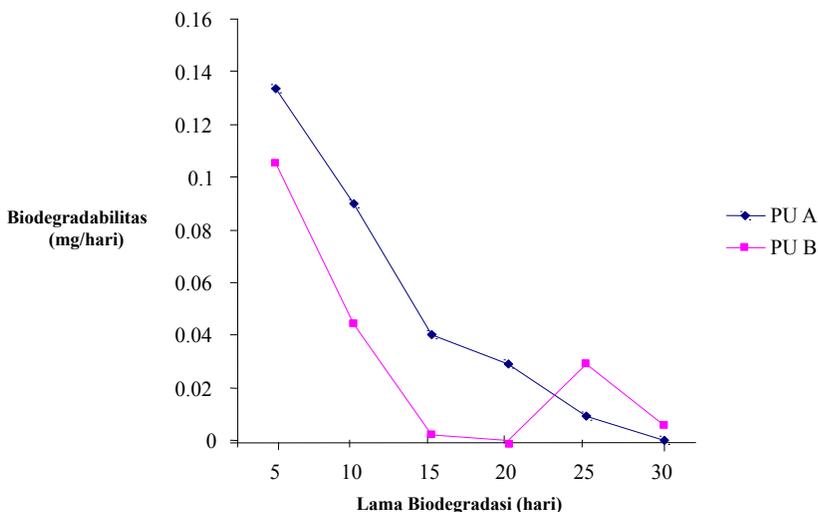
3. Penentuan Biodegradabilitas Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

Hasil perhitungan penentuan biodegradabilitas dari PU A dan PU B selama proses biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 5.7.

Tabel 5.7. Biodegradabilitas dari Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

No	Lama Inkubasi (hari)	Biodegradabilitas (mg/hari)	
		PU A	PU B
1	5	0,1334	0,1052
2	10	0,0900	0,0444
3	15	0,0399	0,0022
4	20	0,0292	0
5	25	0,0089	0,0289
6	30	0	0,0056

Berdasarkan data yang ada pada Tabel 5.7. dapat dibuat grafik hubungan antara degradabilitas dengan lama biodegradasi sebagai berikut.



Gambar 5.7. Grafik Hubungan antara Lama Biodegradasi dengan Degradabilitas

Berdasarkan grafik hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama biodegradasi pada Gambar 5.7. dapat diketahui bahwa poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU A) dan poliuretan dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) semuanya dapat terbiodegradasi, meskipun dengan laju biodegradasi yang berbeda. Poliuretan A dan poliuretan B memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-5 biodegradasi, selanjutnya kurva mengalami penurunan demikian seterusnya. Biodegradabilitas semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu inkubasi. Hal ini menjadi petunjuk bahwa semakin lama waktu inkubasi aktivitas mikroorganisme dalam proses biodegradasi semakin rendah.

Laju biodegradasi optimum pada hari ke-5 biodegradasi, setelah itu laju akan turun. Hal ini karena pada 5 hari pertama nutrisi yang dibutuhkan mikroorganisme dalam media malka padat masih banyak dan gugus-gugus dalam poliuretan yang dapat dihidrolisis masih banyak pula. Poliuretan A memiliki degradabilitas paling tinggi pada hari ke-5 biodegradasi, selanjutnya degradabilitasnya menurun. Pada hari ke-20 degradabilitasnya nol. Hal ini berarti tidak terjadi aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan. Pada hari ke-25 degradabilitasnya kembali naik, walaupun degradabilitasnya pada hari ke-25 tidak melebihi pada saat hari ke-5. Hal ini dikarenakan oleh kandungan substratnya telah berkurang sehingga degradabilitasnya tidak

setinggi pada hari ke-5. Pada hari ke-30 degradabilitasnya rendah jika dibandingkan dengan hari ke-25. Hal ini dikarenakan mikroba membutuhkan waktu untuk memproduksi enzim yang digunakan untuk menyerang substrat yang ada dalam poliuretan.

Poliuretan PU B memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-5 biodegradasi, selanjutnya degradabilitas menurun sampai hari ke-30. Hal ini dikarenakan mikroba membutuhkan waktu untuk memproduksi enzim yang digunakan untuk menyerang substrat yang ada dalam poliuretan. Pada hari ke-30 degradabilitasnya nol. Hal ini berarti tidak terjadi aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan.

4. Penentuan Derajat Kristalinitas PU Sebelum dan Sesudah Dibiodegradasi dengan XRD

Difraktogram XRD poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (PU A) sebelum dan sesudah dibiodegradasi dapat dilihat pada Gambar 5.8. sedangkan untuk poliuretan hasil sintesis dari OSBO-PEG400-MDI (PU B) dapat dilihat pada Gambar 5.9. Berdasarkan Gambar 5.8. dan 5.9. dapat dihitung derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi seperti terlihat pada Tabel 5.8. dan 5.9.

Tabel 5.8. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis Sebelum Dibiodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata (\bar{A})
		I	II	III	
1	PU A	27,27	27,27	27,27	27,27
2	PU B	28,57	33,33	28,57	30,16

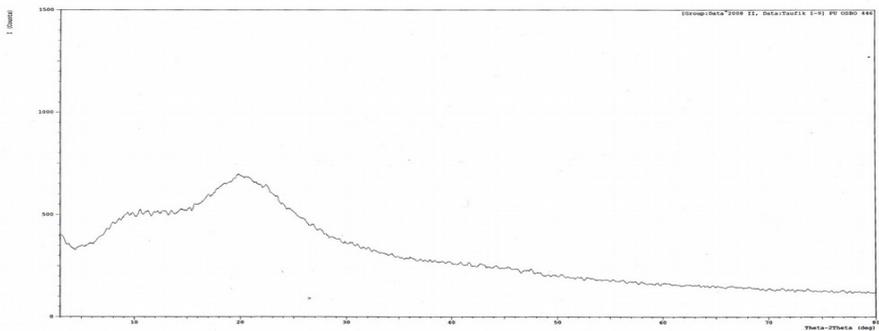
Keterangan:

\bar{A} : Rata-rata derajat kristalinitas (%)

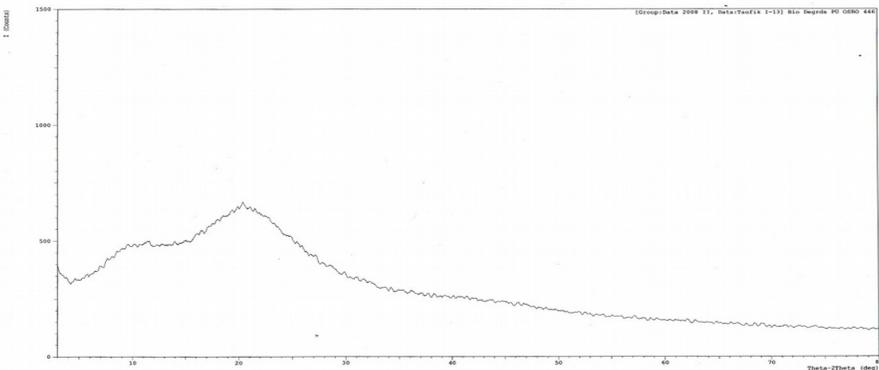
Tabel 5.9. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis Setelah Dibiodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata (\bar{A})
		I	II	III	
1	PU A	12,5	25	25	20,83
2	PU B	16,67	33,33	16,67	22,22

Berdasarkan difraktogram XRD poliuretan A dan B sebelum dan sesudah biodegradasi pada Gambar 5.8. dan 5.9. dapat diketahui pengaruh biodegradasi terhadap perubahan intensitas daerah kristalin dan amorf poliuretan hasil sintesis. Meskipun kesemua kurva menunjukkan bentuk yang sama, tetapi kurva kedua jenis poliuretan setelah biodegradasi menunjukkan penurunan intensitas pada daerah kristalinnnya. Hal ini diketahui setelah dilakukan perhitungan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi, yaitu dengan cara membagi massa daerah kristalin dengan massa daerah seluruhnya (kristalin + amorf).



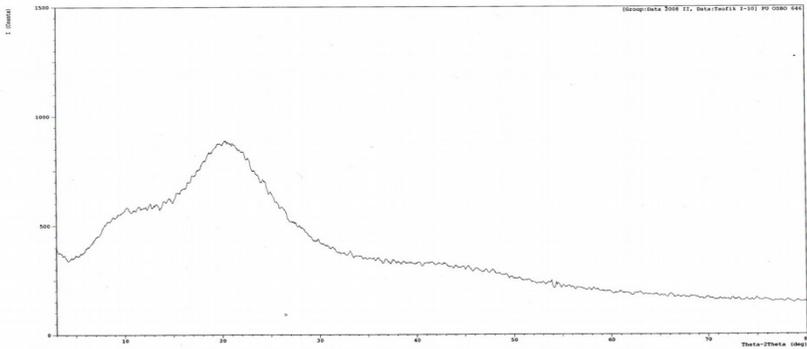
(I)



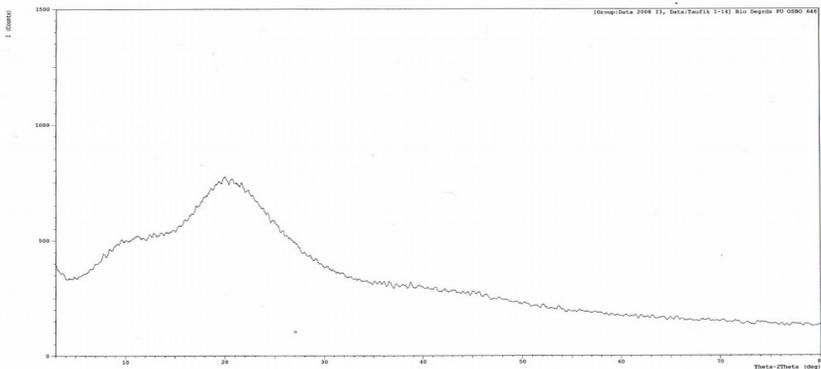
(II)

Gambar 5.8. Difraktogram XRD Poliuretan A Sebelum Dibiodegradasi (I) dan Sesudah dibiodegradasi (II)

Poliuretan A dan B sebelum dibiodegradasi masing-masing memiliki derajat kristalinitas sebesar 27,27% dan 30,16%, sedangkan setelah dibiodegradasi derajat kristalinitas keduanya masing-masing sebesar 20,83% dan 22,22%. Berdasarkan hal ini, dapat dikatakan bahwa proses biodegradasi dapat menurunkan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan, yang berarti di dalam polimer sebenarnya terjadi penurunan pada daerah kristalinitasnya. Dengan demikian, selama proses biodegradasi terjadi penyerangan pada daerah kristalin poliuretan oleh mikroorganisme. Hal ini dapat disebabkan oleh keberadaan gugus uretan dan gugus isosianat yang dihidrolisis oleh enzim berada pada daerah kristalin.



(I)



(II)

Gambar V.9. Difraktogram XRD Poliuretan B Sebelum (I) dan Sesudah Dibiodegradasi (II)

Poliuretan B memiliki nilai derajat kristalinitas lebih tinggi daripada poliuretan A. Hal ini menunjukkan bahwa molekul poliuretan B memiliki bagian kristalin yang teratur lebih banyak dibandingkan dengan molekul poliuretan A. Semakin tinggi tingkat keteraturan bagian kristalin poliuretan maka semakin sulit polimer tersebut untuk terbiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada dalam lumpur aktif. Hal ini dapat dilihat kecilnya total kehilangan massa polimer poliuretan B selama proses biodegradasi.

Selama proses biodegradasi, poliuretan A menunjukkan kehilangan massa lebih tinggi dibandingkan poliuretan B. Hal ini menunjukkan mikroorganisme ternyata lebih menyukai daerah amorf daripada daerah kristalin polimer. Hal ini karena bagian amorf dari molekul polimer merupakan bagian yang kurang teratur, sedangkan bagian kristalin merupakan bagian yang lebih teratur. Dalam proses biodegradasi, mikroorganisme lebih mudah menyerang bagian yang kurang teratur atau bagian amorf daripada bagian kristalin akibatnya terjadi penambahan jumlah bagian amorf atau penurunan derajat kristalinitas molekul poliuretan hasil sintesis.

Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa minyak kedelai sesudah oksidasi (OSBO) memiliki bilangan hidroksil, serapan/absorbansi gugus -OH, massa jenis, titik leleh dan titik didih lebih tinggi daripada minyak kedelai sebelum oksidasi (SBO), namun indeks bias OSBO lebih rendah dari pada SBO. Poliuretan dapat disintesis dari OSBO dengan penambahan PEG400 dan MDI, yang ditunjukkan munculnya serapan khas poliuretan pada daerah $1743,07\text{ cm}^{-1}$ dan $1742,68\text{ cm}^{-1}$. Poliuretan A dan poliuretan B memiliki ikatan silang yang ditunjukkan dengan nilai derajat pengembangan positif. Komposisi OSBO, PEG400, MDI yang bervariasi mempengaruhi sintesis dan biodegradasi poliuretan. PU A menunjukkan jenis gugus yang sama dengan PU B, PU A memiliki ikatan silang dan kristalinitas lebih rendah daripada PU B. Dilihat dari kemudahan biodegradasi, PU A lebih mudah terbiodegradasi daripada PU B. Penentuan kehilangan massa menunjukkan bahwa semua polimer poliuretan dapat terbiodegradasi, meskipun dengan laju biodegradasi yang berbeda. Pada poliuretan dari OSBO, PEG400,MDI (4, 4, 6 gram) dan poliuretan dari OSBO, PEG400,MDI (6, 4 ,6 gram) memiliki laju biodegradasi paling besar pada hari ke-5 biodegradasi.

BAB VI

POLIURETAN BERBASIS MINYAK JARAK

Tujuan Instruksional

1. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh penambahan PEG400 terhadap massa jenis, sifat termal, sifat mekanik, dan gugus fungsi poliuretan.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh penambahan 1,4-butanadiol terhadap massa jenis, sifat termal, sifat mekanik, dan gugus fungsi poliuretan.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh penambahan etilendiamin terhadap massa jenis, sifat termal, sifat mekanik, dan gugus fungsi poliuretan.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh penambahan etilena glikol terhadap massa jenis, sifat termal, sifat mekanik, dan gugus fungsi poliuretan.

A. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, PEG400, dan TDI

Poliuretan disintesis dari minyak jarak dan toluena diisosiyanat (TDI) dengan perbandingan komposisi minyak jarak:TDI yaitu 1:4. Pada tiap variasi komposisi ditambahkan PEG-400. Sintesis poliuretan dan proses *curing* dilakukan pada temperatur kamar 25°C. Sifat poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak – PEG 400 – TDI ditunjukkan pada Tabel 6.1. Sementara itu, Gambar 6.1., 6.2., dan 6.3. menunjukkan produk polimerisasi poliuretan dari minyak jarak.

Tabel 6.1. Sifat Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak - PEG 400 – TDI

Sampel	Variasi Komposisi Minyak Jarak - PEG 400 – TDI	Poliuretan Sebelum Dicetak	Sifat Poliuretan yang Terbentuk
Poliuretan 1	1 : 0 : 4	Cairan kental jernih Berwarna coklat tua	Keras, kuat
Poliuretan 2	1 : 1 : 4	Cairan kental Berwarna coklat kekuningan	Sedikit lunak, keras, sedikit berpori

Poliuretan 3	1 : 2 : 4	Cairan kental, Berwarna coklat kekuningan,	Keras, sedikit berpori
Poliuretan 4	1 : 3 : 4	Cairan kental, berwarna coklat	Keras, berpori



Gambar 6.1. Poliuretan dari Minyak Jarak-PEG 400-TDI (1:1:4)



Gambar 6.2. Poliuretan dari Minyak Jarak-PEG 400-TDI (1:2:4)



Gambar 6.3. Poliuretan dari Minyak Jarak-PEG 400-TDI (1:3:4)

Massa jenis poliuretan hasil sintesis juga diukur dan dapat dilihat selengkapnya pada Tabel 6.2.

Tabel 6.2. Massa Jenis Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, PEG400, dan TDI

Komposisi Minyak jarak: PEG-400 : TDI	W ₁ (gram)	W ₂ (gram)	W ₃ (gram)	Massa jenis (g/mL)
1 : 0 : 4	47,42	47,32	0,15	0,586
1 : 1 : 4	47,41	47,14	0,10	0,264
1 : 2 : 4	47,46	47,16	0,10	0,290
1 : 3 : 4	47,42	47,38	0,11	0,717

Berdasarkan Tabel 6.2. dapat dilihat bahwa poliuretan disintesis dengan penambahan polietilen glikol 400 (PEG-400) bervariasi pada sintesis poliuretan berbasis minyak jarak dan toluena diisosiyanat (TDI). Variasi komposisi PEG-400 terhadap komposisi total reaktan dalam proses polimerisasi dipelajari untuk mengetahui komposisi PEG-400 yang dapat menghasilkan produk dengan sifat lebih baik. Pengamatan kualitatif selama polimerisasi menunjukkan bahwa dengan semakin meningkatnya perbandingan PEG-400 yang digunakan dalam polimerisasi, maka waktu yang diperlukan untuk terbentuknya padatan poliuretan juga semakin lama. Reaksi polimerisasi dilakukan dengan menggunakan TDI sebagai senyawa yang mengandung gugus isosiyanat dan minyak jarak sebagai sumber hidroksil (-OH). Penambahan PEG-400 sebagai pembentuk segmen lunak dalam poliuretan. Segmen lunak dari PEG-400 ini dapat menurunkan sifat kekerasan poliuretan.

Penambahan PEG-400 sebagai *crosslinking agent* juga meningkatkan ikatan silang dalam poliuretan hasil sintesis.

Polimerisasi dilakukan dengan proses pengadukan sampai campuran homogen pada temperatur kamar, kemudian campuran dituangkan ke dalam cetakan yang dilapisi oleh aluminium foil. Poliuretan yang terbentuk berupa busa berwarna coklat kekuningan dan bertekstur lunak. Penambahan PEG-400 ini mempengaruhi karakteristik dari tekstur poliuretan hasil sintesis.

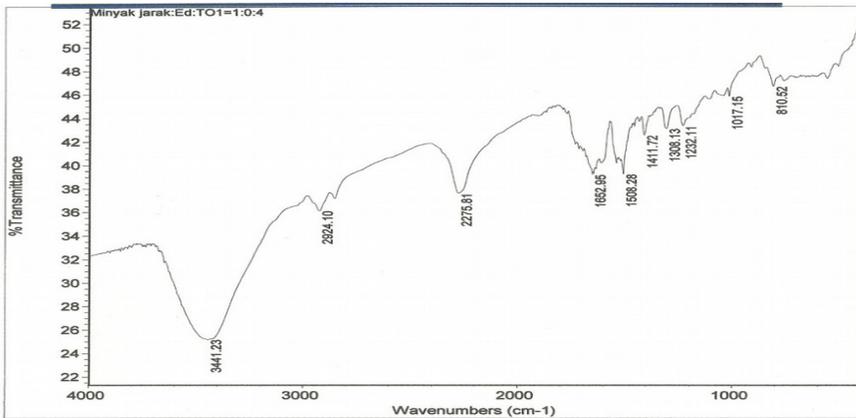
Berdasarkan data massa jenis poliuretan hasil sintesis dapat diketahui bahwa massa jenis poliuretan hasil sintesis dari CO-PEG 400-TDI (1:0:4); (1:1:4); (1:2:4); (1:3:4) berturut-turut adalah 0,586; 0,264; 0,290, dan 0,717. Massa jenis poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak dan TDI setelah ditambah PEG-400 mengalami penurunan massa jenis. Penurunan massa jenis ini dapat disebabkan oleh kenaikan volume poliuretan setelah penambahan PEG-400.

Perbandingan gugus -NCO dari TDI terhadap gugus -OH dari minyak jarak dan PEG-400 dari CO-PEG 400-TDI (1:0:4); CO-PEG 400-TDI (1:1:4); CO-PEG 400-TDI (1:2:4); dan CO-PEG 400-TDI (1:3:4) berturut-turut yaitu (4:1); (4:2); (4:3); dan (4:4). Semakin banyak perbandingan gugus -OH selama polimerisasi, semakin banyak pula gugus -NCO yang bereaksi membentuk poliuretan. Hal tersebut didukung pula oleh spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis. Dari data massa jenis dapat diketahui bahwa pada poliuretan hasil sintesis dari CO-PEG 400-TDI (1:1:4) yang memiliki perbandingan gugus -NCO dan gugus -OH (4:2) atau (2:1) merupakan poliuretan optimum hasil perbandingan terbaik yang memiliki volum terbesar sehingga memiliki massa jenis terendah.

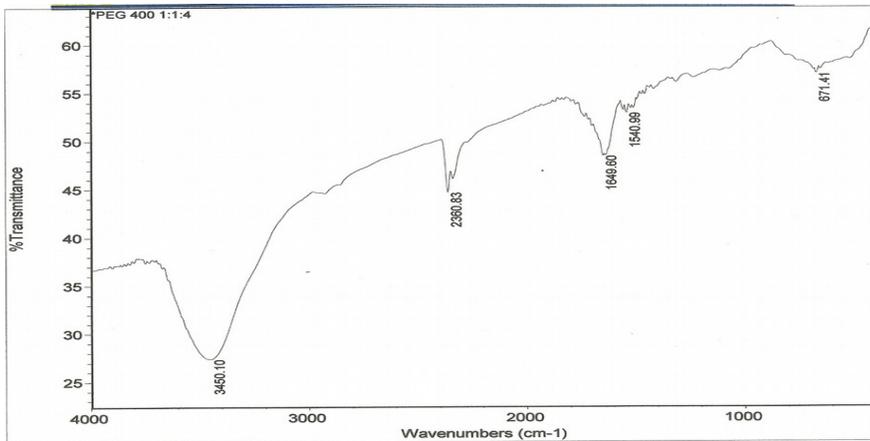
Karakterisasi poliuretan hasil sintesis dilakukan melalui penentuan gugus fungsi poliuretan menggunakan spektrofotometer FTIR, penentuan ikatan silang menggunakan derajat pengembangan, dan Sifat termal poliuretan dikarakterisasi menggunakan alat *Differential Thermal Analyzer* (DTA).

1. Gugus Fungsi Poliuretan menggunakan FTIR

Spektrum FTIR poliuretan Hasil sintesis dari minyak jarak: PEG-400: TDI dengan variasi komposisi 1:0: 4 dan variasi komposisi 1:1:4 dapat dilihat pada Gambar 6.4. dan 6.5. Hasil spektrum IR tersebut diinterpretasikan gugus fungsinya menggunakan interpretasi IR standar seperti terlihat pada Tabel 6.3.



Gambar 6.4. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak jarak: PEG-400:TDI dengan Variasi Komposisi 1:0:4



Gambar 6.5. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:PEG-400:TDI dengan komposisi 1:1:4

Tabel 6.3. Interpretasi Gugus Fungsi Spektrum FTIR Poliuretan dari Minyak Jarak

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
	Komposisi Poliuretan	
	CO: PEG 400: TDI (1 : 0 : 4)	CO: PEG 400: TDI (1 : 1 : 4)
Bengkokan C-H Alkena	810,52	671,41
C-O	1017,15 - 1232,11	-
C=O allofanat	1308,13	-
Cincin aromatic	1411,72 - 1508,28	1540,99
C=O uretan	1652,95	1649,60
C=C		1649,60
Isosianat -NCO	2275,81	2297
-CH alkana	2924,10	-
-NH amina sekunder	3441,23	3450,10

Hasil karakterisasi terhadap poliuretan hasil sintesis dengan teknik spektroskopi FTIR menunjukkan pita serapan pada daerah yang karakteristik untuk poliuretan. Spektrum FTIR yang diperoleh menunjukkan adanya serapan khas pada $\sim 1649,60 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 1652,95 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus C=O uretan. Serapan pada $\sim 2297 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 2275,81 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus -NCO. Serapan pada $\sim 3441,23 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 3450,10 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus -NH dan didukung oleh serapan gugus cincin aromatik pada $1411,72 \text{ cm}^{-1}$ dan $1540,99 \text{ cm}^{-1}$. Serapan pada $1308,13 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan silang C=O allofanat pada poliuretan hasil sintesis CO-PEG 400-TDI (1:0:4). Serapan gugus allofanat ini menandakan adanya ikatan silang lebih banyak. Ikatan silang ini diperkuat dari hasil derajat pengembangan CO-PEG 400-TDI (1:0:4) yang paling rendah yang menunjukkan jumlah ikatan silang paling banyak.

Spektrum FTIR poliuretan menunjukkan masih terdapatnya serapan pada bilangan gelombang $\sim 2297 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 2275,81 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini berarti masih terdapat gugus isosianat (-NCO) setelah polimerisasi. Namun, spektrum FTIR poliuretan menunjukkan bahwa gugus isosianat (-NCO) pada poliuretan hasil sintesis CO-PEG 400-TDI (1:0:4) masih lebih banyak tersisa. Adanya penambahan PEG-400 menyebabkan gugus isosianat (-NCO) dari TDI bereaksi lebih banyak selama polimerisasi sehingga hanya sedikit gugus isosianat (-NCO) dari TDI yang masih tersisa. Adanya penambahan PEG-400 dapat menyempurnakan polimerisasi.

2. Derajat Penggembungan (*Swelling Degree*)

Poliuretan hasil sintesis ditentukan ikatan silangnya melalui uji derajat penggembungan. Hasil karakterisasi derajat penggembungan poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak – PEG 400 – TDI dapat dilihat pada Tabel 6.4. Derajat penggembungan digunakan sebagai parameter untuk menentukan adanya ikatan silang dalam suatu polimer. Pengaruh pelarut organik terhadap poliuretan tergantung pada gugus fungsi yang ada dalam pelarut tersebut. Alkohol, asam, keton, dan ester cenderung menyebabkan penggembungan dan degradasi (Hepburn, 1982: 355).

Tabel 6.4. Derajat Penggembungan Poliuretan dari Minyak Jarak

Sampel	Swelling Degree (%)	S rata-rata (%)
CO-PEG 400-TDI (1:0:4)	5,26	5,26
	5,26	
	5,26	
CO-PEG 400-TDI (1:1:4)	40,00	35,56
	33,33	
	33,33	
CO-PEG 400-TDI (1:2:4)	18,75	18,75
	18,75	
	18,75	
CO-PEG 400-TDI (1:3:4)	17,65	17,65
	17,65	
	17,65	

Hasil perhitungan derajat penggembungan dapat dilihat pada Tabel 6.4. Berdasarkan tabel tersebut diketahui bahwa derajat penggembungan poliuretan hasil sintesis bernilai positif untuk semua variasi komposisi. Karena derajat penggembungan yang bernilai positif tersebut, maka dalam strukturnya mengandung ikatan silang. Poliuretan dapat mengembang karena molekul-molekul air yang digunakan sebagai pelarut dapat menembus jaringan pada poliuretan hasil sintesis.

Derajat penggembungan poliuretan hasil sintesis (CO-PEG 400-TDI) 1:0:4; (CO-PEG400-TDI) 1:1:4; (CO-PEG400-TDI) 1:2:4 ; (CO-PEG 400-TDI) 1:3:4 berturut-turut sebesar 5,26%, 35,56%, 18,75%, dan 17,65%. Semakin besar derajat penggembungan menunjukkan bahwa poliuretan hasil sintesis mengandung ikatan silang dalam jumlah sedikit yang berarti poliuretan tersebut mudah

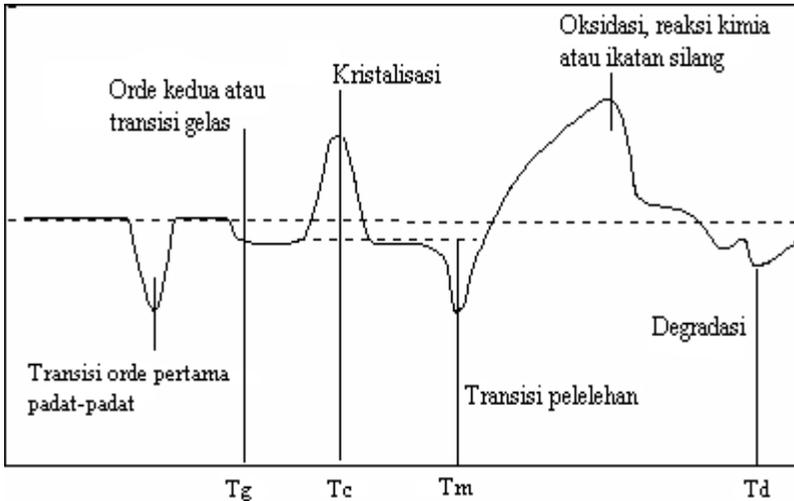
ditembus oleh pelarut. Poliuretan hasil sintesis (CO-PEG 400-TDI) 1:0:4 memiliki derajat pengembangan paling kecil. Penambahan PEG-400 sebagai *crosslinking agent* membentuk segmen lunak dalam poliuretan sehingga dapat meningkatkan derajat pengembangan menjadi lebih besar daripada poliuretan tanpa penambahan PEG-400 dalam sintesisnya. Segmen lunak dari PEG-400 dapat menurunkan kekerasan poliuretan sehingga jaringan polimer mudah ditembus pelarut.

Poliuretan hasil sintesis (CO-PEG 400-TDI) 1:1:4 mempunyai jumlah ikatan silang paling sedikit. Adanya penambahan PEG-400 dalam sintesis meningkatkan derajat pengembangan atau jumlah ikatan silangnya semakin sedikit. Hal ini dapat disebabkan oleh sumber hidroksil yang digunakan dalam sintesis semakin banyak sedangkan sumber -NCO dari TDI dalam jumlah tetap. Adanya penambahan PEG-400 tersebut dapat menyempurnakan proses polimerisasi sehingga gugus -NCO dari TDI dapat bereaksi lebih banyak menghasilkan poliuretan.

3. Sifat Termal Poliuretan Hasil Sintesis

Beberapa teknik umum yang dapat dilakukan untuk menguji sifat termal suatu polimer antara lain adalah *Differential Thermal Analysis* (DTA), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), dan *Thermogravimetric Analysis* (TGA).

DTA merupakan teknik analisis termal dengan menganalisis perbedaan temperatur (ΔT) antara sampel dan bahan pembanding terhadap waktu atau temperatur sampel selama pemanasan. Teknik ini umumnya digunakan untuk mengetahui temperatur transisi gelas, T_g , temperatur leleh, T_m , serta temperatur dekomposisi, T_d . Teknik DSC digunakan untuk menentukan jumlah energi (dQ/dt) yang dibutuhkan untuk menetralkan perbedaan temperatur antara sampel dan bahan pembanding. Dengan teknik DSC dapat diketahui temperatur transisi gelas suatu sampel polimer. Proses transisi gelas merupakan reaksi orde dua. Transisi orde dua ini ditunjukkan oleh terjadinya perubahan garis dasar yang dihasilkan dari perubahan kapasitas panas. Transisi orde pertama, seperti kristalisasi dan pelelehan, ditunjukkan oleh puncak yang tajam. Luas daerah puncak adalah sebanding dengan perubahan entalpi dalam polimer, dan perubahan entalpi berhubungan dengan jumlah kristalin yang dimiliki oleh suatu sampel polimer seperti ditunjukkan pada Gambar 6.6.

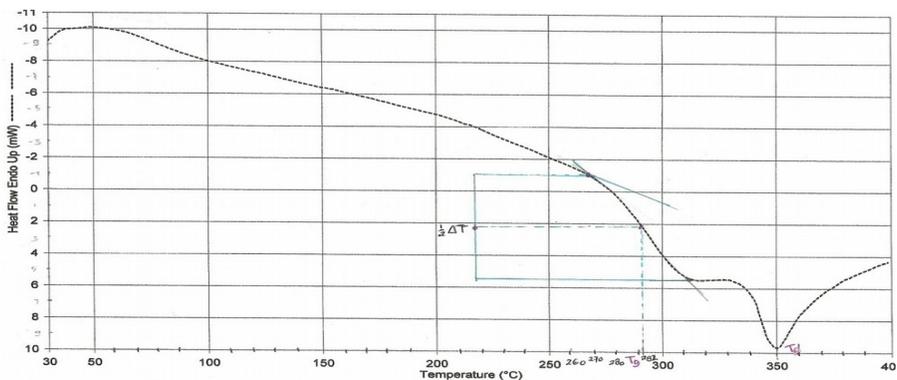


Gambar 6. 6. Termogram DSC untuk Polimer Semikristalin

Temperatur transisi gelas merupakan kisaran temperatur yang sempit. Di bawah temperatur tersebut polimer bersifat *glassy* dan di atasnya bersifat *rubbery*. Polimer dapat bersifat *glassy* atau *rubbery* tergantung pada keadaan di atas atau di bawah temperatur transisi gelas. Pada umumnya temperatur transisi gelas polimer tergantung pada volume bebas polimer, gaya tarik antar molekul, mobilitas internal rantai, dan kekakuan rantai polimer.

Sifat termal poliuretan hasil sintesis dari komposisi Minyak jarak: PEG-400:TDI dengan Variasi Komposisi 1:1:4 dilakukan dengan menggunakan teknik DTA. Berdasarkan termogram DTA yang diperoleh maka T_g , T_d , dan T_m dari poliuretan hasil sintesis dapat ditentukan. Termogram DTA poliuretan hasil sintesis dari komposisi Minyak jarak: PEG-400: TDI dengan komposisi 1:1:4 dapat dilihat pada Gambar 6.7. Analisis termal dilakukan terhadap sampel dengan komposisi Minyak jarak: PEG-400:TDI dengan Variasi Komposisi 1:1:4. Hal ini dilakukan untuk mengetahui sifat termal poliuretan optimum hasil sintesi.

Berdasarkan termogram DTA dapat ditentukan transisi termal yang terjadi pada poliuretan hasil sintesis dari Komposisi Minyak jarak: PEG-400:TDI dengan Variasi Komposisi 1:1:4. Nilai temperatur gelas (T_g) yaitu 292°C dan temperatur degradasi (T_d) yaitu 350°C . Termogram TGA poliuretan Hasil Sintesis dari Komposisi Minyak jarak: PEG-400:TDI dengan Variasi Komposisi 1:1:4 dapat dilihat pada Gambar 6.8.



Gambar 6.7. Termogram DTA Poliuretan dari Minyak Jarak: PEG-400:TDI dengan Komposisi 1:1:4

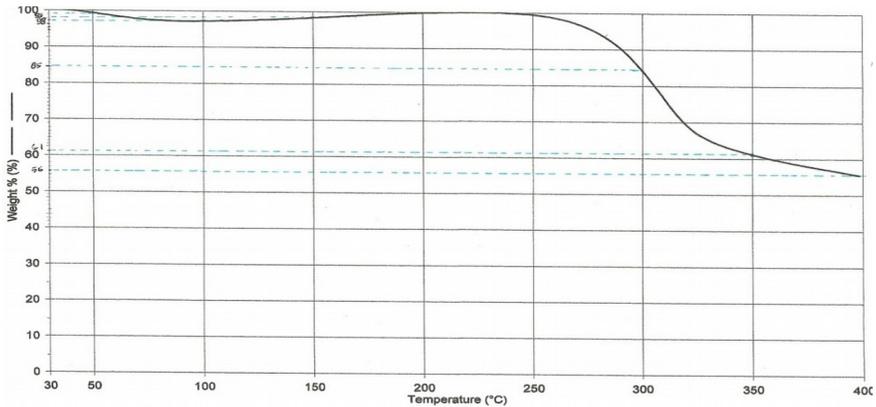
Teknik lain untuk analisis termal adalah menggunakan TGA. Teknik TGA merupakan suatu metode dinamik untuk merekam massa sampel dalam kondisi pemanasan atau pendinginan dengan laju yang terkontrol sebagai fungsi waktu atau temperatur. Dengan teknik TGA dapat dilakukan analisis kuantitatif tentang perubahan massa yang terjadi pada molekul polimer selama proses transisi. Sebagai contoh, teknik ini dapat langsung merekam berkurangnya massa polimer terhadap perubahan waktu atau temperatur akibat proses dehidrasi atau dekomposisi. Termogram yang ditunjukkan pada Gambar 6.8. adalah hasil pengukuran teknik TGA, berupa kurva kehilangan massa molekul polimer terhadap perubahan temperatur untuk reaksi dekomposisi satu tahap.

Beberapa miligram sampel dipanaskan dengan laju pemanasan konstan antara 1 – 20°C per menit. Selama belum terjadi dekomposisi atau reaksi-reaksi yang membebaskan gas, massa sampel adalah tetap (W_i) dan ditunjukkan melalui kurva massa vs temperatur yang datar. Pada temperatur T_i sampel mulai terdekomposisi (mengalami kehilangan massa. Akhirnya, pada temperatur T_f dekomposisi berhenti dan residu mempunyai massa yang stabil. Jadi, reaksi dekomposisi berlangsung antara T_i - T_f dan selama itu sampel kehilangan massa sebesar ΔW .

Dalam bidang polimer, teknik TGA terutama dipakai untuk mengevaluasi kestabilan termal suatu polimer, studi kinetika reaksi dekomposisi polimer, serta identifikasi polimer. Jika polimer dipanaskan dalam atmosfir inert, maka dapat terjadi dua jenis reaksi, yaitu polimerisasi atau depolimerisasi dengan kalor yang menyertainya. Dalam pemanasan poliuretan terdekomposisi dan

menghasilkan senyawa isosianat serta alkohol atau membentuk senyawa amina, olefin, dan karbondioksida.

Berdasarkan termogram TGA dapat ditentukan persentase kehilangan massa dari poliuretan hasil sintesis dari dari Komposisi Minyak jarak: PEG-400:TDI dengan Variasi Komposisi 1:1:4 dengan adanya kenaikan temperatur. Persentase kehilangan massa dari setiap temperatur dapat dilihat pada Tabel 6.5.



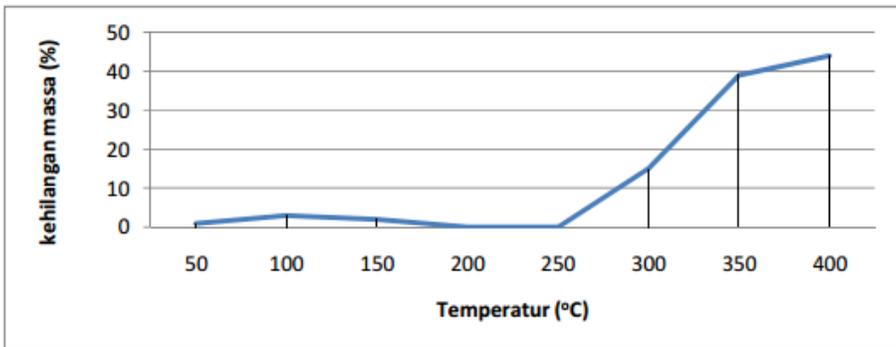
Gambar 6.8. Termogram TGA Poliuretan dari Minyak Jarak: PEG-400:TDI dengan Komposisi 1:1:4

Salah satu karakteristik yang penting dari keadaan amorf adalah sifat polimer selama transisinya dari *glassy* ke *rubber*. Ketika suatu gelas amorf dipanaskan, maka energi kinetiknya akan bertambah, namun gerakannya hanya dibatasi sampai vibrasi dan rotasi daerah pendek sepanjang polimer tersebut. Ketika temperatur dinaikkan kembali akan muncul satu batas di mana terjadi perubahan yang jelas dan polimer melepaskan sifat-sifat gelas (keras, kuat, dan kaku) untuk berubah sifat-sifatnya yang lebih condong kepada karet (lunak). Temperatur pada saat polimer melepaskan sifat-sifat gelas disebut temperatur gelas (T_g) (Stevens, 2001: 90).

Tabel 6.5. Kehilangan Massa Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:PEG-400:TDI dengan Komposisi 1 : 1 : 4 Berdasarkan Termogram TGA

Temperatur (°C)	% Kehilangan Massa
50	1
100	3
150	2
200	0
250	0
300	15
350	39
400	44

Diagram persen kehilangan massa terhadap temperatur dapat dilihat pada Gambar 6.9.



Gambar 6.9. Diagram Kehilangan Massa terhadap Temperatur untuk Poliuretan dari Minyak Jarak

Termogram DTA seperti pada Gambar 6.7. menunjukkan bahwa temperatur transisi gelas untuk poliuretan hasil sintesis (CO-PEG400-TDI) 1:1:4 adalah 292°C dan temperatur degradasi dari poliuretan hasil sintesis dari CO-PEG400-TDI) 1:1:4 adalah 350°C. Pada temperatur degradasi, poliuretan terdegradasi menjadi amina bebas, gas CO₂, dan senyawa olefin. Produk degradasi termal dari poliuretan merupakan hasil pemutusan ikatan kovalen sehingga dapat mengubah sifat fisik dari poliuretan. Berdasarkan analisis termogram DTA dan TGA, pada saat temperatur degradasi (T_d) yaitu pada temperatur 350°C, hanya 40% massa poliuretan yang hilang.

Hal ini berarti, pada temperatur tersebut belum terjadi dekomposisi total. Berdasarkan Gambar 6.7. tidak diperoleh nilai temperatur leleh (T_m) untuk poliuretan hasil sintesis (CO-PEG400-TDI) 1:1:4. T_m tidak muncul karena banyak daerah amorf / tidak teratur.

Berdasarkan analisis terhadap Gambar 6.9. diperoleh kecenderungan bahwa meningkatnya temperatur, poliuretan hasil sintesis mengalami kehilangan massa semakin tinggi. Namun, sampai temperatur 400°C masih tersisa molekul 56%. Diagram yang meningkat menunjukkan telah terjadi polimerisasi, sedangkan diagram yang menurun menunjukkan terjadinya depolimerisasi.

Berdasarkan uraian maka dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut.

1. Penambahan PEG-400 menyempurnakan polimerisasi dalam pembentukan padatan busa poliuretan berbasis minyak jarak dan TDI.
2. Pengujian sifat termal poliuretan optimum dengan komposisi CO-PEG 400-TDI (1:1:4) menunjukkan bahwa temperatur transisi gelas sebesar 292°C dan temperatur degradasinya sebesar 350°C.
3. Penambahan PEG-400 meningkatkan derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak dan TDI sehingga menurunkan jumlah ikatan silang poliuretan.

B. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, 1,4-Butanadiol, dan TDI

Poliuretan disintesis dari monomer minyak jarak dan toluen diisosiyanat (TDI) dengan perbandingan 1:4 (m/m). Pada monomer tersebut, lalu ditambahkan butanadiol. Sintesis poliuretan tersebut dilakukan pada suhu kamar dan proses *curing* (pemangangan) dilakukan pada temperatur 120°C selama kurang lebih 2 Jam. Sifat poliuretan hasil sintesis antara minyak jarak, TDI dan butanadiol ditunjukkan pada Tabel 6.6. Gambar 6.9., 6.10., dan Gambar 6.11. menunjukkan produk poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak, 1,4-butanadiol, dan TDI.

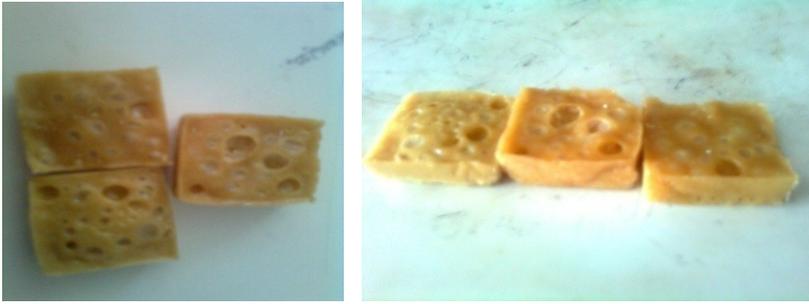
Tabel 6.6. Sifat Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, TDI dan 1,4-Butanadiol

Pengamatan Poliuretan	Komposisi Minyak Jarak: TDI: Butanadiol			
	1:4:0	1:4:1	1:4:2	1:4:3
Warna	Coklat kekuningan	Kuning muda	Kuning keemasan	Coklat muda
Sifat padatan	Sangat keras	Keras	Keras, rapuh	Tidak keras, sangat rapuh
Permukaan	Halus	Bergelembung kecil seperti busa	Bergelembung besar	Bergelembung sedang
Pengembangan	Tidak mengembang	Sangat mengembang	Sedikit mengembang	Tidak mengembang

Keempat variasi komposisi polimerisasi poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, TDI dan butanadiol menunjukkan adanya perbedaan baik pada warna, sifat padatan, permukaan, dan pengembangan dari poliuretan.



Gambar 6. 10. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak: TDI: 1,4-Butanadiol (1:4:1)



Gambar 6. 11. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:1,4-Butanadiol (1:4:1)



Gambar 6. 12. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:1,4-Butanadiol (1:4:1)

Reaksi polimerisasi dilakukan dengan menggunakan toluen diisosianat (TDI) dengan minyak jarak yang mengandung asam lemak sebagai gugus hidroksil dengan dilakukan penambahan butanadiol sebagai pemberi sifat fleksibel untuk poliuretan. Monomer-monomer tersebut direaksikan dan divariasikan dengan penambahan butanadiol agar poliuretan hasil sintesis memiliki sifat yang berbeda satu sama lain. Penelitian ini dilakukan dengan 4 variasi antara minyak jarak:TDI:Butanadiol dengan komposisi 1:4:0, 1:4:2, 1:4:2, dan 1:4:3.

Polimerisasi dilakukan dengan pengadukan ± 10 menit (sampai campuran homogen) pada suhu kamar $\pm 28^{\circ}\text{C}$. Hal ini dilakukan agar proses polimerisasi dapat berlangsung secara sempurna. Campuran yang telah homogen dimasukkan dalam cetakan berbentuk kubus dari kertas karton yang dilapisi

aluminium foil dengan tujuan agar poliuretan hasil dapat membentuk seperti busa. Campuran tersebut dilakukan melalui proses *curing* selama ± 2 jam pada suhu 120°C bertujuan agar reaksi gugus isosianat dan gugus hidroksil dapat bereaksi sempurna serta terjadi ikatan silang. Proses tersebut menghasilkan poliuretan yang memiliki sifat berbeda-beda yaitu semakin banyak butanadiol yang ditambahkan dalam campuran semakin tidak mengembang hasil poliuretan tersebut.

Produk polimerisasi yang dihasilkan berbentuk busa. Keempat variasi tersebut menghasilkan produk yang berbeda-beda. Pada proses polimerisasi tanpa dilakukan penambahan butanadiol, produk yang dihasilkan tidak berbentuk busa dan sangat keras. Produk poliuretan dengan variasi komposisi minyak jarak:TDI:Butanadiol (1:4:1) merupakan produk poliuretan yang paling bagus karena dapat membentuk busa dan sangat mengembang. Hal ini terjadi karena gugus uretan dari polimerisasi tersebut apabila bereaksi dengan air atau gugus yang mengandung OH seperti butanadiol sehingga akan menghasilkan gugus NH dan CO_2 . CO_2 dari proses polimerisasi terperangkap yang mengakibatkan produk poliuretan menjadi mengembang dan membentuk busa. Proses pembentukan busa semakin berkurang dengan semakin banyak penambahan butanadiol, hal ini dapat dilihat dari hasil produk poliuretan pada variasi 1:4:2 dan 1:4:3 yang semakin tidak mengembang namun tetap terdapat gelembung-gelembung gas CO_2 yang terperangkap.

1. Karakterisasi Poliuretan Hasil Sintesis

Karakterisasi poliuretan hasil sintesis dilakukan melalui penentuan massa jenis, penentuan gugus fungsi poliuretan dengan spektroskopi FTIR, sifat termal, dan derajat ikatan silang.

a. Penentuan Massa Jenis

Karakterisasi poliuretan hasil dilakukan dengan menentukan massa jenis tiap komposisi untuk menentukan poliuretan hasil yang lebih baik dan dilakukan karakterisasi selanjutnya. Massa jenis poliuretan hasil sintesis dapat ditunjukkan dengan Tabel 6.7.

Tabel 6.7. Massa Jenis Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, 1,4-Butanadiol, dan TDI

Komposisi	Massa sampel (gr)	Massa piknometer isi akuades (gr)	Massa piknometer isi akuades dan sampel (gr)	ρ_{produk} (gram/mL)
1 : 4 : 0	0,15	47,42	47,32	0,586
1 : 4 : 1	0,1	47,39	47,19	0,326
1 : 4 : 2	0,1	47,39	47,34	0,651
1 : 4 : 3	0,1	47,39	47,37	0,814

Keempat variasi komposisi polimerisasi poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, TDI dan butanadiol menunjukkan adanya perbedaan massa jenis yang sangat signifikan. Peneliti memilih variasi komposisi yang massa jenisnya paling kecil untuk dilakukan karakterisasi gugus fungsi dan sifat termal dari poliuretan, variasi komposisi yang dipakai yaitu 1 : 4 : 1. Variasi tanpa butanadiol juga dilakukan karakterisasi karena untuk membandingkan hasil sintesis poliuretan dengan atau tanpa penambahan butanadiol.

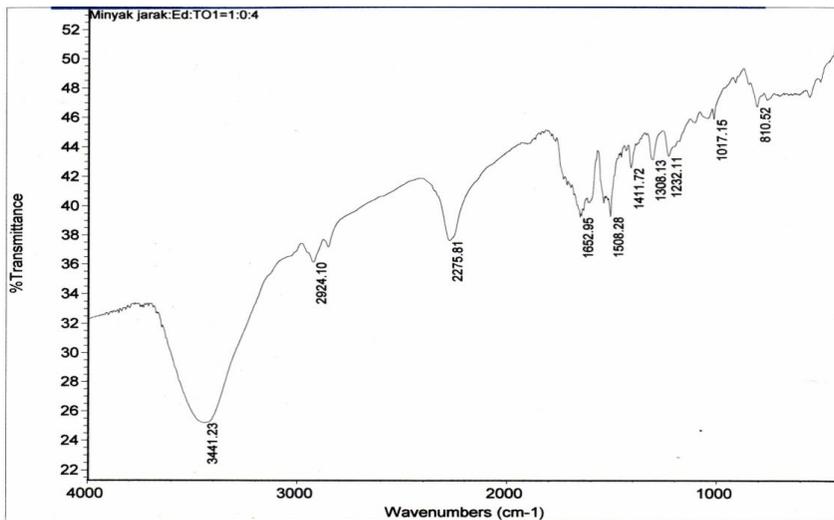
Penentuan massa jenis pada poliuretan hasil sintesis dilakukan untuk menentukan produk poliuretan yang paling baik. Produk poliuretan tersebut akan digunakan untuk analisis gugus fungsi dan sifat termal dari poliuretan.

Untuk menentukan massa jenis produk poliuretan dilakukan dengan cara memasukkan sampel yang telah ditimbang ke dalam piknometer berisi akuades yang telah ditimbang. Setelah itu sampel yang telah dimasukkan dalam piknometer ditimbang kembali dan data tersebut dapat digunakan untuk menghitung massa jenis poliuretan hasil sintesis. Massa jenis poliuretan hasil sintesis tiap variasi dapat dilihat pada Tabel 6.7. massa jenis yang paling kecil adalah yang memiliki komposisi minyak jarak : TDI : Butanadiol (1:4:1). Komposisi inilah yang digunakan untuk analisis gugus fungsi dan sifat termal dari poliuretan hasil sintesis.

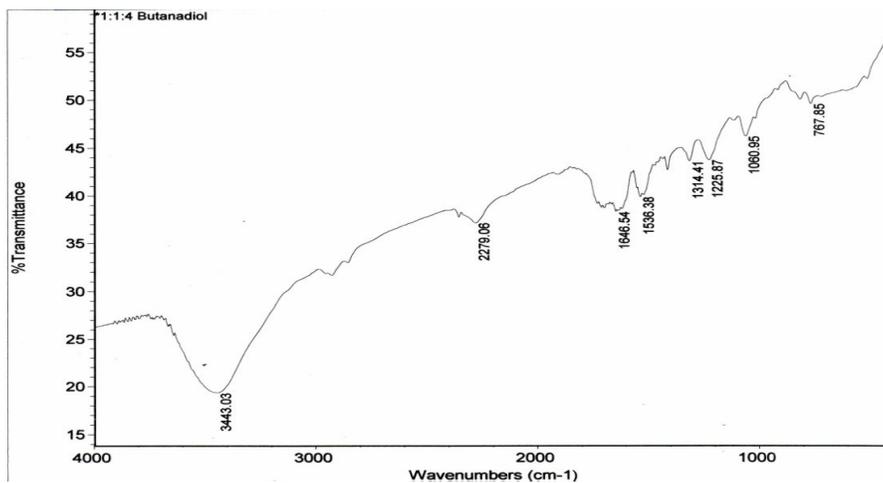
b. Penentuan Gugus Fungsi Poliuretan Hasil Sintesis dengan FTIR

Untuk mengetahui keberhasilan proses polimerisasi sintesis poliuretan antara minyak jarak, TDI, dan butanadiol dilakukan analisis spektrum FTIR dari poliuretan hasil sintesis tersebut

dengan komposisi minyak jarak:TDI:Butanadiol yaitu 1:4:0 dan 1:4:1. Hasil spektrum FTIR dari komposisi tersebut ditunjukkan oleh Gambar 6.13. dan 6.14.



Gambar 6.13. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI: 1,4-Butanadiol (1:4:0)



Gambar 6.14. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI: 1,4-Butanadiol (1:4:1)

Serapan gugus fungsi dan pergeseran bilangan gelombang poliuretan yang dihasilkan dari minyak jarak dan TDI (1:4) dibuat tabel korelasi. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis antara minyak jarak dan TDI dengan perbandingan 1 : 4 dapat ditunjukkan pada Tabel 6.8.

Tabel 6.8. Spektrum FTIR Hasil Sintesis dari Minyak Jarak dan TDI (1:4)

No	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi
1	3441,23	Ulur N - H sekunder
2	2924,10	Rentang C - H alkana
3	2275,81	Serapan - NCO
4	1652,95	C = O berikatan hidrogen
5	1508,28	C = C aromatis
6	1411,72	Allofanat
7	1308,13	Amida sekunder
8	1232,11	C = N trimer karboimida
9	1017,15	C - O Uretan
10	810,52	Bengkokan C - H alkana

Serapan gugus fungsi dan pergeseran bilangan gelombang poliuretan yang dihasilkan dari minyak jarak:TDI:Butanadiol (1:4:1) dibuat tabel korelasi. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis antara minyak jarak:TDI:Butanadiol dengan perbandingan komposisi 1:4:1 dapat ditunjukkan pada Tabel 6.9.

Tabel 6.9. Spektrum FTIR Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:1,4-Butanadiol

No	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi
1	3443,03	Ulur N - H sekunder
2	2279,06	Serapan - NCO
3	1646,54	C = O berikatan hidrogen
4	1536,38	Rentang cincin C = C
5	1314,41	Amida sekunder
6	1225,87	C = N dalam trimer karbomida
7	1060,95	C - O Uretan
8	767,85	Bengkokan C - H alkana

Penentuan gugus fungsi poliuretan bertujuan untuk mengetahui keberhasilan proses sintesis poliuretan yang telah dilakukan yaitu dengan menggunakan minyak jarak dan TDI. Minyak jarak yang mengandung gugus -OH dan TDI mengandung gugus isosianat. Monomer-monomer tersebut direaksikan maka dihasilkan poliuretan yang ditunjukkan oleh hasil karakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR pada Gambar 6.13. dan Gambar 6.14.

Poliuretan berhasil disintesis ditunjukkan dengan adanya serapan C = O uretan berikatan hidrogen pada bilangan gelombang $1652,95\text{ cm}^{-1}$. Daerah ulur N-H terjadi pada $3441,23\text{ cm}^{-1}$, pada $1508,28\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan C=C cincin aromatis, dan C-H alkana pada rentang $2924,10\text{ cm}^{-1}$. Pada bilangan gelombang $1308,13\text{ cm}^{-1}$ terdapat serapan amida sekunder. Hal ini menunjukkan bahwa poliuretan berhasil disintesis dari minyak jarak dan TDI. Polimerisasi menggunakan minyak jarak dan TDI menyebabkan gugus fungsi isosianat tidak bereaksi secara sempurna sehingga masih terdapat serapan -N=C=O. Adanya -NCO tersebut dapat membentuk ikatan silang allofanat yang ditunjukkan pada $1411,72\text{ cm}^{-1}$. Gugus alofanat ini dapat terjadi dari reaksi adisi yang melibatkan nitrogen dari ikatan uretan dengan isosianat berlebih. Semakin banyak ikatan silang dalam struktur poliuretan maka semakin keras poliuretan tersebut hal ini dapat dilihat dari derajat pengembungan poliuretan pada Tabel 6.10.

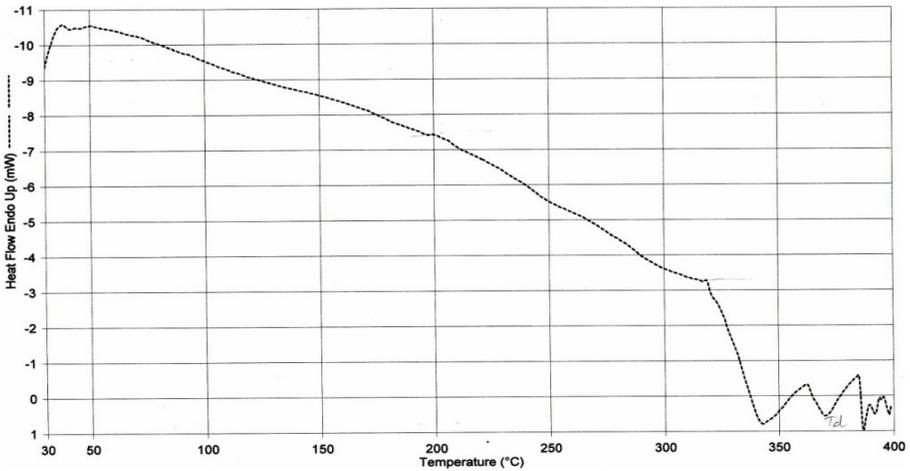
Hasil karakterisasi poliuretan hasil sintesis menggunakan spektroskopi FTIR pada perbandingan minyak jarak:TDI:Butanadiol (1:4:1) ditunjukkan dengan Gambar 6.13. Spektrum tersebut menunjukkan adanya serapan C=O uretan berikatan hidrogen pada bilangan gelombang $1646,54\text{ cm}^{-1}$ dengan diperkuat oleh serapan C-O uretan yang memiliki bilangan gelombang $1060,95\text{ cm}^{-1}$. Hal ini membuktikan terjadinya sintesis poliuretan antara minyak jarak, TDI dan butanadiol. Serapan amida sekunder ditunjukkan pada bilangan gelombang $1314,41\text{ cm}^{-1}$ dan ulur N-H sekunder pada bilangan gelombang $3443,03\text{ cm}^{-1}$. Pada $1536,38\text{ cm}^{-1}$ terdapat serapan rentang cincin C=C aromatis, serapan C-H alkana ditunjukkan pada $767,85\text{ cm}^{-1}$ yang menandakan bahwa poliuretan yang dihasilkan mengandung rantai hidrokarbon. Poliuretan hasil sintesis minyak jarak, TDI dan butanadiol terdapat serapan C=N dalam trimer karbomida yang ditunjukkan pada bilangan gelombang $1225,87\text{ cm}^{-1}$.

Keberhasilan sintesis poliuretan antara minyak jarak, TDI dan butanadiol dapat diperkuat dengan cara membandingkan spektra FTIR poliuretan standar *Du Pont*. Poliuretan sintesis menunjukkan adanya serapan karakteristik dari ulur N-H, C=O uretan, cincin aromatis walaupun puncak spektra yang terjadi tidak sama persis dengan puncak spektra pada spektrum FTIR standar *Du Pont*. Kemungkinan perbedaan ini terjadi karena adanya perbedaan pada monomer yang digunakan pada sintesis poliuretan. Poliuretan menurut standar *Du Pont* menggunakan monomer polieter alkohol dan toluen diisosianat, sedangkan pada penelitian dengan menggunakan minyak jarak yang mengandung asam lemak sebagai gugus hidroksil, toluen diisosianat sebagai isosianat dan penambahan butanadiol yang juga mengandung gugus dihidroksi.

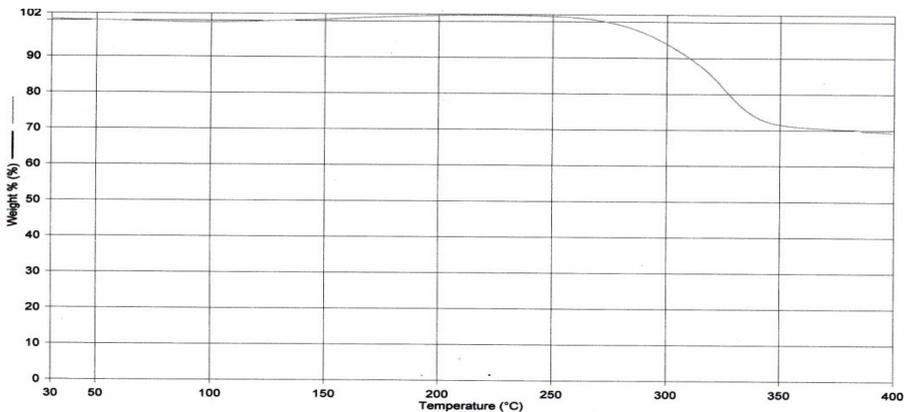
Poliuretan dengan penambahan butanadiol mengalami polimerisasi lebih sempurna dibandingkan dengan polimerisasi tanpa penambahan butanadiol. Hal ini ditunjukkan dengan penurunan intensitas serapan -N=C=O yaitu dari intensitas $2275,81 \text{ cm}^{-1}$ tanpa penambahan butanadiol menjadi $2279,06 \text{ cm}^{-1}$. Polimerisasi yang sempurna ini menyebabkan produk poliuretan pada penambahan butanadiol dapat berbentuk busa dengan sifat kekerasan yang sempurna.

c. Penentuan Sifat Termal

Analisis termal digunakan untuk menentukan atau mengetahui sifat fisik dan kimia dari suatu material sebagai fungsi temperatur. Salah satu teknik dalam analisis termal adalah *Differential Thermal Analysis* (DTA). Berdasarkan termogram DTA dapat diperoleh temperatur transisi gelas (T_g), temperatur dekomposisi (T_d), dan temperatur leleh/ *melting point* (T_m). Penentuan DTA dilakukan pada poliuretan dari minyak jarak:TDI:Butanadiol dengan komposisi 1:4:1 dan Gambar 6.15. menunjukkan termogram DTA pada polimer tersebut. Temperatur transisi gelas dapat ditentukan dengan termogram TGA yang ditunjukkan oleh Gambar 6.16.



Gambar 6.15. Termogram DTA Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:1,4-Butanadiol dengan Komposisi 1:4:1



Gambar 6.16. Termogram TGA Poliuretan Hasil Sintesis Minyak Jarak:TDI:1,4-Butanadiol dengan Komposisi 1:4:1

Analisis termogram poliuretan hasil sintesis dengan teknik DTA menunjukkan temperatur gelas (T_g) poliuretan sebesar 259°C , titik leleh (T_m) sebesar 343°C dan temperatur dekomposisi (T_d) sebesar 372°C .

Poliuretan yang telah berhasil disintesis diuji sifat termalnya. Poliuretan hasil sintesis yang digunakan untuk uji temal adalah yang memiliki massa jenis terkecil dan derajat

pengembangan yang besar. Dalam hal ini yaitu sampel yang memiliki komposisi minyak jarak:TDI:Butanadiol (1:4:1). Tujuan dilakukannya uji termal ini adalah untuk mengetahui temperatur dekomposisi dari poliuretan hasil dan transisi gelas dari poliuretan hasil.

Analisis termal menggunakan alat DTA yang dioperasikan pada temperatur 30°C – 400°C dengan kecepatan pemanasan 10°C/menit. Poliuretan hasil sintesis sebanyak 2,413 mg dimasukkan kedalam krus tempat sampel dan diletakkan dalam alat DTA. Prinsip kerja dari DTA adalah proses pemanasan sampel dan referensi dengan sumber pemanas yang sama, dan dicatat perbedaan temperatur antara keduanya. Ketika terjadi suatu transisi dalam sampel tersebut, maka temperatur referensi belum mengalami transisi jika transisi tersebut endotermik dan temperatur referensi akan mendahului jika transisi tersebut eksotermik (Steven, 2001: 184).

Ketika suatu gelas amorf dipanaskan maka energi kinetik molekul-molekulnya akan bertambah. Namun, gerakannya hanya dibatasi vibrasi dan rotasi daerah pendek sepanjang polimer tersebut. Jika temperatur dinaikkan kembali maka akan muncul satu batas dimana terjadi suatu perubahan yang jelas dan polimer melepaskan sifat-sifat gelasnya (keras, kuat, dan kaku) untuk berubah sifat-sifatnya yang lebih condong kepada karet (lunak). Temperatur pada saat polimer melepaskan sifat-sifat gelasnya disebut temperatur gelas.

Termogram DTA pada Gambar 6.15. memberikan nilai temperatur gelas sebesar 259°C. Nilai temperatur gelas poliuretan tersebut sangat besar sehingga produk poliuretan ini berubah dari fasa *glassy* menjadi fasa *rubbery* terjadi pada temperatur sangat tinggi.

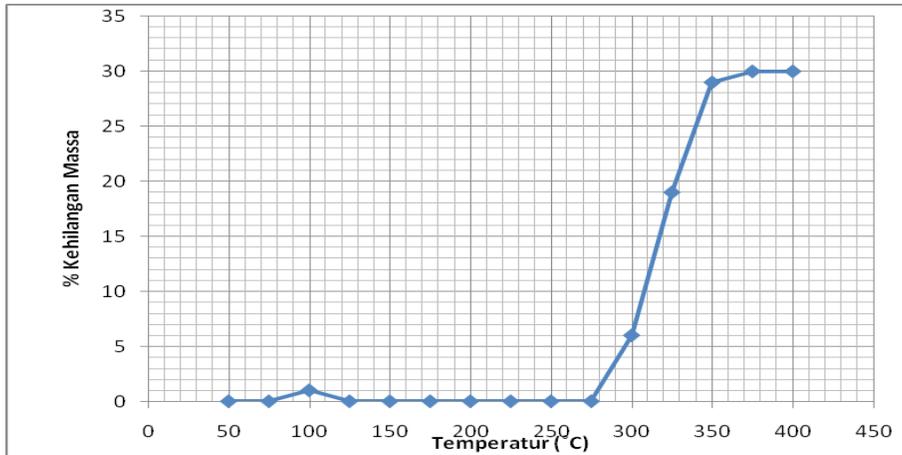
Termogram DTA pada Gambar 6.16. memberikan nilai temperatur dekomposisi yang tinggi untuk poliuretan hasil sintesis dengan komposisi 1:4:1 sebesar 372°C. Hal ini menunjukkan bahwa poliuretan tersebut stabil secara termal dengan temperatur leleh (T_m) poliuretan sebesar 343°C

Gambar 6.15. selanjutnya dibuat grafik antara persentase kehilangan massa dengan temperatur untuk mengetahui transisi yang terjadi pada poliuretan tersebut. Hubungan antara persentase kehilangan massa dengan temperatur, dapat dilihat pada Tabel 6.10. dan grafiknya dapat dilihat pada Gambar 6.16.

Tabel 6.10. Data Temperatur dan Kehilangan Massa Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, 1,4-Butanadiol, dan TDI

Temperatur (°C)	% Massa	% Kehilangan Massa
50	100	0
75	100	0
100	99	1
125	99	0
150	101	*
175	101	*
200	101	*
225	102	*
250	102	0
275	100	0
300	94	6
325	81	19
350	71	29
375	70	30
400	70	30

Berdasarkan Gambar 6.16. dapat dilihat bahwa proses polimerisasi antara minyak jarak, TDI dan 1,4-butanadiol dengan variasi komposisi 1:4:1 mengalami kestabilan secara termal sampai suhu 75°C, kemudian pada suhu 100°C grafik naik menunjukkan terjadinya kehilangan massa sebesar 1%. Grafik menurun kembali pada suhu 150°C dan grafik konstan sampai suhu 250°C, grafik konstan tersebut menunjukkan kestabilan termal poliuretan. Mulai suhu 275°C grafik mulai naik yang menunjukkan terjadinya kehilangan massa sampai dengan suhu 350°C. Suhu 375°C grafik konstan sampai suhu 400°C menandakan proses kehilangan massa poliuretan dengan komposisi 1:4:1 mencapai 30%. Kehilangan massa yang mencapai 30% menandakan bahwa dekomposisi poliuretan terjadi secara parsial, pada suhu 400°C poliuretan mengalami kehilangan massa sebesar 30%.



Gambar 6.16. Hubungan antara Kehilangan Massa dengan Temperatur

d. Penentuan Derajat Ikatan Silang

Data hasil perhitungan derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis diperlihatkan pada Tabel 6.11.

Tabel 6.11. Derajat Ikatan Silang Poliuretan Hasil Sintesis

No	Komposisi (minyak jarak-TDI-Butanadiol)	Massa awal/ M1 (gr)	Massa akhir/ M2 (gr)	Swelling (%)	Swelling Rata-rata (%)
1	1 : 4 : 0	0,19	0,2	5	5
		0,19	0,2	5	
		0,19	0,2	5	
2	1 : 4 : 1	0,2	0,21	5	6,67
		0,2	0,21	5	
		0,2	0,22	10	
3	1 : 4 : 2	0,2	0,21	5	5
		0,2	0,21	5	
		0,2	0,21	5	
4	1 : 4 : 3	0,2	0,21	5	3,33
		0,2	0,21	5	
		0,2	0,20	0	

Untuk mengetahui adanya ikatan silang dalam polimer hasil sintesis dapat digunakan parameter derajat pengembangan. Ikatan silang yang terbentuk melalui reaksi dua kategori yaitu reaksi pengikatsilangan yang terjadi selama proses polimerisasi melalui pemakaian monomer polifungsi dan pengikatsilangan yang terjadi setelah polimer linier atau bercabang terbentuk (Stevens, 2001:109). Menurut Hardianto dan Mayorga (2003: 4-9), dalam industri kertas poliuretan digunakan sebagai pelapis rol pada proses pengkajian (*sizing*). Poliuretan ini digunakan untuk menggantikan karet karena memiliki sifat mekanis, kekenyalan, dan ketahanan abrasi yang baik. Untuk itu, penentuan derajat pengembangan menggunakan larutan kanji. Menurut Steven (2001 :110), dengan adanya pelarut suatu polimer akan mengembang ketika molekul-molekul pelarut menembus jaringannya. Semakin besar pengembangan polimer menunjukkan bahwa polimer semakin mudah larut atau dapat ditembus air.

Poliuretan yang dihasilkan mempunyai derajat pengembangan positif, berarti poliuretan yang terbentuk mempunyai ikatan silang. Nilai derajat pengembangan akan berbanding terbalik dengan nilai kekerasan suatu poliuretan (Hepburn, 1982: 76). Berdasarkan Tabel 6.11. terlihat bahwa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak – TDI dengan variasi konsentrasi butanadiol 0, 1, 2, dan 3 memiliki derajat pengembangan masing-masing 5%; 6,67%; 5%; dan 3,33%. Uji derajat pengembangan memberikan nilai positif untuk keempat macam variasi konsentrasi monomer. Hal ini menunjukkan bahwa poliuretan memiliki ikatan silang. Besarnya derajat pengembangan menurun dengan penambahan konsentrasi butanadiol. Semakin tinggi derajat pengembangan (*swelling degree*) maka semakin rendah jumlah ikatan silang poliuretan. Sebaliknya, semakin rendah derajat pengembangan maka semakin banyak ikatan silang poliuretan. Hal ini dikarenakan adanya ikatan silang dapat mempersulit pelarut khususnya air menembus produk polimer tersebut.

Nilai derajat pengembangan dari keempat variasi memperlihatkan perbedaan yang sangat signifikan. Pada variasi komposisi minyak jarak dan TDI (1:4) derajat pengembangan mencapai 5%. Hal ini berarti bahwa sebelum ditambahkan butanadiol poliuretan hasil sintesis telah memiliki derajat ikatan silang. Pada variasi komposisi minyak jarak, TDI, Butanadiol (1:4:1) derajat pengembangan naik

mencapai 6,67%. Hal ini berarti dengan adanya penambahan butanadiol, poliuretan hasil sintesis mengalami proses polimerisasi yang sempurna dengan meningkatnya derajat pengembangan. Variasi komposisi ini merupakan variasi komposisi yang memiliki derajat pengembangan yang paling besar. Selanjutnya pada variasi komposisi 1:4:2 derajat pengembangan menurun menjadi 5%. Penurunan ini terjadi karena banyaknya gugus OH dari butanadiol yang bereaksi sehingga ikatan silang semakin banyak dan derajat pengembangan meningkat. Begitu juga pada variasi komposisi 1 : 4 : 3 derajat pengembangan menjadi 3,33%. Hal ini terjadi karena gugus OH semakin banyak. Data derajat pengembangan ini menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi 1,4-butanadiol yang ditambahkan maka semakin banyak ikatan silang yang terbentuk.

Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak – TDI – butanadiol dengan perbandingan 1:4:1 sangat mengembang dan berupa busa keras berwarna kuning pucat. Hasil sintesis poliuretan semakin tidak mengembang dan tidak membentuk busa dengan semakin banyaknya 1,4-butanadiol yang ditambahkan. Keberhasilan sintesis poliuretan dapat ditunjukkan dengan analisis FTIR yaitu dengan penambahan 1,4-butanadiol intensitas serapan – N=C=O menurun. Sifat termal poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak – TDI – 1,4-Butanadiol dengan komposisi 1 : 4 : 1 hasil analisis DTA dan TGA menunjukkan bahwa poliuretan stabil secara termal dan mengalami dekomposisi secara parsial yang ditunjukkan oleh kehilangan massa mencapai 30% pada 400°C. Temperatur dekomposisi (Td) poliuretan hasil sintesis sebesar 372°C, temperatur gelas (Tg) 259°C yang menunjukkan terjadi perubahan fasa *glassy* menjadi fasa *rubbery* dengan temperatur leleh (Tm) 343°C. Poliuretan hasil sintesis memiliki derajat ikatan silang (*crosslinking degree*). Hal ini dapat dibuktikan dengan adanya pengembangan dari poliuretan hasil sintesis minyak jarak – TDI – butanadiol yang semakin kecil dengan penambahan 1,4-butanadiol. Komposisi monomernya 1 – 4 – 1, 1 – 4 – 2, dan 1 – 4 – 3 derajat pengembangannya berturut-turut adalah 6,67%, 5%, dan 3,33%.

C. Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak jarak, Etilendiamin, dan TDI

Poliuretan disintesis dari minyak jarak yang mengandung gugus hidroksil (-OH) dan toluena diisosianat (TDI) yang mengandung gugus isosianat (-NCO) dengan perbandingan komposisi minyak jarak, TDI, dan etilendiamin (Ed) yang bervariasi. Sintesis poliuretan tersebut dilakukan pada temperatur kamar (28°C), sedangkan proses *curing* dilakukan pada temperatur 120°C dalam waktu 1 jam. Produk poliuretan hasil sintesis ditunjukkan oleh Gambar 6.17. dan 6.18. Sifat poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI ditunjukkan pada Tabel 6.12.



Gambar 6.17. Poliuretan dari Minyak Jarak:Ed:TDI (1:0,3:4)



Gambar 6.18. Poliuretan dari Minyak Jarak:Ed:TDI (1:1:4)

Sifat fisika busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI yang ditentukan adalah massa jenis. Massa jenis merupakan perbandingan antara massa suatu zat dengan volume zat tersebut. Busa poliuretan merupakan suatu padatan yang mempunyai permukaan yang tidak rata, sehingga tidak bisa

dihitung volumenya dengan cara mengukur panjang, lebar, dan tingginya. Oleh karena itu, massa jenis busa poliuretan pada penelitian ini ditentukan dengan menggunakan piknometer.

Tabel 6.12. Sifat Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI

Sampel	Variasi Komposisi Minyak Jarak:Ed:TDI	Warna Poliuretan	Sifat Padatan
Poliuretan 1	1:0:4	Coklat kekuningan	Keras dan kuat
Poliuretan 2	1:0,15:4	Kuning keemasan	Keras dan kuat
Poliuretan 3	1:0,3:4	Kuning keputihan	Keras dan kuat
Poliuretan 4	1:1:4	Putih kekuningan	Keras, rapuh
Poliuretan 5	1:2:4	Putih kekuningan	Sedikit lunak, rapuh
Poliuretan 6	1:3:4	Putih	Lunak, rapuh

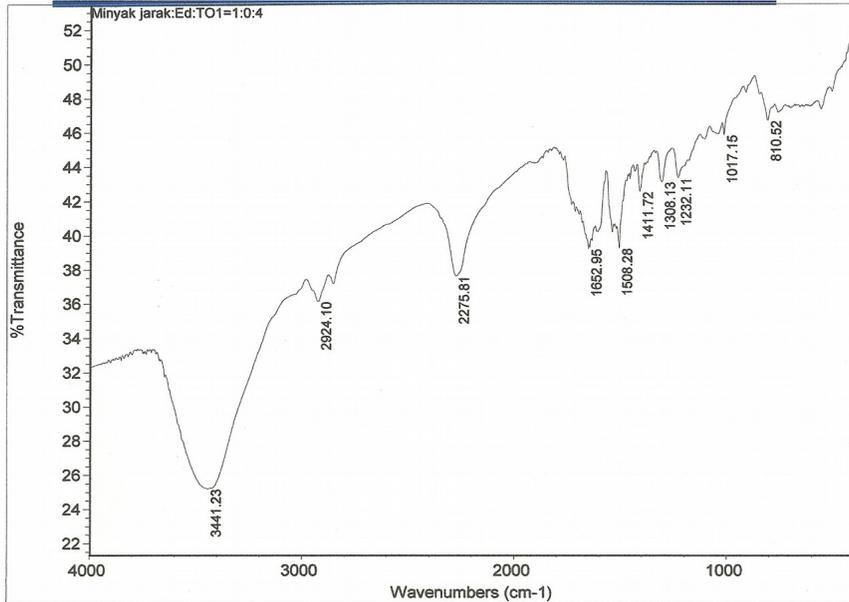
Massa jenis busa poliuretan untuk variasi (1:0:4), (1:0,15:4), (1:0,3:4), (1:1:4), (1:2:4), dan (1:3:4) berturut-turut adalah (0,59 g/mL), (1,09 g/mL), (0,98 g/mL), (1,09 g/mL), (0,98 g/mL), dan (0,89 g/mL). Massa jenis dari busa poliuretan yang ditambah dengan etilendiamin mengalami suatu peningkatan. Semakin banyak etilendiamin yang ditambahkan, maka massa jenisnya semakin besar. Hal itu dikarenakan massa dari busa poliuretan semakin besar ketika ditambahkan etilendiamin. Besarnya massa tersebut dapat dikarenakan oleh adanya gas seperti CO₂ yang dihasilkan dan sedikit yang terperangkap di dalamnya sehingga menghasilkan busa poliuretan yang terbentuk semakin mampat. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa penambahan etilendiamin dapat mempengaruhi massa jenis dari poliuretan yang disintesis.

1. Karakterisasi Poliuretan Hasil Sintesis

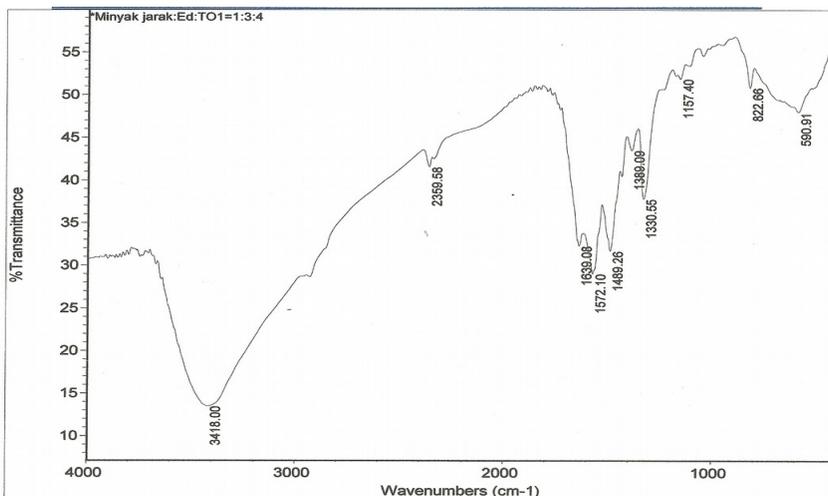
Karakterisasi poliuretan dilakukan melalui penentuan gugus fungsi poliuretan menggunakan spektroskopi FTIR, penentuan derajat ikat silang dengan menggunakan metode *swelling*, dan sifat termal menggunakan teknik DTA dan TGA.

a. Spektrum FTIR poliuretan

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan komposisi 1:0:4 ditunjukkan pada Gambar 6.19. dan komposisi 1:3:4 ditunjukkan pada Gambar 6.20.



Gambar 6.19. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI (1:0:4)



Gambar 6.20. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI (1:3:4)

Hasil spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI pada Gambar 6.19. dan 6.20. dapat diinterpretasikan gugus fungsinya menggunakan interpretasi IR standar seperti terlihat pada Tabel 6.13.

Tabel 6.13. Interpretasi Gugus Fungsi Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	
	Komposisi poliuretan	
	CO:Ed:TDI (1:0:4)	CO:Ed:TDI (1:3:4)
Bengkokan C-H alkana	810,52	590,91 – 822,66
C-O	1017,15 – 1232,11	1157,40
C=O allofanat	1308,13	-
Cincin aromatik	1411,72 – 1508,28	1330,55 – 1572,10
C=O uretan	1652,95	1639,08
C=C	1652,95	1639,08
Isosianat (-NCO)	2275,81	~ 2268,42
-CH alkana	2924,10	-
CO ₂	-	2359,58
-NH amina sekunder	3441,23	3418,00

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan variasi komposisi 1:0:4 ditunjukkan pada Gambar 6.18. Berdasarkan spektrum tersebut dapat diketahui gugus-gugus fungsi yang terdapat didalam busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan variasi komposisi 1:0:4 tersebut. Spektrum FTIR tersebut menunjukkan adanya serapan C-O pada daerah $1017,15 - 1232,11 \text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan pada bilangan gelombang $1308,13 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=O alloanat. Serapan gugus alloanat ini menunjukkan adanya ikatan silang pada poliuretan hasil sintesis pada penelitian ini. Ikatan silang tersebut diperkuat dengan data uji pengembangan. Pada daerah bilangan gelombang $1411,72 - 1508,28 \text{ cm}^{-1}$ juga terdapat serapan yang menunjukkan keberadaan dari cincin aromatik. Adanya serapan yang lebar dan kuat pada bilangan gelombang $1652,95 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=O uretan. Selain gugus C=O uretan, serapan tersebut menunjukkan adanya gugus C=C (alkena) karena gugus C=C terjadi pada serapan $1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$. Keberadaan gugus alkena tersebut diperkuat dengan adanya serapan lemah pada $810,52 \text{ cm}^{-1}$. Gugus CH alkana juga terlihat yang ditunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang $2924,10 \text{ cm}^{-1}$. Daerah ulur NH sekunder ditunjukkan dengan adanya serapan yang sangat kuat dan lebar pada bilangan gelombang $3441,23 \text{ cm}^{-1}$.

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan variasi komposisi 1:3:4 ditunjukkan pada Gambar 6.20. Berdasarkan spektrum tersebut dapat diketahui gugus-gugus fungsi yang terdapat didalam busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan variasi komposisi 1 : 3 : 4 tersebut. Spektrum FTIR tersebut menunjukkan adanya serapan C-O pada $1157,40 \text{ cm}^{-1}$. Pada daerah bilangan gelombang $1330,55 - 1572,10 \text{ cm}^{-1}$ juga terdapat serapan yang menunjukkan keberadaan dari cincin aromatik. Adanya serapan kuat pada bilangan gelombang $1639,08 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=O uretan. Selain gugus C=O uretan, serapan tersebut menunjukkan adanya gugus C=C (alkena) karena gugus C=C terjadi pada serapan $1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$. Daerah ulur NH sekunder ditunjukkan dengan adanya serapan yang sangat kuat dan lebar pada bilangan gelombang $3441,23 \text{ cm}^{-1}$. Pada spektrum FTIR poliuretan dengan variasi komposisi 1:3:4 ini tidak terlihat adanya serapan yang kuat oleh gugus C=O

allofanat. Hal itu menunjukkan bahwa pada variasi ini derajat ikat silangnya kecil sehingga serapan allofanatnya sangat lemah. Kecilnya derajat ikat silang diperkuat dengan data uji pengembangan yang menunjukkan derajat ikat silang dari poliuretan variasi komposisi 1:3:4 paling kecil. Gugus CH alkana juga tidak terlihat pada spektrum ini. Gugus -NCO (isosianat) yang terdapat pada busa poliuretan semakin kecil intensitasnya karena TDI bereaksi dengan etilendiamin atau dengan kata lain polimerisasi lebih sempurna. Hal itu ditunjukkan oleh adanya serapan yang lemah pada daerah bilangan gelombang $\sim 2268,42 \text{ cm}^{-1}$.

b. Uji Derajat Pengembangan

Poliuretan hasil sintesis dapat ditentukan derajat ikat silangnya melalui uji derajat pengembangan (*swelling*). Data atau hasil karakterisasi dari uji pengembangan tersebut dapat dilihat pada Tabel 6.14.

Penentuan derajat pengembangan ini dilakukan dalam pelarut akuades pada temperatur kamar selama dua hari dua malam. Berdasarkan perhitungan dapat diketahui bahwa derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis bernilai positif. Hal ini menunjukkan bahwa poliuretan memiliki ikatan silang. Besarnya derajat pengembangan meningkat dengan bertambahnya massa dari etilendiamin dalam sintesis poliuretan berbasis minyak jarak dan TDI. Semakin tinggi derajat pengembangan, maka semakin rendah jumlah ikatan silang poliuretan. Sebaliknya, semakin rendah derajat pengembangan, maka semakin banyak jumlah ikatan silang dalam poliuretan. Menurut Rohaeti (2004: 170), derajat pengembangan yang semakin besar menunjukkan bahwa sampel polimer tersebut mudah ditembus oleh pelarut yang berarti polimer tersebut mengandung ikatan silang dalam jumlah sedikit.

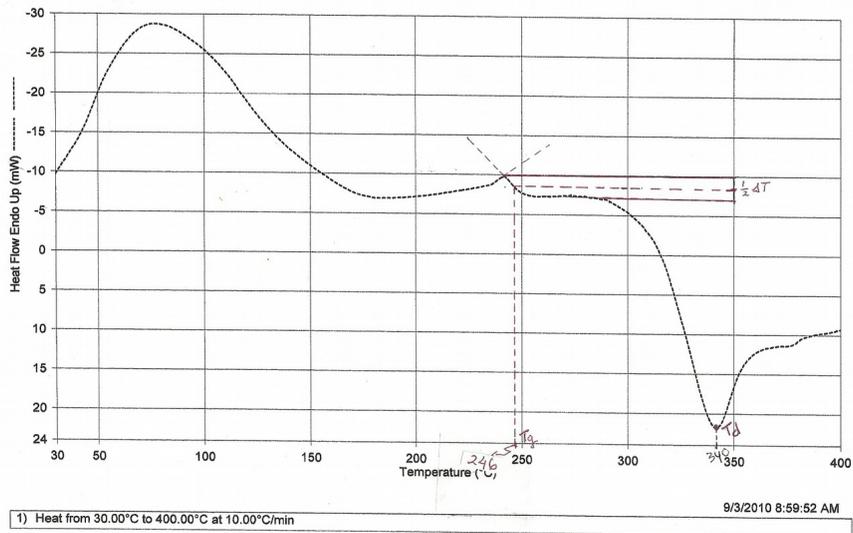
Tabel 6.14. Derajat Pengembangan Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, Etilendiamin, dan TDI

Sampel	Derajat Pengembangan (%)
CO:ED:TDI (1:0:4)	5,26
CO:ED:TDI (1:0,15:4)	0,00
CO:ED:TDI (1:0,3:4)	5,53
CO:ED:TDI (1:1:4)	24,45
CO:ED:TDI (1:2:4)	22,22
CO:ED:TDI (1:3:4)	30,00

Derajat pengembangan busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan variasi komposisi massa (1:0:4), (1:0,15:4), (1:0,3:4), (1:1:4), (1:2:4), dan (1:3:4) berturut-turut adalah (5,26%), (0,00%), (5,53%), (24,45%), (22,22%), dan (30,00%). Data tersebut menunjukkan bahwa semakin banyak etilendiamin yang ditambahkan, maka derajat pengembangannya semakin besar. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa semakin banyak etilendiamin yang ditambahkan maka jumlah ikatan silang dalam poliuretan yang berbasis minyak jarak dan TDI akan semakin berkurang. Data ini juga memperkuat data pada spektrum FTIR yang menunjukkan bahwa pada variasi 1:0:4 terjadi serapan allofanat yang lebih kuat daripada pada variasi 1:3:4 bahkan pada variasi 1:3:4 hampir tidak terjadi serapan allofanat.

c. Sifat Termal

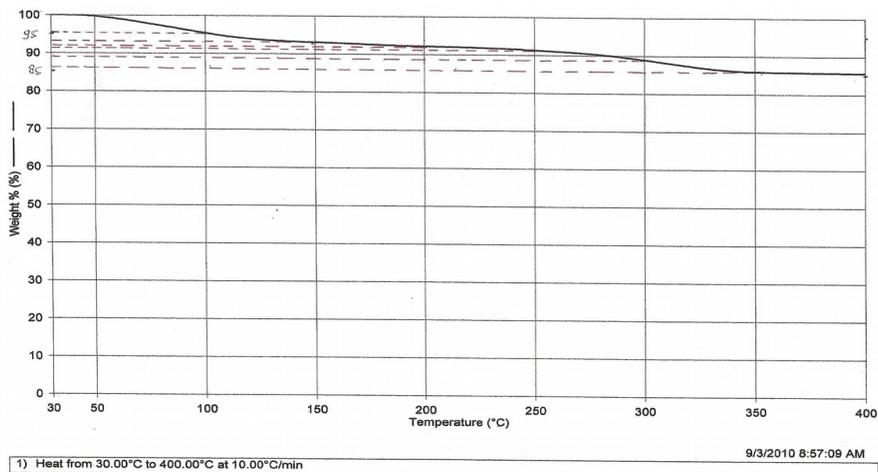
Sifat termal busa poliuretan dapat ditentukan dengan teknik DTA dan TGA. Berdasarkan termogram DTA yang diperoleh, maka temperatur transisi gelas (T_g) dan temperatur degradasi (T_d) dari poliuretan hasil sintesis dapat ditentukan. Termogram DTA poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan perbandingan komposisi 1:3:4 dalam satuan gram dapat dilihat pada Gambar 6.21.



Gambar 6.21. Termogram DTA Busa Poliuretan dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI

Berdasarkan termogram DTA tersebut dapat ditentukan temperatur transisi gelas (T_g) dan temperatur degradasi (T_d) dari busa poliuretan hasil sintesis. Untuk mempermudah penentuan temperatur transisi gelas (T_g), maka dibuat garis bantu pada termogram DTA. Temperatur transisi gelas (T_g) busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan perbandingan komposisi massa 1:3:4 adalah 246°C, sedangkan temperatur degradasinya (T_d) adalah 340°C.

Kestabilan termal busa poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada termogram TGA Gambar 6.22. berikut ini.



Gambar 6.22. Termogram TGA Busa Poliuretan dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI dengan Perbandingan Massa 1:3:4

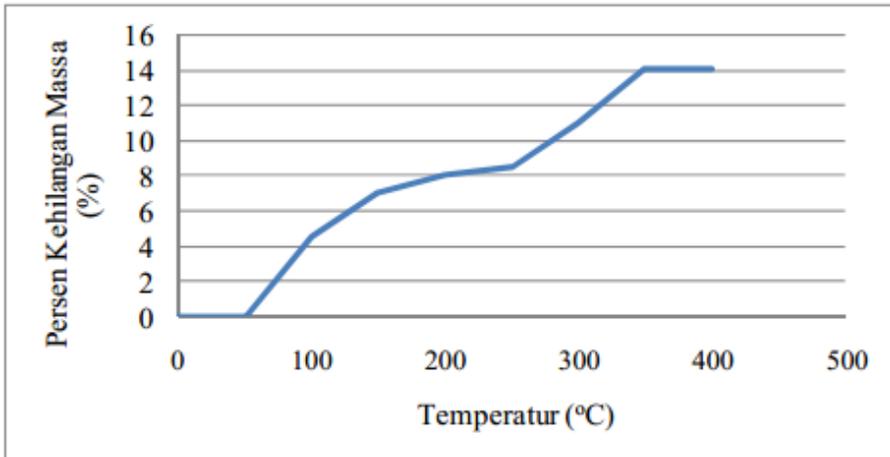
Berdasarkan termogram TGA busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan komposisi massa 1:3:4 dapat diketahui persentase kehilangan massa dari temperatur 30°C sampai dengan temperatur 400°C. Persentase kehilangan massa dari berbagai temperatur dapat juga dilihat pada Tabel 6.15.

Tabel 6.15. Kehilangan Massa Busa Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak-Etilendiamin-TDI dengan Komposisi Massa 1:3:4

Temperatur (°C)	Kehilangan Massa (%)
50	0
100	4,5
150	7
200	8
250	8,5
300	11
350	14
400	14

Berdasarkan pada Tabel 6.15., maka dibuat grafik hubungan antara persentase kehilangan massa busa poliuretan hasil sintesis terhadap temperatur. Grafik

hubungan antara persentase kehilangan massa busa poliuretan hasil sintesis terhadap temperatur dapat dilihat pada Gambar 6.23.



Gambar 6.23. Grafik Hubungan antara Kehilangan Massa Busa Poliuretan dengan Temperatur

Termogram DTA menunjukkan bahwa temperatur transisi gelas untuk poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI adalah 246°C. Berdasarkan termogram DTA tersebut juga dapat ditentukan temperatur degradasinya. Temperatur degradasi (T_d) busa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI adalah 340°C.

Kestabilan sifat termal dari suatu polimer dapat diketahui dengan teknik TGA. Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-etilendiamin-TDI dengan variasi komposisi massa 1:3:4 stabil secara termal karena pada temperatur 100°C, persen kehilangan massanya tidak melebihi 10% seperti ditunjukkan pada Gambar 6.23. Pada suhu 400°C, poliuretan hasil sintesis ini massanya hanya berkurang sekitar 14%. Pada termogram TGA terlihat bahwa grafiknya cenderung mendatar, bahkan mulai suhu 350°C termogram mulai mendatar atau konstan sampai suhu 400°C.

Dengan demikian dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut.

- 1) Penambahan etilendiamin dapat mempengaruhi gugus fungsi poliuretan berbasis minyak jarak dan TDI yaitu

berkurangnya gugus allofanat pada poliuretan dan gugus -NCO (isosianat).

- 2) Penambahan etilendiamin dapat menyempurnakan pembentukan busa poliuretan berbasis minyak jarak dan TDI.
- 3) Pengujian sifat termal menunjukkan bahwa temperatur transisi gelas poliuretan hasil sintesis dengan komposisi minyak jarak-etilendiamin-TDI (1:3:4) sebesar 246°C. Selanjutnya temperatur degradasi poliuretan hasil sintesis dengan komposisi tersebut sebesar 340°C. Poliuretan hasil sintesis dengan komposisi tersebut stabil secara termal.
- 4) Berdasarkan uji derajat pengembangan, maka poliuretan hasil sintesis dengan adanya penambahan etilendiamin meningkatkan derajat pengembangan sehingga menurunkan jumlah ikatan silang. Hal ini juga diperkuat dengan adanya gugus allofanat yang terbentuk berkurang.

D. Sintesis Poliuretan dari Minyak Jarak, Etilena Glikol, dan TDI

Poliuretan disintesis dari monomer minyak jarak dan toluena diisosianat (TDI) dengan perbandingan 1:4 (m/m) serta dilakukan penambahan etilena glikol. Sintesis poliuretan dilakukan pada suhu kamar 28°C dan proses *curing* dilakukan pada temperatur 120°C selama 2 jam. Sifat poliuretan hasil sintesis antara minyak jarak, TDI dan etilen glikol ditunjukkan pada Tabel 6.16.

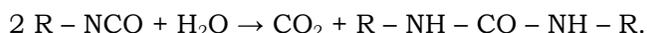
Tabel 6.16. Sifat Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, TDI dan Etilenaglikol

Pengamatan Poliuretan	Komposisi Minyak Jarak : TDI : Etilenaglikol			
	1:4:0	1:4:1	1:4:2	1:4:3
Warna	Coklat Kekuningan	Kuning Muda	Kuning Keemasan	Coklat Kekuningan
Sifat padatan	Sangat Keras	Keras	Keras	Keras, rapuh
Permukaan	Halus	Halus	Sedikit halus	Kasar, rapuh
Pengembang-an	Tidak me-ngembang	Me-ngembang	Me-ngembang	Me-ngembang

Reaksi polimerisasi dilakukan dengan menggunakan toluena diisosianat (TDI) dengan minyak jarak yang mengandung asam

lemak sebagai gugus hidroksil dan penambahan etilenaglikol sebagai pemberi sifat fleksibel untuk poliuretan. Tabel VI.16. menunjukkan bahwa perbandingan konsentrasi dapat berpengaruh pada produk poliuretan, semakin besar konsentrasi etilenaglikol maka produk yang dihasilkan akan semakin lunak karena perbandingan NCO/OH semakin rendah. Hal ini dapat dilihat pada komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) memiliki sifat fisik yang keras, halus dan mengembang.

Produk polimerisasi yang dihasilkan berbentuk busa. Hal ini dikarenakan gugus uretan atau gugus -NCO jika bereaksi dengan uap air dari atmosfer atau dari monomer yang digunakan akan menghasilkan senyawa dengan gugus NH dan CO₂. Adapun persamaan reaksinya adalah sebagai berikut.



CO₂ yang dihasilkan terperangkap sehingga produk poliuretan mengembang dan membentuk busa. *Yield* yang dihasilkan berbagai komposisi yaitu poliuretan dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:0) adalah 69,4%, 63,4%, 78,8%. Pada sintesis poliuretan dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) adalah 39,43%, 24,08%, 24,83%. Pada sintesis poliuretan dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:2) adalah 50,28%, 35,14%, 30,67%. Pada sintesis poliuretan dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:3) adalah 43,07%, 46%, 30,31%.

1. Karakteristik Poliuretan Hasil Sintesis

Karakterisasi poliuretan hasil sintesis dilakukan melalui penentuan massa jenis, penentuan gugus fungsi poliuretan dengan spektroskopi FTIR, sifat termal, dan derajat ikatan silang.

a. Penentuan Massa Jenis

Dalam menentukan massa jenis produk poliuretan dapat dilakukan dengan cara memasukkan sampel yang sudah ditimbang ke dalam piknometer berisi akuades kemudian ditimbang kembali dan didapatkan massanya. Massa jenis poliuretan hasil sintesis dapat ditunjukkan pada Tabel 6.17.

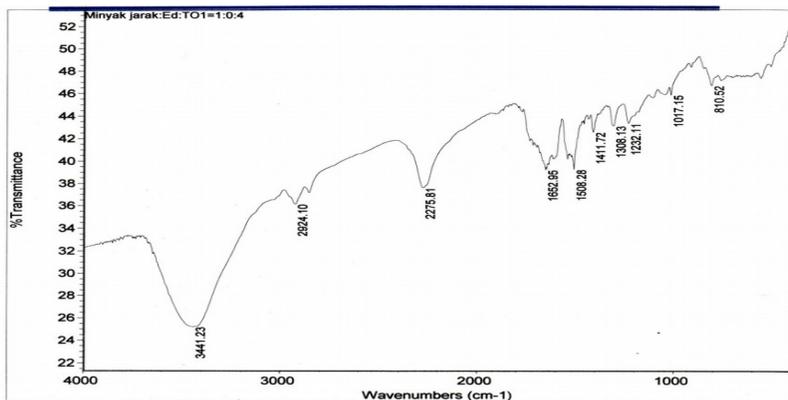
Tabel 6.17. Massa Jenis Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak, TDI, dan Etilenaglikol

Komposisi	Massa Sampel (gr)	Massa Piknometer Isi Akuades (gr)	Massa Piknometer Isi Akuades dan Sampel (gr)	ρ_{produk} (gram/mL)
1 : 4 : 0	0,15	47,42	47,32	0,586
1 : 4 : 1	0,1	47,38	47,24	0,407
1 : 4 : 2	0,1	47,38	47,34	0,697
1 : 4 : 3	0,1	47,38	47,37	1,084

Berdasarkan hasil sintesis dengan variasi komposisi monomer minyak jarak, TDI dan etilena glikol menunjukkan adanya perbedaan massa jenis yang sangat signifikan. Semakin banyak penambahan etilena glikol semakin besar pula massa jenis poliuretan dan gas CO₂ yang dihasilkan semakin sedikit.

b. Penentuan Gugus Fungsi Poliuretan Hasil Sintesis dengan FTIR

Untuk menentukan keberhasilan proses polimerisasi sintesis poliuretan antara minyak jarak, TDI dan etilenaglikol, dilakukan analisis spektrum FTIR dari poliuretan hasil sintesis tersebut dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol dengan perbandingan 1:4:0. Hasil spektrum FTIR dari komposisi tersebut dapat ditunjukkan pada Gambar 6.24.

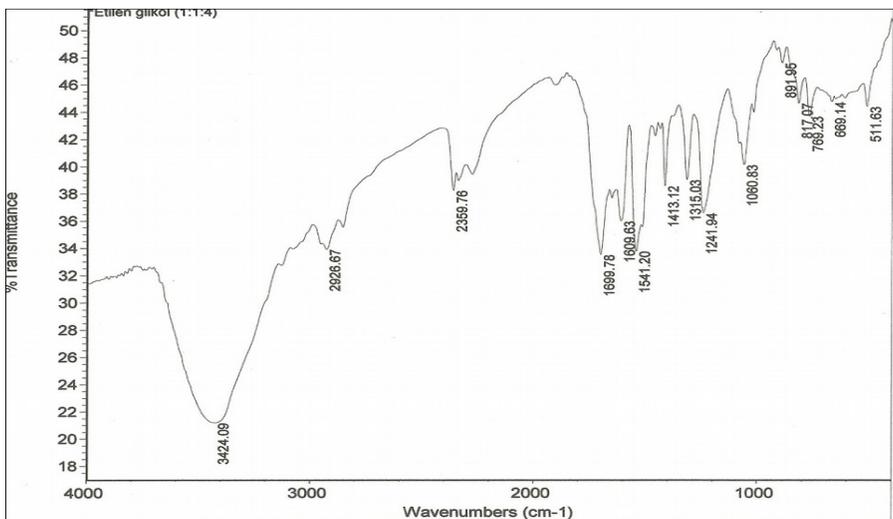


Gambar 6.24. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:Etilenaglikol (1:4:0)

Produk sintesis poliuretan tersebut terdapat serapan C = O uretan berikatan hidrogen pada bilangan gelombang 1652,95 cm^{-1} . Daerah ulur N- H terjadi pada 3441,23 cm^{-1} , pada 1508,28 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan amida sekunder yang memperkuat keberhasilan proses sintesis poliuretan. Namun demikian, hal ini masih menunjukkan adanya serapan - N = C = O.

Polimerisasi menggunakan minyak jarak dan TDI menyebabkan gugus fungsi isosianat tidak bereaksi sempurna sehingga masih terdapat serapan - N = C = O. Terdapatnya - N = C = O tersebut dapat membentuk ikatan silang allofanat yang berada pada serapan 1411,72 cm^{-1} . Gugus tersebut terjadi akibat reaksi adisi yang melibatkan nitrogen dari ikatan uretan dengan isosianat berlebih. Adapun Tabel Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:0) pada Tabel 6.18.

Hasil karakterisasi poliuretan hasil sintesis menggunakan spektroskopi FTIR pada perbandingan minyak jarak:TDI:Etilenaglikol (1:4:1) ditunjukkan dengan Gambar 6.25.



Gambar 6.25. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:Etilenaglikol (1:4:1)

Spektrum tersebut menunjukkan adanya serapan C = O pada rentang 1699,76 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dan diperkuatnya oleh serapan C - O uretan yang

terdapat pada rentang 1241,94 cm^{-1} sampai 1060,83 cm^{-1} . Hal ini membuktikan keberhasilan sintesis poliuretan pada minyak jarak, TDI dan etilena glikol. Pada bilangan gelombang 1541,20 cm^{-1} terdapat rentang serapan C = C aromatis yang berasal dari struktur TDI dan pada rentang 817,07 cm^{-1} terdapat serapan bengkokan C - H alkena. Adapun Tabel Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) ditunjukkan pada Tabel 6.19.

Tabel 6.18. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:Etilenaglikol (1:4:0)

No	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
1	3441,23	Ulur N - H sekunder
2	2924,10	Rentang C - H alkana
3	2275, 81	Serapan - NCO
4	1652, 95	C = O berikatan Hidrogen
5	1508,28	C = C aromatis
6	1411,72	Allofanat
7	1308,13	Amida sekunder
8	1232, 11	C = N terimer karboimida
9	1017,15	C - O Uretan
10	810,52	Bengkokan C - H alkena

Tabel 6.19. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:Etilenaglikol (1:4:1)

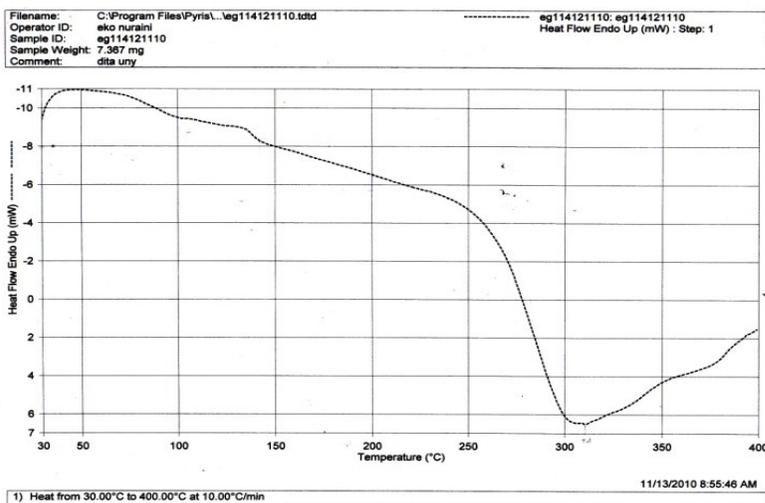
No	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
1	3424,09	Ulur N - H sekunder
2	2926,27	Rentang C - H alkana
3	2359,76	Serapan - NCO
4	1699,76	C = O uretan
5	1609,63	N - H amina
6	1541,20	Cincin aromatik
7	1413,12	Cincin aromatik
8	1315,03	Cincin aromatik
9	1241,94	C - O uretan
10	1060,83	C - O uretan
11	891,07	Bengkokan C - H alkena
12	817,07	Bengkokan C - H alkena

13	769,23	Bengkokan C – H alkena
14	669,14	Bengkokan C – H alkena
15	511,63	Bengkokan C – H alkena

c. Penentuan Sifat Termal

Analisis termal digunakan untuk menentukan atau mengetahui sifat fisik dan kimia dari suatu material sebagai fungsi temperatur. Salah satu teknik dalam analisis termal adalah *Differential Thermal Analysis* (DTA). Prinsip kerja DTA adalah proses pemanasan sampel dan referensi keduanya. Alat DTA tersebut dioperasikan pada temperatur 30°C-400°C dengan kecepatan pemanasan 10°C/menit.

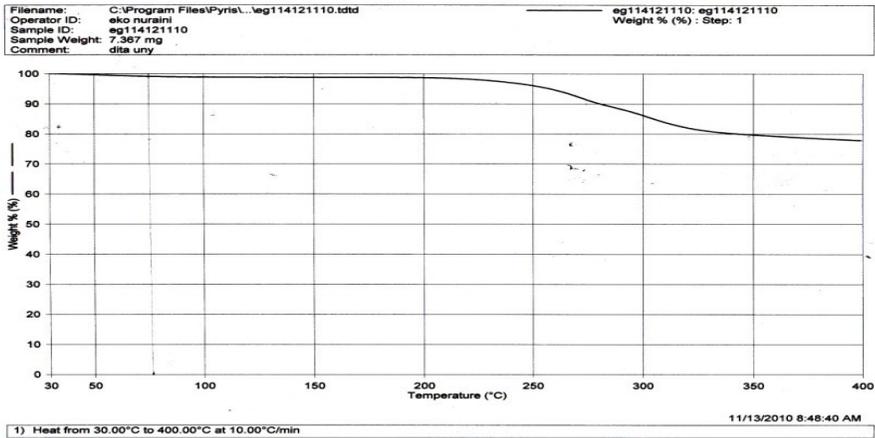
Berdasarkan termogram DTA dapat diperoleh temperatur transisi gelas (T_g), temperatur dekomposisi (T_d) dan temperatur leleh (T_m). Penentuan DTA dilakukan pada poliuretan dari minyak jarak:TDI:etilenaglikol dengan variasi (1:4:1). Adapun termogram DTA poliuretan dari minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) ditunjukkan pada Gambar 6.26. dan termogram TGA poliuretan dari minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) ditunjukkan pada Gambar 6.27. Hal ini dilakukan untuk mengetahui sifat termal poliuretan optimum hasil sintesis.



Gambar 6.26. Termogram DTA Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:Etilenaglikol dengan Perbandingan 1:4:1

Berdasarkan termogram DTA dapat ditentukan transisi termal yang terjadi pada poliuretan hasil sintesis dari komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol dengan komposisi (1:4:1) dapat diketahui nilai temperatur gelas (T_g) yaitu 180°C dan temperatur dekomposisi (T_d) yaitu 313°C .

Termogram TGA poliuretan hasil sintesis dari komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol dengan komposisi 1:4:1 dapat dilihat pada Gambar 6.27.



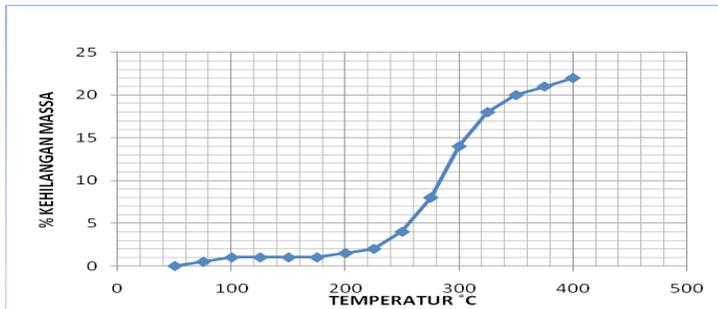
Gambar 6.27. Termogram TGA Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Jarak:TDI:Etilenaglikol dengan Perbandingan 1:4:1

Berdasarkan termogram TGA dapat ditentukan persentase kehilangan massa dari poliuretan hasil sintesis dari Komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol dengan komposisi 1:4:1 dengan adanya kenaikan temperatur. Persentase kehilangan massa dari setiap temperatur dapat dilihat pada Tabel 6.20, dan grafik hubungan antara persentase kehilangan massa dengan temperatur dapat dilihat pada Gambar 6.28.

Tabel 6.20. Data Kehilangan Massa Poliuretan Hasil Sintesis pada Berbagai Temperatur

Temperatur °C	Massa (%)	Kehilangan Massa (%)
50	100	0
75	99,5	0,5
100	99	1
125	99	1
150	99	1
175	99	1
200	98,5	1,5
225	98	2
250	96	4
275	92	8
300	86	14
325	82	18
350	80	20
375	79	21
400	78	22

Berdasarkan analisis terhadap Gambar 6.28. diperoleh kecenderungan bahwa meningkatnya temperatur, poliuretan hasil sintesis mengalami kehilangan massa semakin tinggi. Namun, sampai temperatur 400°C masih tersisa molekul 78%, sehingga poliuretan yang dihasilkan stabil secara termal. Peningkatan persentase kehilangan menunjukkan terjadi polimerisasi, sedangkan menurunnya persentase kehilangan menunjukkan terjadinya depolimerisasi. Hal ini dapat diketahui bahwa proses poliuretan hasil proses polimerisasi antara minyak jarak, TDI dan etilena glikol dengan variasi 1:4:1 mengalami peningkatan kehilangan massa seiring meningkatnya temperatur.



Gambar 6.28. Hubungan antara Kehilangan Massa dengan Temperatur

d. Penentuan Derajat Ikatan Silang

Penentuan derajat pengembangan dilakukan di dalam pelarut akuades pada suhu kamar 28°C selama dua hari dua malam. Derajat pengembangan digunakan sebagai parameter untuk menentukan adanya ikatan silang dalam suatu polimer. Pengaruh pelarut organik terhadap poliuretan tergantung pada gugus fungsi yang ada dalam pelarut tersebut. Alkohol, asam, keton, dan ester cenderung menyebabkan pengembangan dan degradasi. Data hasil perhitungan derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 6.21.

Tabel 6.21. Derajat Ikatan Silang Poliuretan Hasil Sintesis

No	Komposisi (Minyak Jarak:TDI: Etilenaglikol)	Massa awal (gr)	Massa akhir (gr)	Swelling (%)	Swelling Rata-rata (%)
1	1:4:0	0,19	0,2	5,26	5,26
		0,19	0,2	5,26	
		0,19	0,2	5,26	
2	1:4:1	0,2	0,29	5	6,67
		0,2	0,27	5	
		0,2	0,36	10	
3	1:4:2	0,2	0,32	5	5
		0,2	0,42	5	
		0,2	0,36	5	
4	1:4:3	0,2	0,28	5	3,33
		0,2	0,23	5	
		0,2	0,33	0	

Berdasarkan Tabel 6.21, diketahui bahwa derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis bernilai positif untuk semua variasi komposisi. Derajat pengembangan yang bernilai positif tersebut, di dalam strukturnya mengandung ikatan silang. Poliuretan mengembang karena molekul-molekul air yang digunakan sebagai pelarut dapat menembus jaringan pada poliuretan hasil sintesis. Besarnya derajat pengembangan meningkat dengan bertambahnya konsentrasi dari minyak jarak sebagai bahan dasar dalam pembentukan poliuretan. Semakin tinggi derajat pengembangan maka semakin rendah jumlah ikatan silang dalam poliuretan.

Derajat pengembangan poliuretan hasil sintesis pada Tabel 6.21, berturut-turut sebesar 5,26%, 6,67%, 5%, 3,33%. Semakin besar derajat pengembangan menunjukkan bahwa poliuretan hasil sintesis mengandung ikatan silang dalam jumlah sedikit yang berarti poliuretan tersebut mudah ditembus oleh poliuretan.

Pada poliuretan hasil sintesis dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:3) mempunyai jumlah ikatan silang paling tinggi. Adanya penambahan etilena glikol dalam sintesis meningkatnya derajat pengembangan atau jumlah ikatan silangnya semakin banyak. Hal ini dikarenakan oleh sumber hidroksil yang digunakan dalam sintesis semakin banyak sedangkan sumber -NCO dari TDI dalam jumlah tetap. Adanya penambahan etilenaglikol tersebut dapat menyempurnakan proses polimerisasi sehingga gugus -NCO dari TDI dapat bereaksi lebih banyak menghasilkan poliuretan.

Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa poliuretan hasil sintesis dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) berupa busa keras berwarna kuning. Hasil sintesis poliuretan semakin tidak mengembang dan tidak membentuk busa dengan semakin banyaknya etilena glikol yang ditambahkan. Sifat termal poliuretan hasil sintesis minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:1) dengan analisis DTA dan TGA menunjukkan bahwa proses polimerisasi berjalan sempurna dengan dekomposisi secara parsial dan ditunjukkan dari persentase kehilangan massa yang mencapai 20%. Berdasarkan analisis DTA dan TGA juga diperoleh temperatur dekomposisi (Td) sebesar 313°C dan temperatur gelas (Tg) sebesar 180°C. Poliuretan hasil sintesis yang paling baik yaitu dengan komposisi minyak jarak:TDI:etilenaglikol (1:4:3) karena mempunyai ikatan silang paling tinggi. Adanya penambahan etilenaglikol dalam sintesis meningkatkan derajat pengembangan atau jumlah ikatan silangnya semakin sedikit.

BAB VII

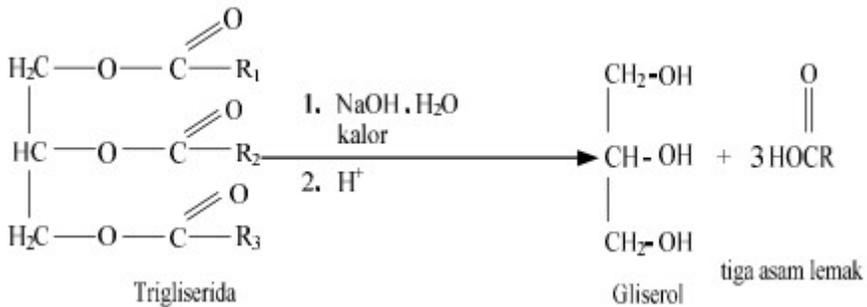
POLIURETAN BERBASIS ASAM LEMAK MINYAK JARAK

Tujuan Instruksional

1. Mahasiswa dapat menjelaskan proses isolasi asam lemak dari minyak jarak.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan proses sintesis poliuretan dari asam lemak minyak jarak.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan proses biodegradasi poliuretan dari asam lemak minyak jarak.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh penggunaan asam lemak minyak jarak hasil oksidasi terhadap sifat fisika-kimia poliuretan.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan pengaruh asam lemak minyak jarak hasil oksidasi terhadap kemudahan biodegradasi poliuretan.

A. Isolasi Asam Lemak Minyak Jarak

Minyak terdiri dari trigliserida campuran, yang merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Lemak jika dihidrolisis menghasilkan 3 asam lemak rantai panjang dan 1 molekul gliserol. Proses hidrolisis trigliserida ditunjukkan oleh Gambar 7.1.



Gambar 7.1. Proses Hidrolisis Trigliserida

Trigliserida dapat berwujud padat atau cair tergantung dari komposisi asam lemak penyusunnya. Sebagian besar minyak nabati berbentuk cair karena mengandung sejumlah asam lemak tidak

jenuh dengan titik cair yang rendah. Reaktivitas kimia trigliserida ditentukan oleh reaktivitas ikatan ester dan derajat ketidajenuhan dari rantai hidrokarbonnya.

Asam lemak adalah asam organik yang terdapat dalam ester trigliserida atau lemak, baik yang berasal dari hewan atau tumbuhan. Asam lemak merupakan asam karboksilat yang mempunyai rantai karbon panjang dengan rumus R-COOH dengan R adalah rantai karbon yang jenuh atau tidak jenuh dan terdiri atas 4 sampai 24 atom karbon.

Asam lemak bebas terbentuk dalam jumlah kecil dan sebagian besar terikat dalam bentuk ester. Komposisi asam lemak minyak jarak terbesar tersusun asam risinoleat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, yaitu suatu asam lemak yang mempunyai satu gugus fungsi hidroksil. Asam risinoleat mempunyai bilangan asam 180 mg/g, bilangan penyabunan 186 mg/g, bilangan iodin Wijs 89 g/g, dan titik leleh $5,5^\circ\text{C}$. Komposisi asam lemak minyak jarak ditunjukkan oleh Tabel 7.1.

Tabel 7.1. Komposisi Asam Lemak Minyak Jarak

Jenis asam lemak	Jumlah (%)
Palmitat	0,8-1,3
Stearat	2,5-3,3
Oleat	2,5-5,0
Linoleat	2,9-4,0
Linolenat	0,1-1,0
Arakhidonat	0,4-1,6
Risinoleat	87,4-90,4
Dihidroksistearat	0,5-0,8

Asam lemak diperoleh dari minyak jarak melalui dua tahap reaksi yaitu reaksi hidrolisis dengan basa (reaksi penyabunan) dan reaksi pengasaman. Pada tahap pertama, yaitu reaksi penyabunan, minyak jarak dan ditambah akuades untuk pengenceran direaksikan dengan larutan NaOH 10% kemudian diaduk. Selanjutnya, campuran diekstraksi dengan kloroform menggunakan corong pisah dengan perbandingan kloroform terhadap minyak jarak adalah 2:1 sehingga terbentuk dua lapisan yang terpisah. Lapisan atas merupakan fasa air berwarna kuning muda dan terdapat busa yang mengandung garam natrium, sedangkan lapisan bawah merupakan fasa organik berwarna putih agak keruh yang mengandung gliserol. Setelah 24 jam kedua fasa tersebut dipisahkan untuk memperoleh fasa air.

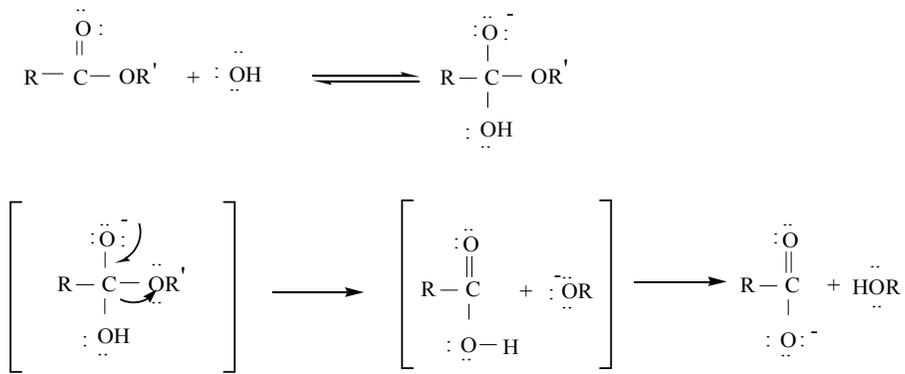
Tahap kedua, yaitu reaksi pengasaman, ke dalam fasa air yang mengandung garam natrium ditambahkan larutan asam sulfat pekat. Selanjutnya campuran diaduk kembali kemudian diekstraksi dengan kloroform sehingga terbentuk dua lapisan yang terpisah. Lapisan atas merupakan fasa air yang berwarna kuning muda jernih sedangkan lapisan bawah merupakan fasa organik berwarna kuning kecoklatan jernih yang mengandung asam lemak. Setelah beberapa jam, kemudian lapisan dipisahkan untuk mendapatkan fasa organik.

Pada fasa organik yang diperoleh ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk menghilangkan air yang tersisa kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh dipekatkan dengan alat *rotary evaporator*. Asam lemak yang diperoleh berbentuk cairan berwarna kuning kecoklatan yang lebih pekat dari minyak jarak.

Tulisan ini akan memaparkan (1) cara menentukan karakter asam lemak minyak jarak sebelum dan sesudah oksidasi, (2) menentukan karakter poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak jarak tanpa dan dengan oksidasi dan polioksietilen glikol 400 dan metilen-4,4'-difenildiisosiyanat, (3) mempelajari pengaruh penggunaan asam lemak hasil oksidasi terhadap kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis, dan (4) mempelajari pengaruh waktu inkubasi terhadap kemudahan biodegradasi poliuretan hasil sintesis. Asam lemak yang digunakan pada sintesis poliuretan merupakan asam lemak campuran hasil isolasi dari minyak jarak.

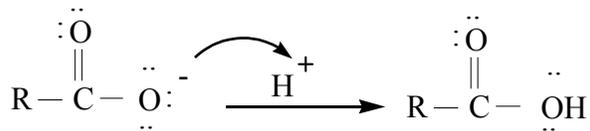
Minyak jarak yang digunakan pada sintesis ini merupakan minyak jarak yang diperdagangkan di pasaran berupa cairan kental, jernih, dan berwarna kuning pucat. Minyak jarak terdiri dari trigliserida campuran yang merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Asam lemak dapat dipisahkan dari minyak atau gliserol dengan cara hidrolisis basa dengan NaOH .

Untuk mendapatkan asam lemak dari ester gliserol dalam minyak jarak harus melalui dua tahap reaksi, yaitu reaksi hidrolisis dengan basa (reaksi penyabunan) dan reaksi pengasaman. Pada tahap pertama yaitu reaksi penyabunan, minyak jarak direaksikan dengan larutan NaOH 10% dan ditambah akuades untuk pengenceran kemudian diaduk. Selanjutnya, campuran diekstraksi dengan kloroform. Setelah beberapa jam, kedua fasa tersebut dipisahkan untuk memperoleh fasa air. Reaksi penyabunan dapat dilihat pada Gambar 7.2.



Gambar 7.2. Mekanisme Reaksi Penyabunan

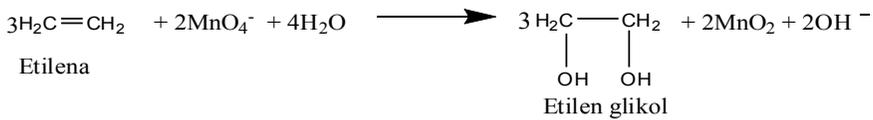
Pada tahap kedua yaitu reaksi pengasaman, ke dalam fasa air yang mengandung garam natrium ditambahkan larutan asam sulfat pekat untuk menetralkan garam natrium tersebut sehingga terbentuk asam lemak. Asam lemak hasil isolasi tersebut memiliki rendemen sebesar 20%. Mekanisme reaksi pengasaman dapat dilihat pada Gambar 7.3.



Gambar 7.3. Reaksi Pengasaman

B. Oksidasi Asam Lemak

Oksidasi pada asam lemak minyak jarak merupakan proses pemecahan ikatan rangkap dua (C=C) yang ada pada asam lemak tak jenuh dalam minyak jarak dengan menggunakan oksidator. Kalium permanganat yang digunakan sebagai oksidator pada temperatur kamar (sekitar 25°C) dalam suasana basa dan dingin dapat menghasilkan senyawa *cis*-1,2-diol (Fessenden & Fessenden, 1996). Kalium permanganat konsentrasi rendah akan mengoksidasi ikatan rangkap dua membentuk senyawa diol, sehingga terbentuk dua gugus hidroksil yang terikat pada kedua atom karbon. Contoh reaksi oksidasi etilena membentuk senyawa glikol dapat dilihat pada Gambar 7.4.



Gambar 7.4. Reaksi Oksidasi Etilena Membentuk Glikol

Pada proses oksidasi, asam lemak direaksikan dengan KMnO_4 30% dalam suasana basa, diaduk dan didiamkan selama 24 jam kemudian disaring dengan penyaring Buchner. Asam lemak teroksidasi berwarna kuning kecoklatan namun warnanya sedikit lebih pekat jika dibandingkan dengan asam lemak tanpa oksidasi.

Proses oksidasi bertujuan untuk menambahkan 2 gugus $-\text{OH}$ ke dalam 1 ikatan rangkap yang ada pada struktur asam lemak minyak jarak sehingga asam lemak akan mengalami peningkatan jumlah gugus hidroksil. Oksidasi dilakukan dengan mereaksikan asam lemak dengan larutan KMnO_4 30% dalam suasana basa pada temperatur 25°C , diaduk selama 90 menit dan didiamkan selama 24 jam. Selanjutnya, disaring untuk memisahkan endapan MnO_2 yang terbentuk. Keberhasilan proses oksidasi dapat diketahui dari meningkatnya bilangan hidroksil asam lemak teroksidasi.

C. Karakterisasi Asam Lemak

1. Bilangan Hidroksil

Bilangan hidroksil adalah jumlah asam asetat anhidrida yang dipergunakan untuk mengesterkan 1 g minyak atau lemak yang ekuivalen dengan selisih volume KOH yang digunakan untuk mentitrasi blangko dan sampel. Hasil penentuan bilangan hidroksil asam lemak tanpa dan dengan oksidasi dapat dilihat pada Tabel 7.1.

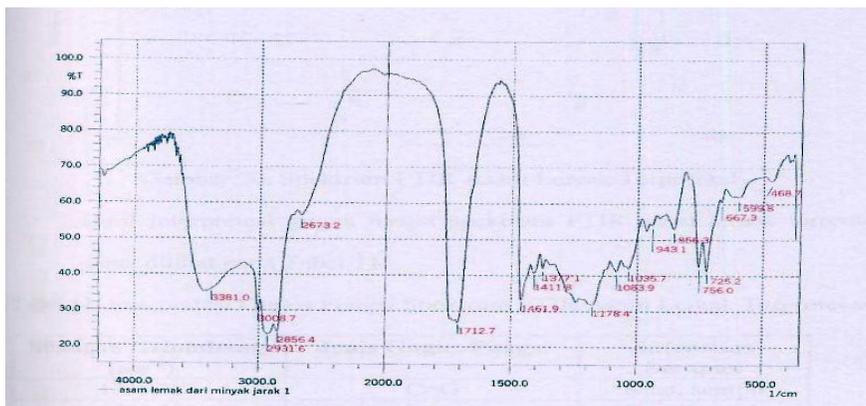
Nilai bilangan hidroksil asam lemak, dan asam lemak teroksidasi masing – masing adalah 27,547 mg/g, dan 80,487 mg/g. Dengan demikian asam lemak teroksidasi memiliki nilai bilangan hidroksil lebih besar. Hal ini dikarenakan pada asam lemak teroksidasi memiliki gugus $-\text{OH}$ lebih banyak daripada asam lemak tanpa oksidasi. Hal ini menunjukkan proses oksidasi berhasil.

Tabel 7.1. Bilangan Hidroksil Asam Lemak Minyak Jarak dan Asam Lemak Teroksidasi

Asam Lemak	Bilangan Hidroksil (mg/g)
Tanpa Oksidasi	27,547
Teroksidasi	80,487

2. Spektrum FTIR Asam Lemak

Spektrum FTIR asam lemak tanpa oksidasi dapat dilihat pada Gambar 7.3. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR asam lemak tanpa oksidasi dapat dilihat Tabel 7.5.



Gambar 7.5. Spektrum FTIR asam lemak minyak jarak

Tabel 7.2. Interpretasi Gugus Fungsi Spektrum FTIR Asam Lemak Minyak Jarak

Bilangan Gelombang(cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi	Intensitas Serapan
1712,7	C=O	Kuat
3381,0	OH	Medium. Lebar
1377,1 dan 1178,4	C-O alkohol	Lemah
3008,7	Rentangan =CH alifatis	Lemah
2931,6 dan 2856,4	CH alkana	Kuat, lebar
1461,9	C=C alkana	Medium
865,3	Bengkokan =CH	Lemah

Spektrum FTIR asam lemak menunjukkan adanya serapan gugus C=O pada daerah $1712,7 \text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas kuat. Serapan C=O pada daerah $1712,7 \text{ cm}^{-1}$ ini karakteristik untuk asam karboksilat. Serapan terhadap gugus OH terjadi pada daerah $3381,0 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini diperkuat dengan adanya serapan gugus C-O alkohol di daerah $1178,4 \text{ cm}^{-1}$. Adanya ikatan rangkap ditunjukkan dengan

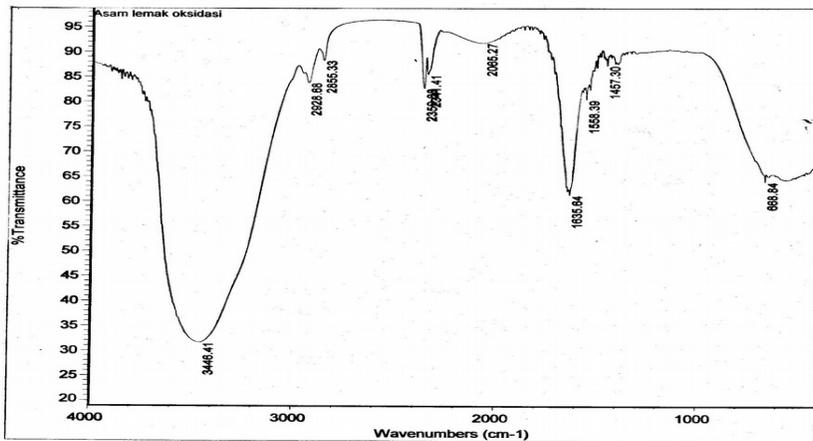
munculnya serapan C-H alifatis pada $3008,7\text{ cm}^{-1}$. serapan C-H alkana muncul daerah $2931,6\text{ cm}^{-1}$ dan $2856,4\text{ cm}^{-1}$. Serapan ini diperkuat dengan muncul serapan daerah $1461,9\text{ cm}^{-1}$ dan $1377,1\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus metilen dan metil.

3. Spektrum FTIR Asam Lemak Teroksidasi

Spektrum FTIR asam lemak teroksidasi menunjukkan serapan OH pada daerah $3446,41\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas kuat dan lebar. Serapan C-H alkana pada $2928,68\text{ cm}^{-1}$ dan daerah $2855,33\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas lemah.

Munculnya serapan OH menunjukkan bahwa proses oksidasi telah berhasil dilakukan. Selain itu meningkatnya bilangan hidroksil asam lemak dari $27,547\text{ mg/g}$ menjadi $80,487\text{ mg/g}$ menjadi pendukung keberhasilan proses oksidasi terhadap asam lemak.

Spektrum FTIR asam lemak teroksidasi dapat dilihat pada Gambar 7.6. Hasil Interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR asam lemak teroksidasi dapat dilihat Tabel 7.3.



Gambar 7.6. Spektrum FTIR Asam Lemak Minyak Jarak Teroksidasi

Tabel 7.3. Interpretasi Gugus Fungsi Spektrum FTIR Asam Lemak Minyak Jarak Teroksidasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi	Intensitas Serapan
3446,41	OH	Kuat, lebar
2928,68 dan 2855,33	CH alkana	lemah
2065,27	Ikatan rangkap tiga	lemah
1635,64	C=C	Kuat, sempit
1558,39	CH alkil	Lemah
1457,30	CH alkana	Lemah

D. Sintesis Poliuretan

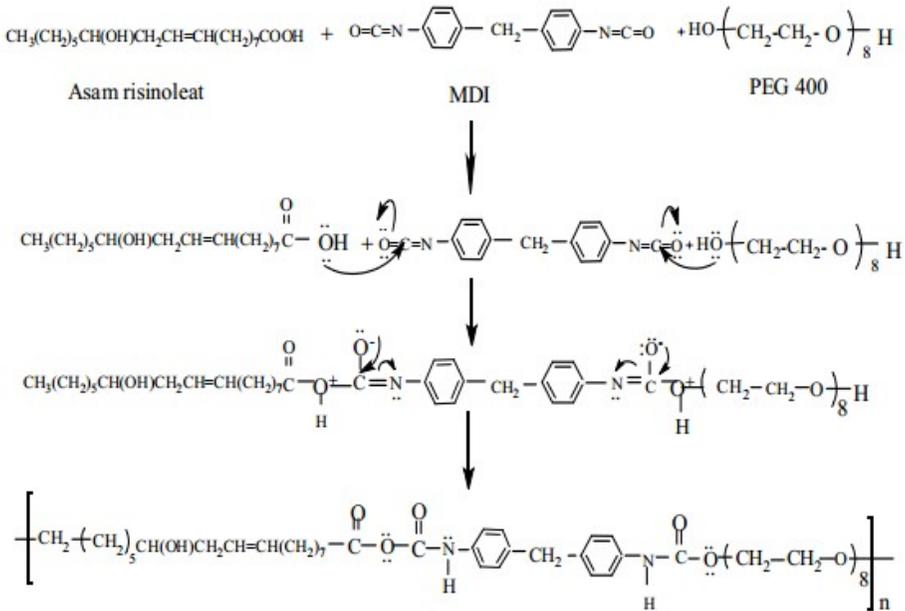
Sintesis poliuretan dilakukan dengan cara mereaksikan asam lemak dengan PEG dan MDI dengan perbandingan komposisi 2:4:6 gram (PU AL), dan mereaksikan asam lemak teroksidasi dengan PEG dan MDI dengan perbandingan 2:4:6 gram (PU ALO). Sintesis poliuretan dilakukan pada temperatur kamar pada suhu 28°C dengan pengadukan selama 15 detik. Selanjutnya poliuretan yang terbentuk dimasukkan ke dalam oven untuk menjalani proses *curing* pada suhu 80°C selama 2 jam. Sifat fisik poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 7.4.

Tabel 7.4. Sifat Fisik Poliuretan Hasil Sintesis

Jenis Poliuretan Hasil Sintesis	Sifat Fisik Poliuretan
Asam Lemak + PEG + MDI (PU AL)	Berwarna kuning jernih, berbentuk lapisan tipis, permukaan atas dan bawah halus, lentur
Asam Lemak Teroksidasi + PEG + MDI (PU ALO)	Berwarna coklat muda, berbentuk lapisan yang lebih tebal, permukaan tidak rata, rapuh

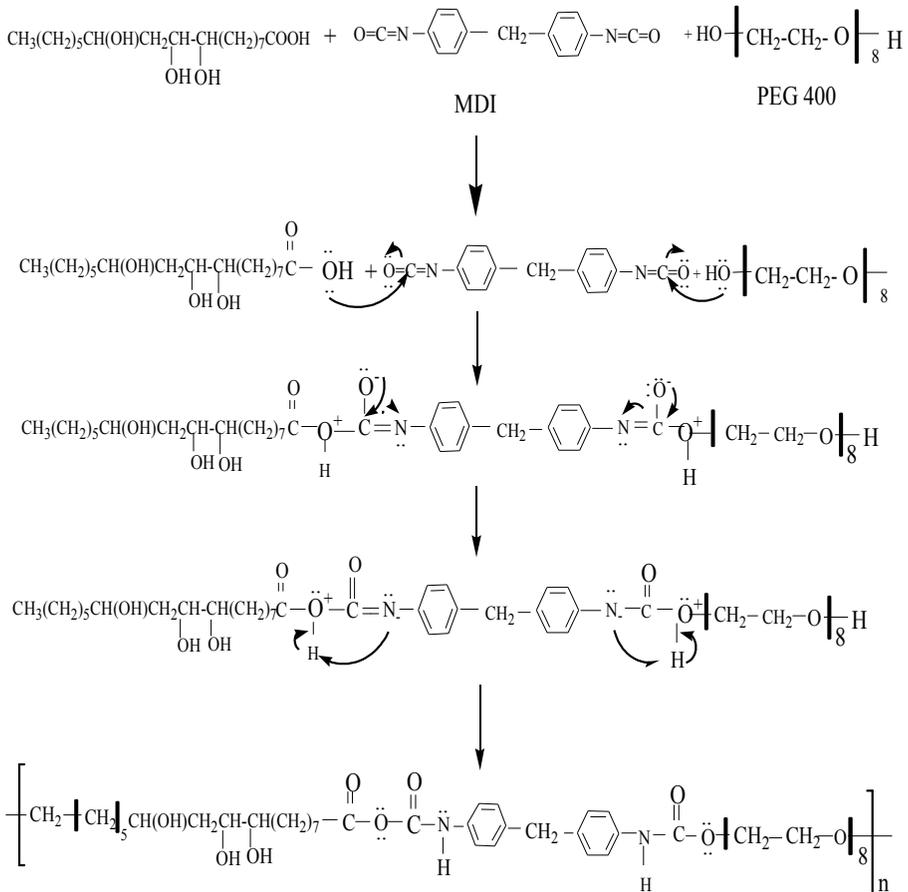
Bahan dasar yang digunakan untuk sintesis poliuretan adalah asam lemak dan asam lemak teroksidasi hasil isolasi dari minyak jarak, PEG dan MDI. Proses polimerisasi dilakukan pada temperatur kamar dengan pengadukan selama 10 detik sampai diperoleh prepoliuretan yang homogen. Prepoliuretan kemudian dituang ke dalam cawan petri dan dilakukan curing dalam oven pada suhu 80°C selama 2 jam, sehingga diperoleh poliuretan yang mengeras.

Kemungkinan mekanisme reaksi yang terjadi selama polimerisasi ditunjukkan pada Gambar 7.7.



Gambar 7.7. Mekanisme Polimerisasi Poliuretan dari Asam Risinoleat, PEG 400, dan MDI

Proses polimerisasi poliuretan dari asam lemak memerlukan proses *curing* supaya poliuretan yang terbentuk cepat mengeras. Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak tanpa oksidasi bersifat lentur, bening seperti plastik, sedangkan poliuretan dari asam lemak teroksidasi berupa busa padat, keras dan banyak gelembung udara yang terperangkap dalam poliuretan. Mekanisme reaksi polimerisasi asam lemak risinoleat teroksidasi ditunjukkan oleh Gambar 7.8.



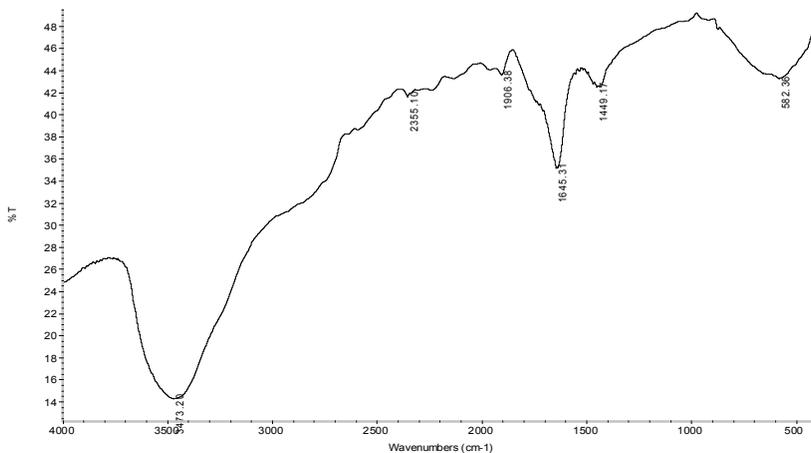
Gambar 7.8. Mekanisme Polimerisasi Poliuretan dari Asam Risinoleat Teroksidasi, PEG400, dan MDI

E. Karakterisasi Poliuretan

Karakterisasi poliuretan meliputi analisis gugus fungsi, derajat pengembangan, dan kristalinitas dengan XRD (*X-Ray Diffraction*).

1. Spektrum FTIR Poliuretan

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak tanpa oksidasi, PEG dan MDI dapat dilihat pada Gambar 7.9.



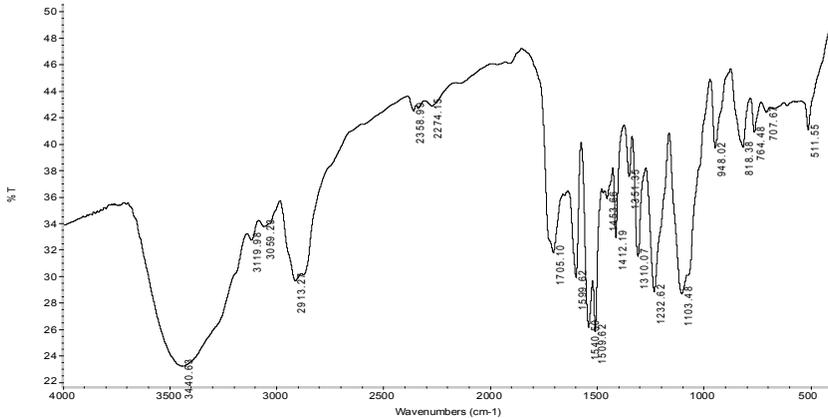
Gambar 7.9. Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak, PEG400, dan MDI

Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis asam lemak, PEG dan MDI dapat dilihat pada Tabel 7.5.

Tabel 7.5. Interpretasi Gugus Fungsi Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak, PEG400, dan MDI

Bilangan Gelombang (cm⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi
3473,20	Ulur N-H
2355,10	CO ₂
2274	-NCO
1645,31	Ulur C=O
1449,17	Ulur C-N-C

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis asam lemak teroksidasi, PEG dan MDI dapat dilihat pada Gambar 7.10.



Gambar 7.10. Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Teroksidasi, PEG400, dan MDI

Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi, PEG dan MDI dapat dilihat pada Tabel 7.6.

Tabel 7.6. Hasil Interpretasi Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Teroksidasi, PEG400, dan MDI

Bilangan Gelombang(cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
3440,63	Ulur N-H
3119,98 dan 3059,23	CH-alifatik
2913,27	CH-alkana
2358,99	CO ₂
2274,15	-NCO
1705,10	Gugus Uretan (-NHCOO-)
1599,62	Deformasi N-H
1412,19	Ulur C-N-C
1103,48	Ulur C-O

Spektum FTIR PU AL menunjukkan adanya serapan gugus N-H pada daerah $3473,20 \text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan N-H diperkuat oleh serapan daerah $1449,17 \text{ cm}^{-1}$ merupakan ulur C-N-C. Serapan pada daerah $2355,10 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus CO₂. Serapan untuk gugus CO₂ ini disebabkan karena gugus isosianat pada MDI yang tidak semuanya bereaksi dengan gugus -OH pada saat

polimerisasi tetapi bereaksi dengan air atmosfer membentuk asam karbamat tak stabil dan melepaskan CO₂. Serapan pada daerah 2274 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus -NCO.

Spektrum FTIR ALO menunjukkan adanya serapan gugus uretan di daerah 1705,10 cm⁻¹. Adanya serapan gugus uretan menunjukkan bahwa sintesis poliuretan telah berhasil dilakukan.

Serapan di daerah 3440,63 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus N-H. Adanya serapan N-H diperkuat oleh serapan di daerah 1599,62 cm⁻¹ menunjukkan bengkokan N-H. Serapan di daerah 3119,98 dan 3059,23 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-H alifatik. Serapan di daerah 1412,19 cm⁻¹ menunjukkan adanya ulur C-N-C. Serapan di daerah 2274,15 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus NCO. Serapan untuk gugus NCO dapat disebabkan karena masih tersisanya gugus isosianat pada MDI yang tidak semuanya bereaksi pada saat polimerisasi.

2. Derajat Penggembungan

Poliuretan hasil sintesis ditentukan ikatan silangnya melalui uji derajat penggembungan. Hasil karakterisasi derajat penggembungan poliuretan hasil sintesis dari asam lemak dengan PEG dan MDI, dan asam lemak teroksidasi dengan PEG dan MDI dapat dilihat pada Tabel 7.7.

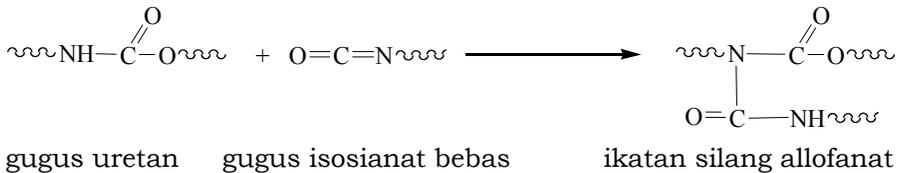
Tabel 7.7. Hasil Uji Derajat Penggembungan Poliuretan dari Asam Lemak, PEG400, dan MDI

Jenis Poliuretan Hasil Sintesis	Derajat Penggembungan (%)
Asam Lemak + PEG + MDI	3,33
Asam Lemak Oksidasi+ PEG + MDI	55,56

Ikatan silang poliuretan hasil sintesis dilakukan melalui uji derajat penggembungan pada temperatur kamar dengan menggunakan air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa poliuretan hasil sintesis dari asam lemak tanpa oksidasi mempunyai nilai derajat penggembungan lebih kecil yaitu sebesar 3,33% daripada poliuretan dari asam lemak teroksidasi mempunyai nilai derajat penggembungan lebih besar yaitu 55,56%. Hal ini membuktikan bahwa poliuretan hasil sintesis dari asam lemak tanpa oksidasi memiliki ikatan silang lebih banyak daripada poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi. Polimer yang memiliki ikatan silang relatif lebih banyak akan sulit ditembus pelarut dan akan memiliki derajat penggembungan lebih kecil, sedangkan polimer

dengan ikatan silang lebih sedikit akan memiliki derajat pengembangan lebih besar.

Gugus uretan yang terbentuk dalam poliuretan dapat berikatan silang dengan isosianat bebas membentuk jaringan allofanat. Jaringan allofanat terbentuk melalui reaksi lebih lanjut antara gugus uretan dengan gugus isosianat berlebih (-NCO sisa yang belum berikatan dengan OH membentuk uretan) 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*. Reaksi pembentukan gugus allofanat dapat dilihat pada Gambar 7.11.



Gambar 7.11. Reaksi Pembentukan Ikatan Silang Allofanat

3. Kristalinitas

Berdasarkan difraktogram XRD poliuretan dari asam lemak oksidasi dan asam lemak tanpa oksidasi sebelum biodegradasi dapat diketahui mengenai pengaruh oksidasi terhadap perubahan intensitas daerah kristalin dan amorf poliuretan hasil sintesis. Meskipun kedua difraktogram menunjukkan bentuk yang sama, tetapi difraktogram kedua jenis poliuretan hasil sintesis menunjukkan perbedaan intensitas pada daerah kristalinitasnya. Hal ini diketahui setelah dilakukan perhitungan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi, yaitu dengan cara membagi massa daerah kristalin dengan massa daerah seluruhnya (kristalin + amorf). Poliuretan dari asam lemak tanpa oksidasi dan asam lemak oksidasi sebelum dibiodegradasi masing-masing memiliki derajat kristalinitas sebesar 34,259% dan 31,746%. Dengan penggunaan asam lemak teroksidasi dalam sintesis poliuretan dapat menurunkan kristalinitas atau keteraturan struktur rantai poliuretan.

F. Biodegradasi Poliuretan

Polimer poliuretan hasil sintesis dipotong-potong persegi empat dengan massa masing-masing 0,010 gram untuk poliuretan berbasis asam lemak tanpa oksidasi dan 0,009 gram untuk poliuretan berbasis asam lemak hasil oksidasi sebagai massa awal

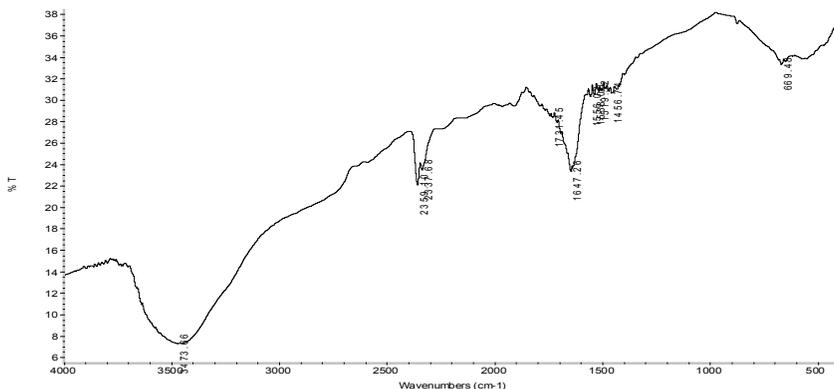
sampel sebelum dibiodegradasi. Poliuretan yang telah dipotong-potong disterilkan dengan alkohol 70% dalam ruang *laminar flow*, kemudian dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering.

Sampel yang telah benar-benar kering dicelupkan ke dalam lumpur aktif, kemudian diletakkan dalam media malak padat di ruang *laminar flow*. Sampel tersebut kemudian disimpan di ruang inkubator pada temperatur 37°C selama 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 hari serta ditutup rapat. Adapun penggantian media dilakukan setiap 5 hari sekali. Proses biodegradasi dihentikan dengan mencelupkan sampel ke dalam alkohol 70%, kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 70°C hingga sampel benar-benar kering. Sampel hasil biodegradasi terdapat perubahan yaitu munculnya koloni pada sampel, sehingga dapat dikatakan terjadi proses aktivitas mikroba.

Karakterisasi poliuretan hasil sintesis setelah biodegradasi meliputi analisis gugus fungsi dengan menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), persentase kehilangan massa, biodegradabilitas (laju kehilangan massa) selama proses biodegradasi dan penentuan derajat kristalinitas dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

1. Penentuan Gugus Fungsi dengan FTIR

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak- PEG 400- MDI (PU AL) dan poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi- PEG 400- MDI (PU ALO) setelah proses biodegradasi masing - masing dapat dilihat pada Gambar 7.12. dan 7.13.

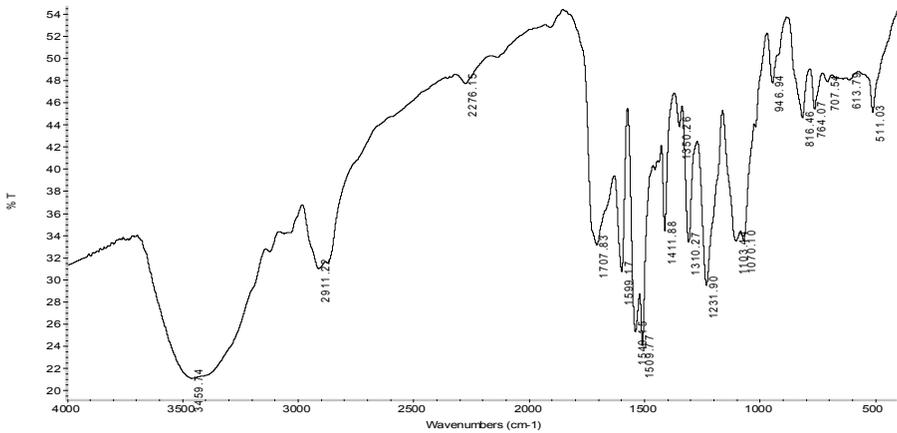


Gambar 7.12. Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak Setelah Proses Biodegradasi

Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis asam lemak tanpa oksidasi, PEG dan MDI sesudah biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 7.8.

Tabel 7.8. Hasil Interpretasi Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak, PEG, dan MDI Sesudah Biodegradasi

Bilangan Gelombang(cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
3473,66	Ulur N-H
2359.10	CO_2
2237,68	-NCO
1647,26	Ulur C=O



Gambar 7.13. Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Teroksidasi, PEG, dan MDI Sesudah Biodegradasi

Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi, PEG dan MDI sesudah biodegradasi dapat dilihat pada Tabel 7.9.

Tabel 7.9. Interpretasi Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Teroksidasi, PEG, dan MDI Sesudah Biodegradasi

Bilangan Gelombang(cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
3459,74	Ulur N-H
2911,22	CH alkil
2276,15	-NCO
1707,83	Gugus uretan (-NHCOO-)
1647,26	C=C aromatis

Analisis dengan menggunakan FTIR pada PU AL dan PU ALO sesudah biodegradasi dapat dilihat bahwa poliuretan AL hasil sintesis sesudah biodegradasi menunjukkan intensitas CO_2 dan -NCO meningkat daripada poliuretan sebelum biodegradasi. Hal ini disebabkan terjadi pemutusan pada ikatan rantai uretan menghasilkan CO_2 dan NCO. Poliuretan ALO hasil sintesis setelah biodegradasi terjadi penghilangan gugus CO_2 karena gugus isosianat tidak semua bereaksi dengan gugus -OH tetapi bereaksi dengan uap air dari udara sehingga membentuk asam karbamat yang tidak stabil.

2. Penentuan Kehilangan Massa Poliuretan Selama Proses Biodegradasi

Berdasarkan perhitungan nilai persentase kehilangan masa pada masing-masing sampel poliuretan, hasilnya disajikan pada 7.10.

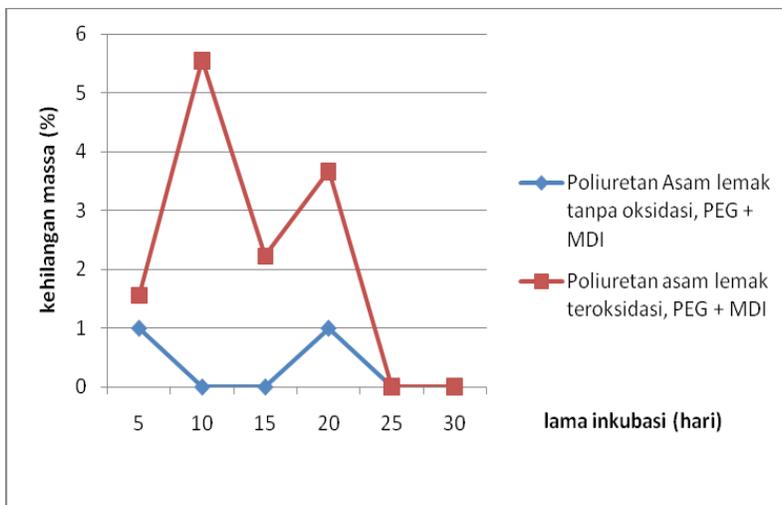
Tabel 7.10. Data Kehilangan Massa Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak

Lama biodegradasi (Hari)	Kehilangan Massa (%)	
	PU AL	PU ALO
5	1,0000	1,5556
10	0,0000	5,5556
15	0,0000	2,2222
20	1,0000	3,6667
25	0,0000	0,0000
30	0,0000	0,0000

Berdasarkan kehilangan massa poliuretan hasil sintesis didapat bahwa poliuretan dari asam lemak tanpa oksidasi, PEG dan

MDI yang diinkubasi dalam lumpur aktif selama 5 dan 20 hari memiliki persen kehilangan massa masing-masing sebesar 1%. Poliuretan dari asam lemak oksidasi, PEG, dan MDI yang diinkubasi dalam lumpur aktif selama 10 hari memiliki persen kehilangan masa paling besar sebesar yaitu 5,5556%. Total kehilangan massa PU ALO selama 30 hari inkubasi lebih tinggi dibandingkan dengan total kehilangan massa PU AL.

Berdasarkan data hasil penimbangan poliuretan sebelum dan sesudah biodegradasi, selanjutnya dilakukan perhitungan kehilangan massa untuk tiap-tiap waktu inkubasi, maka poliuretan dengan persen kehilangan massa paling tinggi dianalisis dengan alat FTIR dan XRD. Berdasarkan data kehilangan massa dapat dibuat grafik hubungan antara persen kehilangan massa dengan lama biodegradasi sebagai berikut (Gambar 7.14.)



Gambar 7.14. Grafik Hubungan antara Kehilangan Massa Poliuretan dengan Waktu Inkubasi

Berdasarkan data kehilangan massa PU AL dan PU ALO akibat proses biodegradasi, dapat diketahui bahwa semua polimer poliuretan menunjukkan kehilangan massa sesudah dibiodegradasi. Dengan demikian PU AL dan PU ALO dapat dibiodegradasi meskipun dengan kehilangan massa yang bervariasi. Polimer poliuretan yang terbiodegradasi dengan persentase kehilangan massa paling tinggi selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD. Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk mengetahui perubahan

serapan gugus fungsi poliuretan setelah dibiodegradasi, sedangkan karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui perubahan intensitas serapan daerah kristalin dan amorf poliuretan setelah dibiodegradasi.

Berdasarkan grafik hubungan antara persentase kehilangan massa poliuretan dengan lama waktu biodegradasi pada Gambar 7.14. dapat diketahui bahwa poliuretan dari AL-PEG400-MDI memiliki persentase kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-5 dan hari ke-20, sedangkan poliuretan dari ALO-PEG400-MDI memiliki persentase kehilangan massa paling tinggi pada hari ke-10. Terjadinya perbedaan waktu optimum persen kehilangan massa kedua polimer tersebut dimungkinkan karena jenis dan aktivitas bakteri dalam lumpur aktif sangat bervariasi seiring waktu inkubasi juga karena struktur poliuretan hasil sintesis berbeda.

Untuk menguji biodegradasi poliuretan hasil sintesis oleh mikroorganisme dapat dilakukan dengan cara menghitung persen kehilangan massa poliuretan hasil sintesis. Semakin tinggi persen kehilangan masa poliuretan hasil sintesis berarti semakin mudah poliuretan tersebut terbiodegradasi.

Pada Tabel 7.10. ditunjukkan data kehilangan massa total poliuretan hasil sintesis yang masing-masing diinkubasi dalam lumpur aktif. Persen kehilangan massa total PU AL adalah 2,0000%, sedangkan poliuretan ALO memiliki persen kehilangan massa totalnya 13,0001%. Persen kehilangan massa total poliuretan ALO lebih tinggi dibandingkan pada poliuretan AL yang membuktikan bahwa poliuretan ALO lebih mudah terbiodegradasi. Hal ini, disebabkan karena pada poliuretan ALO memiliki jumlah ikatan silang dan kristalinitas lebih rendah dibandingkan pada poliuretan AL, sehingga mikroba lebih mudah untuk mendegradasi struktur utama poliuretan ALO. Sampel poliuretan ALO yang mengalami kehilangan massa paling tinggi, yakni pada hari ke-10 inkubasi sebesar 5,5556%.

Keberhasilan dalam proses biodegradasi poliuretan hasil sintesis ditunjukkan dengan berkurangnya massa poliuretan setelah dibiodegradasi dan menghilangnya beberapa serapan gugus fungsi poliuretan, terutama gugus fungsi uretan yang merupakan ciri khas dari polimer poliuretan serta terjadinya penurunan derajat kristalinitas poliuretan setelah dibiodegradasi yang dikarakterisasi dengan XRD.

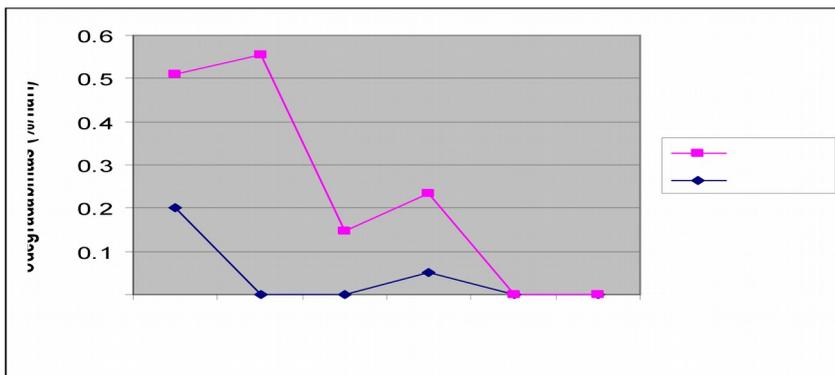
3. Penentuan biodegradabilitas poliuretan selama proses biodegradasi

Berdasarkan perhitungan nilai biodegradabilitas pada masing-masing sampel poliuretan, maka hasilnya disajikan pada Tabel 7.11.

Tabel 7.11. Data Biodegradabilitas Poliuretan Selama 30 Hari Biodegradasi

Lama Biodegradasi (Hari)	Biodegradabilitas (%/Hari)	
	PU AL	PU ALO
5	0,2000	0,3111
10	0,0000	0,5556
15	0,0000	0,1480
20	0,0500	0,1833
25	0,0000	0,0000
30	0,0000	0,0000

Berdasarkan data pada Tabel 7.11. dapat diketahui bahwa poliuretan dari AL-PEG400-MDI dan poliuretan dari ALO-PEG400-MDI semuanya dapat terbiodegradasi, meskipun dengan laju biodegradasi yang berbeda. Berdasarkan data yang ada pada Tabel 7.11. dapat dibuat grafik hubungan antara biodegradabilitas dengan waktu inkubasi sebagai berikut (Gambar 7.15.)



Gambar 7.15. Grafik Hubungan antara Biodegradabilitas dengan Lama Inkubasi

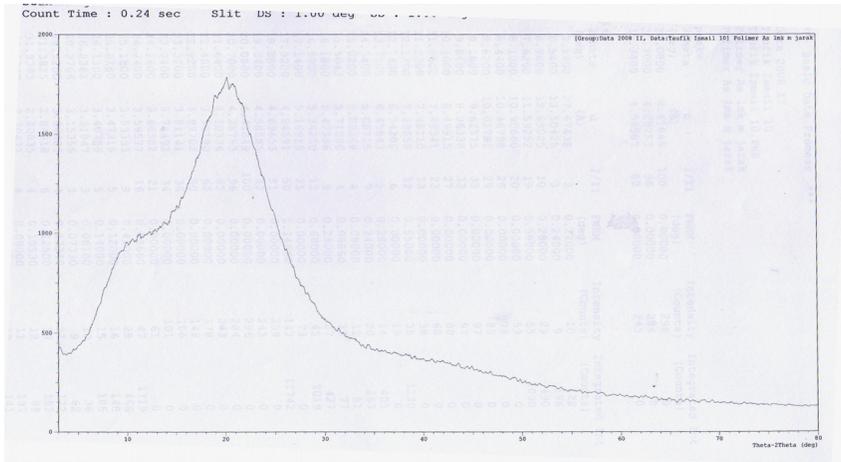
Berdasarkan grafik hubungan antara biodegradabilitas poliuretan hasil sintesis dengan lama inkubasi pada Gambar 7.13., dapat diketahui bahwa poliuretan dari AL-PEG400-MDI memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-5, sedangkan poliuretan dari ALO-PEG400-MDI memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-10 biodegradasi, selanjutnya kurva mengalami penurunan demikian seterusnya. Biodegradabilitas PU ALO semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu inkubasi. Hal ini menjadi petunjuk bahwa semakin lama waktu inkubasi maka semakin rendah aktivitas mikroorganisme dalam proses biodegradasi.

Poliuretan AL memiliki degradabilitas paling tinggi pada hari ke-5 biodegradasi, selanjutnya degradabilitasnya menurun. Pada hari ke-10 dan 15 degradabilitasnya nol. Hal ini berarti tidak terjadi aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan. Pada hari ke-20 degradabilitasnya kembali naik, meskipun tidak sama seperti hari ke-5. Pada hari ke-25 dan ke-30 degradabilitasnya nol. Hal ini dikarenakan mikroorganisme tidak beraktivitas.

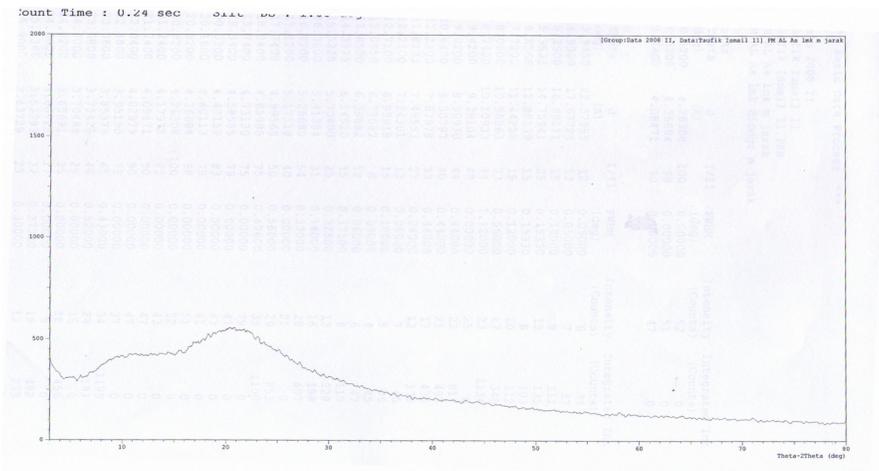
Poliuretan PU ALO memiliki biodegradabilitas paling tinggi pada hari ke-10 biodegradasi, selanjutnya degradabilitas menurun sampai hari ke-30. Hal ini dikarenakan mikroba membutuhkan waktu untuk memproduksi enzim yang digunakan untuk menyerang substrat yang ada dalam poliuretan. Pada hari ke-25 dan ke-30 degradabilitasnya nol. Hal ini berarti tidak terjadi aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi poliuretan.

4. Penentuan Derajat Kristalinitas Poliuretan Sesudah Biodegradasi dengan XRD

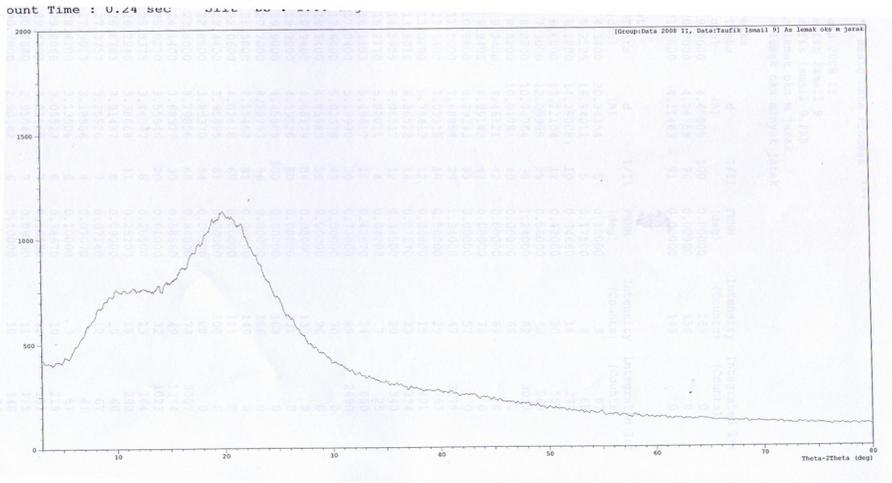
Difraktogram XRD poliuretan hasil sintesis dari AL-PEG400-MDI sebelum dan sesudah dibiodegradasi dapat dilihat pada Gambar 7.16. dan 7.17., sedangkan untuk poliuretan hasil sintesis dari ALO-PEG400-MDI dapat dilihat pada Gambar 7.18. dan 7.19. Berdasarkan difraktogram XRD dapat dihitung derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi seperti terlihat pada Tabel 7.12. dan 7.13.



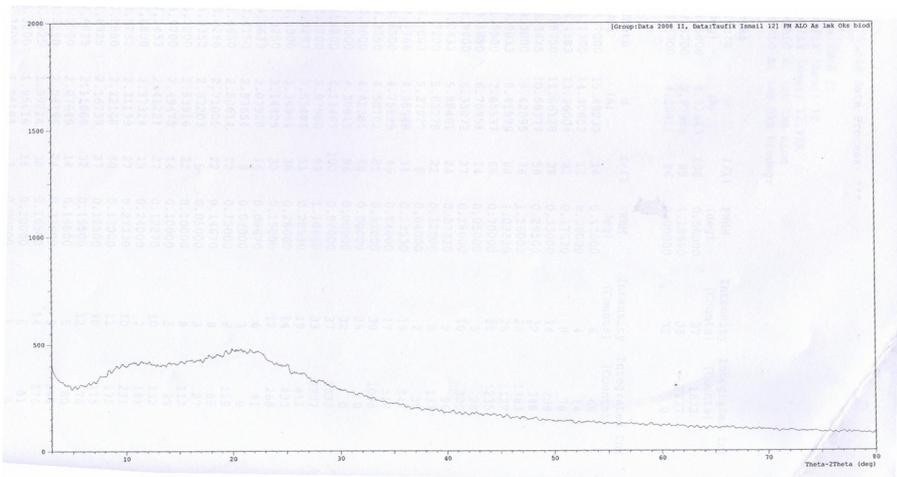
Gambar 7.16. Difraktogram XRD Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak, PEG400, dan MDI Sebelum Dibiodegradasi



Gambar VII.17. Difraktogram XRD Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak, PEG400, dan MDI Sesudah Dibiodegradasi



Gambar 7.18. Difraktogram XRD Poliuretan dari Asam Lemak Oksidasi, PEG400, dan MDI Sebelum Dibiodegradasi



Gambar 7.19. Difraktogram XRD Poliuretan dari Asam Lemak Oksidasi, PEG400, dan MDI Sesudah Dibiodegradasi

Tabel 7.12. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Minyak Jarak

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata
		I	II	III	
1	PU AL	34,259	34,259	34,259	34,259
2	PU ALO	31,746	31,746	31,746	31,746

Tabel 7.13. Derajat Kristalinitas Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Minyak Jarak Setelah Biodegradasi

No	Poliuretan	Derajat Kristalinitas (%)			Rata-rata
		I	II	III	
1	PU AL	30	30	30	30
2	PU ALO	19,354	19,354	19,354	19,354

Berdasarkan difraktogram XRD poliuretan dari asam lemak oksidasi dan poliuretan dari asam lemak tanpa oksidasi sesudah dibiodegradasi dapat diketahui adanya pengaruh biodegradasi terhadap perubahan intensitas daerah kristalin dan amorf poliuretan hasil sintesis. Meskipun semua kurva menunjukkan bentuk yang sama, tetapi kurva kedua jenis poliuretan setelah dibiodegradasi menunjukkan penurunan intensitas pada daerah kristalinitasnya. Hal ini, diketahui setelah dilakukan perhitungan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan sebelum dan sesudah dibiodegradasi, yaitu dengan cara membagi massa daerah kristalin dengan massa daerah seluruhnya (kristalin + amorf) .

Poliuretan asam lemak tanpa oksidasi dan asam lemak oksidasi setelah dibiodegradasi derajat kristalinitas keduanya masing-masing sebesar 30% dan 19,354%. Berdasarkan hal ini dapat dikatakan bahwa proses biodegradasi dapat menurunkan derajat kristalinitas kedua jenis poliuretan, yang berarti di dalam polimer sebenarnya terjadi penurunan pada daerah kristalinitasnya. Dengan demikian selama proses biodegradasi terjadi penyerangan pada daerah kristalin poliuretan oleh mikroorganisme. Hal ini dapat disebabkan keberadaan gugus uretan dan gugus isosianat yang dihidrolisis oleh enzim berada pada daerah kristalin.

Poliuretan asam lemak tanpa oksidasi memiliki nilai derajat kristalinitas lebih tinggi daripada poliuretan asam lemak oksidasi. Hal ini menunjukkan bahwa molekul poliuretan asam lemak tanpa oksidasi memiliki bagian kristalin yang teratur lebih banyak

dibandingkan dengan molekul poliuretan asam lemak oksidasi. Semakin tinggi tingkat keteraturan bagian kristalin poliuretan maka semakin sulit polimer tersebut untuk terbiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada dalam lumpur aktif.

Selama proses biodegradasi, poliuretan asam lemak oksidasi menunjukkan kehilangan massa lebih tinggi dibandingkan poliuretan asam lemak tanpa oksidasi. Hal ini menunjukkan mikroorganisme ternyata lebih menyukai daerah amorf daripada daerah kristalin polimer. Hal ini karena bagian amorf dari molekul polimer merupakan bagian yang kurang teratur, sedangkan bagian kristalin merupakan bagian yang lebih teratur. Dalam proses biodegradasi, mikroorganisme lebih mudah menyerang bagian yang kurang teratur atau bagian amorf daripada bagian kristalin.

Berdasarkan uraian yang telah dipaparkan maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut.

1. Asam lemak minyak jarak hasil oksidasi memiliki bilangan hidroksil sebesar 80,487 mg/g dan serapan -OH lebih besar, sedangkan asam lemak minyak jarak tanpa oksidasi memiliki bilangan hidroksil sebesar 27,547 mg/g dan serapan -OH yang lebih kecil.
2. Poliuretan dari asam lemak minyak jarak tanpa oksidasi-PEG-MDI memiliki derajat pengembangan sebesar 3,33% dan derajat kristalinitas sebesar 30%, sedangkan asam lemak minyak jarak hasil oksidasi-PEG-MDI memiliki derajat pengembangan sebesar 55,56% dan derajat kristalinitas sebesar 19,35%.
3. Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak jarak teroksidasi lebih mudah terbiodegradasi daripada poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak jarak tanpa oksidasi.
4. Poliuretan dari asam lemak minyak jarak- PEG 400-MDI memiliki laju biodegradasi paling besar pada hari ke-5 biodegradasi, sedangkan poliuretan dari asam lemak minyak jarak teroksidasi-PEG 400-MDI memiliki laju biodegradasi paling tinggi pada hari ke-10.

BAB VIII

POLIURETAN HASIL SINTESIS DARI ASAM LEMAK MINYAK JARAK TERHIDROKSILASI

Tujuan Instruksional

1. Mahasiswa dapat menjelaskan proses proteksi gugus fungsi hidroksil pada asam lemak minyak jarak.
2. Mahasiswa dapat menjelaskan proses hidrosilasi pada asam lemak minyak jarak.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat fisika-kimia asam lemak minyak jarak sesudah mengalami hidrosilasi.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan gugus fungsi poliuretan dari asam lemak minyak jarak hasil hidrosilasi.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan ikatan silang dan sifat mekanik poliuretan dari asam lemak minyak jarak hasil hidrosilasi.
6. Mahasiswa dapat menjelaskan kestabilan termal poliuretan dari asam lemak minyak jarak hasil oksidasi.

A. Isolasi Asam Lemak dan Proteksi Gugus Fungsi Hidroksil pada Asam Lemak

Asam lemak berasal dari minyak jarak komersil bersifat kental, jernih, dan berwarna kuning pucat. Minyak jarak terdiri dari trigliserida campuran yang merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Asam lemak dapat dipisahkan dari minyak atau gliserol dengan cara hidrolisis basa dengan pelarut kloroform. Perbedaan kelarutan antara asam lemak dan trigliserida dalam pelarut kloroform digunakan sebagai dasar pemisahan asam lemak bebas dari minyak. Selama pemisahan, akan dihasilkan ester gliserol dan garam-garam alkali dari asam-asam lemak tersebut (sabun) dan dapat dipisahkan lebih lanjut dengan ekstraksi.

Ekstraksi merupakan proses pemisahan dimana suatu zat terbagi dalam dua pelarut yang tidak bercampur. Pelarut pertama adalah air sedangkan pelarut kedua adalah pelarut organik yang tidak bercampur dengan air. Dengan demikian, ion anorganik atau senyawa organik polar sebagian besar akan terdapat dalam fasa air, sedangkan senyawa organik nonpolar sebagian besar akan terdapat dalam fasa organik. Hal ini yang dikatakan *like dissolve like* yang berarti senyawa polar akan mudah larut dalam pelarut polar, dan senyawa nonpolar akan larut dalam pelarut nonpolar.

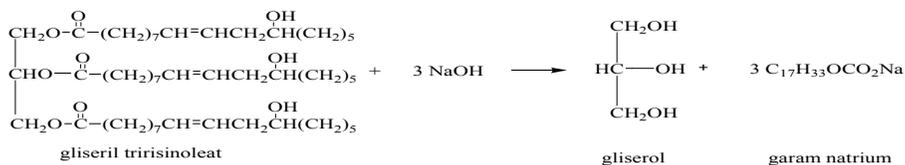
Di antara berbagai jenis metode pemisahan, ekstraksi pelarut atau disebut juga ekstraksi air merupakan metode pemisahan yang paling baik dan populer. Alasan utamanya adalah bahwa pemisahan ini dapat dilakukan baik dalam tingkat makro ataupun mikro. Cara ekstraksi asam lemak dengan pelarut organik juga memiliki spesifitas atau kekhasan yang tinggi. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling bercampur seperti kloroform dengan air.

Untuk mendapatkan asam lemak dari ester gliserol dalam minyak jarak harus melalui dua tahap reaksi, yaitu reaksi hidrolisis dengan basa (reaksi penyabunan) dan reaksi pengasaman. Pada tahap pertama yaitu reaksi penyabunan, minyak jarak direaksikan dengan larutan NaOH 10% dan ditambah sedikit akuades untuk pengeceran kemudian diaduk. Selanjutnya campuran diekstraksi dengan kloroform menggunakan corong pisah dengan volume kloroform 1:2 terhadap volume awal minyak sehingga terbentuk dua lapisan yang terpisah. Lapisan atas merupakan fasa air berwarna kuning muda dengan busa yang mengandung garam natrium, sedangkan lapisan bawah merupakan fasa organik berwarna putih kekuningan sedikit keruh yang mengandung gliserol. Setelah beberapa jam, kedua fasa tersebut dipisahkan untuk memperoleh fasa air. Terpisahnya kedua lapisan ini bisa dilihat pada Gambar 8.1.

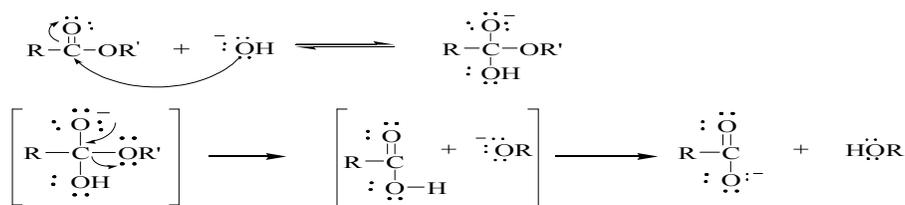


Gambar 8.1. Ekstraksi Penyabunan dengan Kloroform

Reaksi penyabunan gliseril trisinoleat secara umum dan mekanismenya masing-masing dapat dilihat pada Gambar 8.2. dan 8.3.

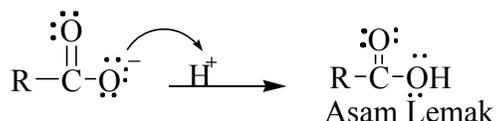


Gambar 8.2. Reaksi Penyabunan Gliseril Tririsinoleat



Gambar 8.3. Mekanisme Reaksi Penyabunan Secara Umum

Pada tahap kedua, yaitu reaksi pengasaman, ke dalam fasa air yang mengandung garam natrium ditambahkan larutan asam sulfat pekat untuk menetralkan garam natrium tersebut sehingga terbentuk asam lemak. Asam lemak yang terbentuk dapat mudah diekstraksi kembali dengan kloroform. Reaksi pengasaman dapat dilihat pada Gambar 8.4.



Gambar 8.4. Reaksi Pengasaman

Selanjutnya campuran diaduk dan diekstraksi dengan kloroform sehingga terbentuk dua lapisan yang terpisah. Lapisan atas merupakan fasa air yang berwarna kuning muda jernih sedangkan lapisan bawah merupakan fasa organik berwarna kuning kecoklatan jernih yang mengandung asam lemak. Setelah beberapa jam, kedua lapisan dipisahkan untuk mendapatkan fasa organik. Terpisahya kedua lapisan dapat dilihat pada Gambar 8.5.



Gambar 8.5. Ekstraksi Pengasaman dengan Kloroform

Setelah didapatkan fasa organik, maka ke dalam fasa organik ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk menghilangkan air yang tersisa kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh diuapkan dengan alat *rotary evaporator*. Asam lemak yang dihasilkan berwarna kuning kecoklatan berbentuk cairan lebih pekat jika dibandingkan dengan minyak jarak. Asam lemak hasil isolasi tersebut memiliki rendemen sebesar 21%.

Proses proteksi gugus fungsi hidroksil yang ada pada asam lemak, asam lemak direaksikan dengan reagen asetilasi (terdiri dari 127 mL asam asetat anhidrida dan 1000 mL piridin) sesuai ASTM dan diaduk selama 3 jam pada temperatur 98°C . Kemudian campuran didinginkan pada temperatur kamar, diekstraksi dengan pelarut kloroform dan ditambah akuades secukupnya. Fungsi penambahan akuades adalah untuk mencuci sisa asam yang terbentuk dimana asam tersebut akan larut dalam fasa air sedangkan asam lemak yang telah terproteksi larut dalam fasa organik.

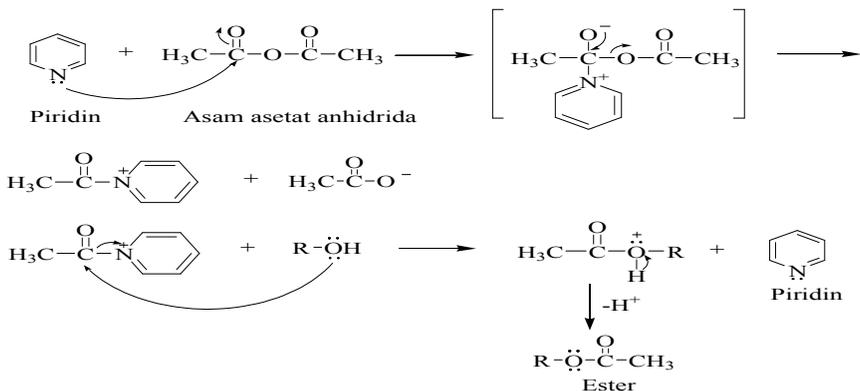
Setelah diekstraksi dengan kloroform dan air akan terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah merupakan fasa organik berwarna coklat muda sedangkan lapisan atas merupakan fasa air yang mengandung asam asetat tak berwarna. Agar proses proteksi berlangsung sempurna, maka proses ekstraksi diulang sebanyak tiga kali dengan penambahan kloroform di awal ekstraksi saja sedangkan penambahan akuades dilakukan pada tiap ekstraksi agar asam yang terbentuk dapat larut semua dalam fasa air. Untuk mendapatkan asam lemak yang telah terproteksi, maka fasa organik dipisahkan dari fasa air. Selanjutnya, ke dalam fasa organik ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk menghilangkan air yang tersisa, disaring, dan filtrat yang diperoleh diuapkan dengan alat

rotary evaporator. Setelah diuapkan, hasil yang diperoleh disokletasi untuk menghilangkan sisa piridin yang berlebih.

Asam lemak hasil proteksi berwarna kuning kecoklatan lebih pekat dari warna asam lemak awal dan lebih encer. Asam lemak hasil proteksi memiliki rendemen sebesar 83,2%. Gugus pelindung diperlukan jika dalam senyawa terdapat lebih dari satu gugus fungsional yang mempunyai reaktivitas sama atau sedikit berbeda terhadap suatu pereaksi, tetapi yang dikehendaki salah satu gugus fungsional saja yang bereaksi dengan suatu pereaksi tertentu. Untuk mempertahankan gugus fungsional yang lain maka dilakukan langkah perlindungan (proteksi) terhadap gugus fungsi tersebut. Adanya gugus -OH pada struktur asam lemak dapat mengganggu jalannya proses hidroksilasi.

Keberadaan gugus -OH dalam struktur asam lemak ditunjukkan oleh adanya serapan OH pada spektrum FTIR asam lemak di daerah $3381,0\text{ cm}^{-1}$. Hal ini diperkuat dengan adanya nilai bilangan hidroksil asam lemak sebesar 27,522 mg/g. Dengan demikian asam lemak hasil isolasi dari minyak jarak mengandung gugus -OH reaktif yang dapat bereaksi dengan gugus lain.

Proses proteksi terhadap gugus -OH dilakukan dengan cara mengubah gugus -OH menjadi ester melalui reaksi asetilasi di mana gugus asetil dimasukkan atau disubstitusi ke gugus -OH dan membentuk ester. Alasan dipilihnya proses proteksi secara asetilasi ini adalah karena gugus pelindung yang terbentuk dalam hal ini gugus asetil mudah dilepaskan kembali. Mekanisme reaksi proteksi gugus -OH dalam asam lemak menjadi ester dapat dilihat pada Gambar 8.6.,



Gambar 8.6. Mekanisme Reaksi Esterifikasi antara Alkohol dan Asam Asetat Anhidrida dengan Piridin sebagai Katalis

Keberhasilan proses proteksi dapat dilihat pada spektrum FTIR asam lemak terproteksi. Pada spektrum tersebut tidak terlihat adanya serapan gugus -OH melainkan muncul serapan dengan intensitas kuat di daerah $1735,78\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan serapan gugus karbonil ester. Hal ini juga diperkuat dengan munculnya serapan ester di daerah $1243,30\text{ cm}^{-1}$.

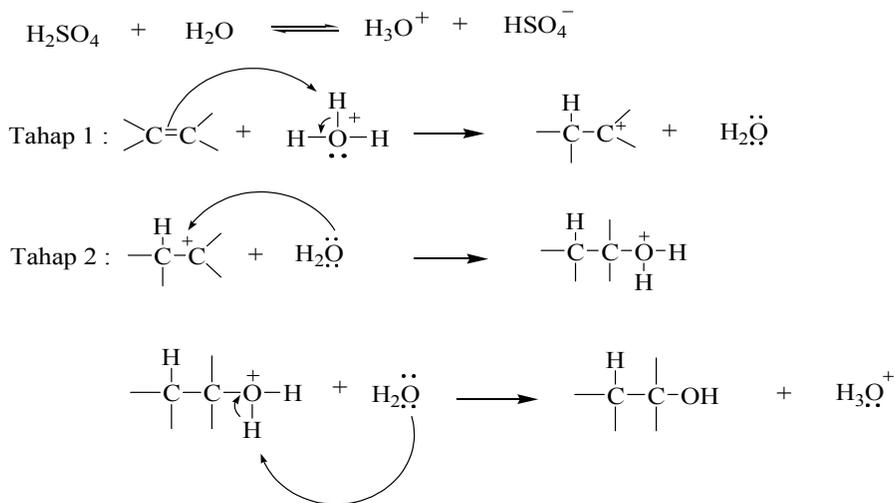
B. Hidroksilasi Asam Lemak

Pada proses hidrasi, asam lemak terproteksi direaksikan dengan H_2SO_4 15%, diaduk dan didiamkan selama 24 jam kemudian ditambahkan larutan NaOH 10% untuk mendepteksi gugus fungsi hidroksil. Asam lemak terhidrasi berwarna kuning kecoklatan dan pada temperatur kamar sedikit memadat seperti agar agar. Asam lemak terhidrasi memiliki rendemen sebesar 79,25%.

Pada proses oksidasi, asam lemak terproteksi direaksikan dengan KMnO_4 15% dalam suasana basa, diaduk dan didiamkan selama 24 jam kemudian disaring. Ke dalam hasil penyaringan ditambahkan NaOH 10% untuk mendepteksi gugus fungsi hidroksil. Asam lemak teroksidasi berwarna kuning kecoklatan namun warnanya sedikit lebih pekat jika dibandingkan dengan asam lemak terhidrasi. Asam lemak teroksidasi pada temperatur kamar sedikit memadat seperti agar agar dan memiliki rendemen sebesar 37,71%.

Hidroksilasi bertujuan untuk menambah gugus -OH ke dalam molekul dengan cara memecah ikatan rangkap yang ada dalam molekul. Pada penelitian ini proses hidroksilasi dilakukan dengan cara hidrasi dan oksidasi.

Hidrasi merupakan suatu reaksi adisi terhadap ikatan rangkap dengan menggunakan air dan suatu katalis asam kuat. Pada proses hidrasi akan dihasilkan 1 buah gugus -OH untuk setiap ikatan rangkap. Mekanisme proses hidrasi terhadap ikatan rangkap dapat dilihat pada Gambar 8.7.



Gambar 8.7. Mekanisme Hidrasi terhadap Alkena

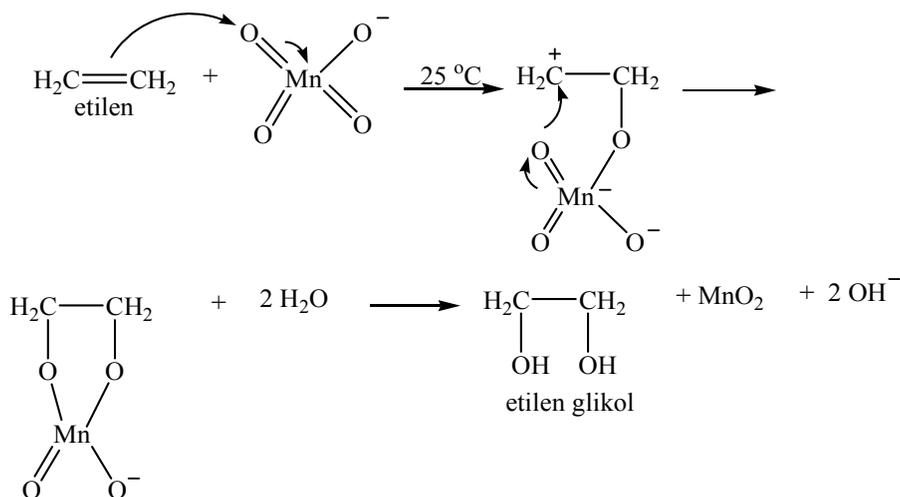
Pada tahap pertama, ion H_3O^+ dari H_2SO_4 akan mengadisi ikatan rangkap sehingga terbentuk karbokation. Tahap kedua, nukleofil berupa molekul air akan menyerang karbokation yang terbentuk pada tahap 1 dan dihasilkan kembali ion hidronium, H_3O^+ . Pada proses hidrasi digunakan asam kuat berupa asam sulfat sebagai katalis, karena HSO_4^- yang terbentuk merupakan suatu nukleofil lemah sehingga tidak mengganggu jalannya reaksi.

Proses hidrasi dilakukan dengan cara mereaksikan asam lemak terproteksi dengan larutan H_2SO_4 15% pada temperatur 25°C , diaduk selama 90 menit, dидiamkan selama 24 jam dan selanjutnya dideproteksi. Keberhasilan proses hidrasi dapat diketahui dari meningkatnya bilangan hidroksil asam lemak dari 27,547 mg/g menjadi 51,466 mg/g setelah dihidrasi, dan meningkatnya titik didih asam lemak dari 107°C menjadi 115°C setelah dihidrasi. Selain itu, hal ini didukung oleh data FTIR di mana intensitas serapan OH meningkat bila dibandingkan dengan serapan OH pada spektrum FTIR asam lemak tanpa perlakuan.

Proses oksidasi bertujuan untuk menambahkan 2 gugus $-\text{OH}$ ke dalam 1 ikatan rangkap yang ada pada struktur asam lemak sehingga asam lemak akan mengalami peningkatan jumlah gugus hidroksil. Oksidasi dilakukan dengan mereaksikan asam lemak terproteksi dengan larutan KMnO_4 15% dalam suasana basa pada temperatur 25°C , diaduk selama 90 menit dan dидiamkan selama 24

jam. Selanjutnya, disaring dengan menggunakan kaca masir untuk memisahkan endapan MnO_2 yang terbentuk, kemudian dideproteksi.

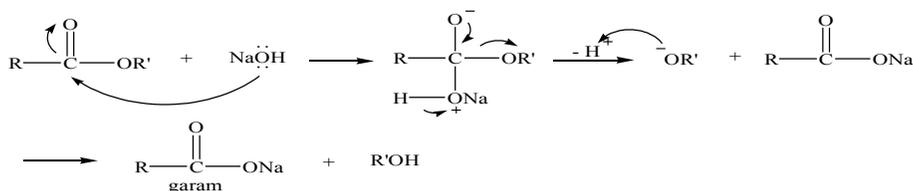
Mekanisme reaksi oksidasi suatu ikatan rangkap dapat dilihat pada Gambar 8.8.



Gambar 8.8. Mekanisme Reaksi Oksidasi Etilena

Keberhasilan dari proses oksidasi dapat diketahui dari meningkatnya bilangan hidroksil asam lemak teroksidasi dari 27,547 mg/g menjadi 80,487 mg/g setelah dioksidasi, dan meningkatnya titik didih asam lemak dari 107°C menjadi 128°C setelah dioksidasi. Hal ini juga diperkuat oleh spektrum FTIR asam lemak teroksidasi dengan intensitas serapan OH meningkat.

Deproteksi bertujuan untuk mengembalikan gugus fungsi yang telah diproteksi ke gugus fungsi aslinya. Pereaksi yang digunakan pada proses deproteksi harus bergantung pada produk proteksi yang dihasilkan sehingga dapat bereaksi dan gugus fungsi asli dapat diperoleh kembali. Gugus fungsi hidroksil yang diproteksi secara asetilasi dapat diperoleh kembali dengan cara hidrolisis menggunakan basa. Reaksinya secara umum dapat dilihat pada Gambar 8.9.



Gambar 8.9. Deproteksi Gugus -OH

Deproteksi gugus -OH dilakukan dengan cara mereaksikan larutan NaOH 10% dengan asam lemak terhidroksilasi, diaduk pada temperatur kamar, dan diekstraksi dengan pelarut kloroform. Ekstraksi asam lemak terhidrasi dengan kloroform membentuk dua lapisan yang terpisah. Lapisan bawah berupa fasa organik berwarna putih kekuningan dan lapisan atas berupa fasa air berwarna putih susu, sedangkan ekstraksi asam lemak teroksidasi dengan kloroform juga menghasilkan dua lapisan terpisah dimana lapisan bawah berupa fasa organik berwarna coklat kehitaman dan lapisan atas berupa fasa air berwarna coklat jernih.

Setelah beberapa jam, kedua lapisan dipisahkan untuk mendapatkan fasa organik. Setelah didapatkan fasa organik, maka ke dalam fasa organik ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk menghilangkan air yang tersisa kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh diuapkan dengan alat *rotary evaporator*.

Produk deproteksi asam lemak terhidrasi berwarna kuning kecoklatan dan pada temperatur kamar sedikit memadat seperti agar agar, sedangkan produk deproteksi asam lemak teroksidasi berwarna kuning kecoklatan namun warnanya sedikit lebih pekat jika dibandingkan dengan asam lemak terhidrasi. Asam lemak teroksidasi ini pada temperatur kamar sedikit memadat seperti agar-agar.

C. Karakterisasi Asam Lemak, Asam Lemak Terhidrasi, dan Asam Lemak Teroksidasi

1. Penentuan Sifat Fisika dan Kimia Asam Lemak, Asam Lemak Terhidrasi, dan Asam Lemak Teroksidasi

Hasil penentuan bilangan hidroksil, indeks bias, titik leleh, dan titik didih masing-masing dapat dilihat pada Tabel 8.1., 8.2., dan 8.3.

Tabel 8.1. Bilangan Hidroksil Asam Lemak, Asam Lemak Hidrasi, dan Asam Lemak Oksidasi

Asam Lemak	Bilangan Hidroksil (mg/g)
Tanpa Perlakuan	27,547
Terhidrasi	51,466
Teroksidasi	80,487

Bilangan hidroksil adalah jumlah asam asetat anhidrida yang dipergunakan untuk mengesterkan 1 gram minyak atau lemak yang ekuivalen dengan selisih volume KOH yang digunakan untuk menitrasi blangko dan sampel. Penentuan bilangan hidroksil pada penelitian ini dilakukan berdasarkan ASTM D 2849.

Nilai bilangan hidroksil asam lemak tanpa perlakuan, asam lemak terhidrasi, dan asam lemak teroksidasi berturut-turut adalah 27,547 mg/g, 51,466 mg/g, dan 80,487 mg/g. Dengan demikian, asam lemak tanpa perlakuan memiliki nilai bilangan hidroksil terkecil, kemudian diikuti oleh asam lemak terhidrasi, sedangkan asam lemak teroksidasi memiliki bilangan hidroksil paling besar. Hal ini dikarenakan pada asam lemak terhidrasi dan teroksidasi terdapat gugus -OH lebih banyak daripada asam lemak tanpa perlakuan. Asam lemak teroksidasi memiliki bilangan hidroksil lebih besar dari asam lemak terhidrasi karena pada saat proses oksidasi dihasilkan 2 buah gugus -OH untuk setiap ikatan rangkap, sedangkan pada asam lemak terhidrasi hanya dihasilkan 1 buah gugus -OH untuk setiap ikatan rangkap.

Meningkatnya bilangan hidroksil juga mengindikasikan bahwa proses hidroksilasi telah berhasil. Hal ini diperkuat oleh data spektrum FTIR. Bila dibandingkan antara spektrum FTIR asam lemak tanpa perlakuan (Gambar 8.10.), asam lemak terhidrasi (Gambar 8.11.), dan asam lemak teroksidasi (Gambar 8.12.), terlihat bahwa intensitas serapan OH meningkat menjadi lebih lebar dan kuat.

Tabel 8.2. Indeks Bias Asam Lemak, Asam Lemak Hidrasi, dan Asam Lemak Oksidasi

Asam Lemak	Indeks Bias
Tanpa Perlakuan	1,4656
Terhidrasi	1,4500
Teroksidasi	1,4540

Indeks bias merupakan tetapan fisik yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa cairan dan dapat juga digunakan untuk menentukan kemurnian dari senyawa tersebut. Pengukuran indeks bias dilakukan dengan menggunakan alat refraktometer Abbe. Keuntungan dari alat ini adalah senyawa yang digunakan hanya beberapa tetes dan indeks bias dapat dibaca secara langsung dengan ketelitian cukup tinggi.

Nilai indeks bias dari asam lemak, asam lemak terhidrasi, dan asam lemak teroksidasi berturut-turut adalah 1,4656, 1,4500, 1,4540. Dengan demikian, asam lemak tanpa perlakuan memiliki indeks bias paling besar. Hal ini dikarenakan pada asam lemak tanpa perlakuan terdapat sejumlah ikatan rangkap di mana indeks bias asam lemak akan meningkat dengan terdapatnya sejumlah ikatan rangkap. Asam lemak teroksidasi memiliki indeks bias lebih besar daripada asam lemak terhidrasi karena pada proses oksidasi dihasilkan gugus -OH lebih banyak daripada proses hidrasi di mana selain dengan naiknya derajat ketidakjenuhan, indeks bias asam lemak juga akan bertambah dengan meningkatnya berat molekul.

Tabel 8.3. Titik Leleh dan Titik Didih Asam Lemak, Asam Lemak Hidrasi, dan Asam Lemak Oksidasi

Asam Lemak	Titik Leleh (°C)	Titik Didih (°C)
Tanpa Perlakuan	-4-2	107
Terhidrasi	7-15	115
Teroksidasi	4-15	128

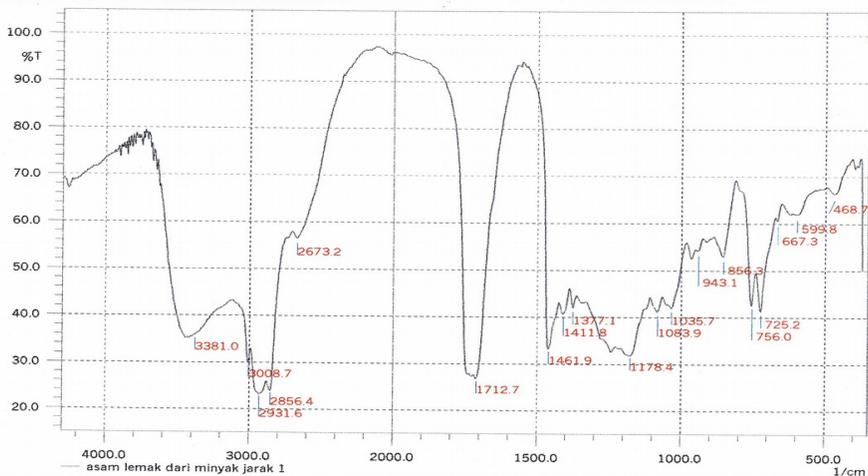
Berdasarkan Tabel 8.3. dapat dilihat bahwa asam lemak tanpa perlakuan memiliki titik leleh paling rendah dibandingkan dengan asam lemak terhidroksilasi karena pada struktur asam lemak masih memiliki ikatan rangkap sedangkan pada asam lemak terhidroksilasi, ikatan rangkap yang ada telah dihidroksilasi membentuk gugus -OH. Hal ini membuktikan bahwa asam lemak tak jenuh memiliki titik leleh lebih rendah daripada asam lemak jenuh, selain itu titik leleh asam lemak akan semakin rendah dengan bertambahnya ikatan rangkap.

Pada Tabel 8.3. juga dapat dilihat titik didih dari asam lemak, asam lemak terhidrasi, dan asam lemak teroksidasi masing-masing adalah 107°C, 115°C, dan 128°C. Asam lemak tanpa perlakuan memiliki titik didih paling rendah kemudian diikuti oleh asam lemak terhidrasi dan asam lemak teroksidasi. Asam lemak teroksidasi memiliki titik didih paling tinggi karena ikatan rangkap yang ada pada asam lemak tanpa perlakuan telah diubah menjadi 2 gugus -

OH untuk setiap ikatan rangkap, sedangkan pada asam lemak terhidrasi ikatan rangkapnya diubah menjadi 1 gugus -OH sehingga massa molekul relatif asam lemak teroksidasi lebih besar daripada asam lemak terhidrasi dan asam lemak tanpa perlakuan. Hal tersebut menunjukkan bahwa titik didih meningkat dengan meningkatnya massa molekul relatif suatu senyawa. Selain itu, dengan bertambahnya 2 gugus OH pada asam lemak teroksidasi maka semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk sehingga titik didihnya semakin tinggi.

2. Spektrum FTIR

Spektrum FTIR asam lemak tanpa perlakuan dapat dilihat pada Gambar 8.10.



Gambar 8.10. Spektrum FTIR Asam Lemak Minyak Jarak

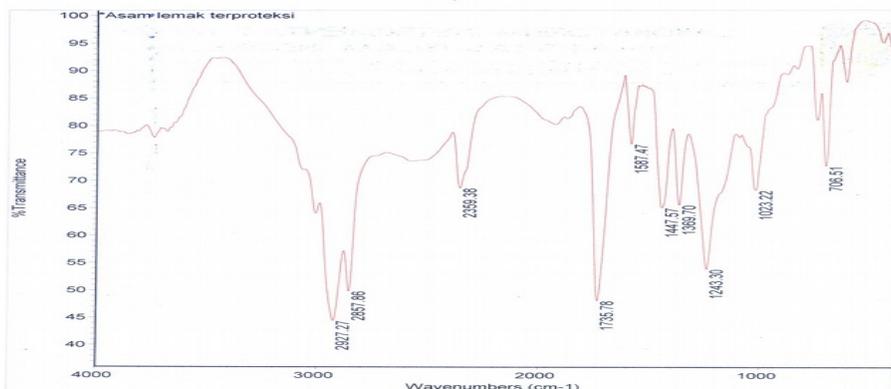
Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR asam lemak tanpa perlakuan dapat dilihat pada Tabel 8.4.

Tabel 8.4. Interpretasi Spektrum FTIR Asam Lemak Minyak Jarak

Bilangan Gelombang (cm⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi	Intensitas Serapan
1712,7	C=O	Kuat
3381,0	-OH	Medium, lebar
1377,1 dan 1178,4	C-O alkohol	Lemah
3008,7	Rentangan =CH- alifatis	Lemah
2931,6 dan 2856,4	CH alkana	Kuat, lebar
1461,9	CH alkil	Medium
856,3	Bengkokan keluar bidang =CH-	Lemah

Spektrum FTIR asam lemak menunjukkan adanya serapan gugus C=O pada daerah 1712,7 cm⁻¹ dengan intensitas kuat. Serapan pada daerah ini bukan merupakan puncak tunggal melainkan mempunyai dua puncak yang merupakan ciri khas serapan untuk asam lemak. Serapan C=O pada daerah 1712,7 cm⁻¹ ini karakteristik untuk asam karboksilat. Serapan terhadap gugus -OH terjadi pada daerah 3381,0 cm⁻¹. Hal ini diperkuat dengan adanya serapan gugus C-O alkohol di daerah 1178,4 cm⁻¹. Adanya ikatan rangkap ditunjukkan dengan munculnya serapan dari rentangan =C-H alifatis di daerah 3008,7 cm⁻¹. Pembuktian selanjutnya yaitu serapan di daerah 856,3 cm⁻¹ dan 756,0 cm⁻¹ yang merupakan bengkokan ke luar bidang =C-H. Serapan CH alkana muncul di daerah 2931,6 cm⁻¹ dan 2856,4 cm⁻¹. Serapan ini diperkuat dengan munculnya serapan di daerah 1461,9 cm⁻¹ dan 1377,1 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus metilen (CH₂) dan gugus metil (CH₃).

Spektrum FTIR asam lemak terpoteksi dapat dilihat pada Gambar 8.11. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR asam lemak terpoteksi dapat dilihat pada Tabel 8.5.



Gambar 8.11. Spektrum FTIR Asam Lemak Terproteksi

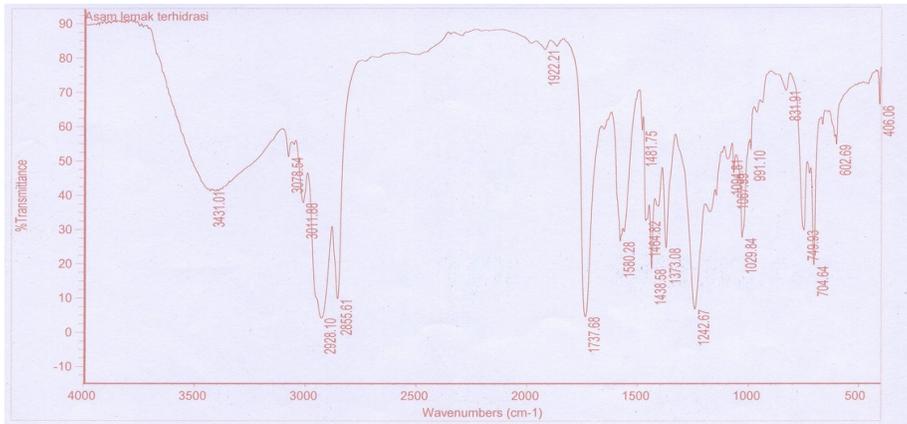
Tabel 8.5. Interpretasi Gugus Fungsi Spektrum FTIR Asam Lemak Terproteksi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi	Intensitas Serapan
1735,78	C=O	Kuat, sempit
1243,30	Ester	Kuat, sempit
2927,86 dan 2857,86	CH alkana	Kuat
1447,57 dan 1369,70	CH alkil	Medium

Spektrum FTIR asam lemak terproteksi pada Gambar 8.11. menunjukkan adanya serapan gugus C=O pada daerah 1735,78 cm⁻¹ dengan intensitas kuat. Serapan C=O pada daerah ini karakteristik untuk ester. Hal ini diperkuat dengan adanya serapan untuk ester di daerah 1243,30 cm⁻¹ dengan intensitas kuat. Serapan CH alkana muncul di daerah 2927,27 cm⁻¹ dan 2857, 86 cm⁻¹. Hal ini dibuktikan dengan adanya serapan pada 1447,57 cm⁻¹ dan 1369,70 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus metilen (CH₂) dan gugus metil (CH₃).

Pada spektrum FTIR asam lemak terproteksi tidak terlihat lagi adanya serapan gugus -OH seperti pada Gambar 8.10. melainkan munculnya serapan ester yang merupakan produk asetilasi. Hal ini menunjukkan bahwa proses proteksi telah berhasil dilakukan.

Spektrum FTIR asam lemak terhidrasi dapat dilihat pada Gambar 8.12. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR asam lemak terhidrasi dapat dilihat pada Tabel 8.6.



Gambar 8.12. Spektrum FTIR Asam Lemak Terhidrasi

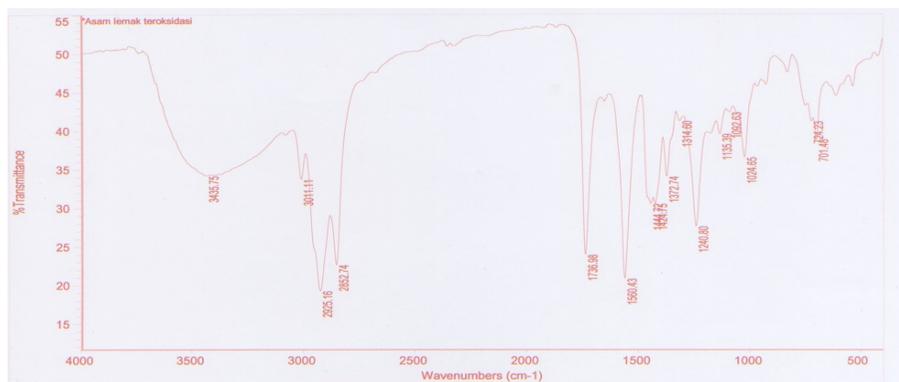
Tabel 8.6. Interpretasi Spektrum FTIR Asam Lemak Terhidrasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi	Intensitas Serapan
1737,68	C=O	Kuat, sempit
3431,01	OH	Kuat, lebar
1242,67	C-O alkohol	Kuat
3011,88	Rentangan =CH-	Lemah
2928,10 dan 2855,61	CH alkana	Kuat
1464,82 dan 1373,08	CH alkil	Medium

Spektrum FTIR asam lemak terhidrasi menunjukkan adanya serapan gugus C=O pada daerah 1737,68 cm⁻¹ dengan intensitas kuat. Serapan CH alkana terjadi di daerah 2928,10 cm⁻¹ dan 2855,61 cm⁻¹. Hal ini diperkuat oleh munculnya pita-pita yang agak kompleks dekat 1450 cm⁻¹. Banyaknya serapan di daerah 1481,75 cm⁻¹ hingga 1438,58 cm⁻¹ menunjukkan adanya lebih dari satu gugus metilen (CH₂) dan pita di daerah 1373,08 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus metil (CH₃). Serapan terhadap gugus -OH terjadi pada daerah 3431,01 cm⁻¹ dengan intensitas lebih kuat dan lebih lebar. Adanya serapan OH diperkuat dengan terjadinya serapan di daerah 1242,67 cm⁻¹ yang menunjukkan serapan untuk C-O alkohol. Pada daerah 3011,88 cm⁻¹ masih terdapat serapan dari rentangan =CH- alifatis walaupun intensitasnya lemah.

Dengan demikian, munculnya serapan OH dan terjadinya peningkatan intensitas menunjukkan bahwa proses hidrasi telah berhasil dilakukan. Selain itu meningkatnya bilangan hidrosil asam lemak dari 27,547 mg/g (asam lemak tanpa perlakuan) menjadi 51,466 mg/g (asam lemak terhidrasi) dan meningkatnya titik didih menunjukkan bahwa jumlah gugus -OH dalam struktur asam lemak telah bertambah.

Spektrum FTIR asam lemak teroksidasi dapat dilihat pada Gambar 8.13. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR asam lemak teroksidasi dapat dilihat pada Tabel 8.7.



Gambar 8.13. Spektrum FTIR Asam Lemak Teroksidasi

Tabel 8.7. Interpretasi Spektrum FTIR Asam Lemak Teroksidasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Gugus Fungsi	Intensitas Serapan
1736,98	C=O	Kuat, sempit
3435,75	OH	Kuat, lebar
1240,80	C-O alkohol	Medium
3011,11	Rentangan =CH-	Lemah
2925,16 dan 2852,74	CH alkana	Kuat
1424,75 dan 1372,74	CH alkil	Medium

Spektrum FTIR asam lemak teroksidasi menunjukkan adanya serapan gugus C=O di daerah 1736,98 cm⁻¹ dengan intensitas kuat dan tajam. Serapan CH alkana terjadi di daerah 2925,16 cm⁻¹ dan 2852,74 cm⁻¹. Hal ini diperkuat oleh munculnya dua pita pada

1444,72 cm^{-1} dan 1424,75 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metilen (CH_2) dalam struktur asam lemak teroksidasi dan satu pita di daerah 1372,74 cm^{-1} untuk gugus metil (CH_3). Serapan terhadap gugus $-\text{OH}$ terjadi pada daerah 3431,01 cm^{-1} dengan intensitas lebih kuat dan lebih lebar. Adanya serapan OH diperkuat dengan terjadinya serapan di daerah 1242,67 cm^{-1} yang menunjukkan serapan untuk C-O alkohol. Pada daerah 3011,88 cm^{-1} masih terdapat serapan dari rentangan $=\text{CH}-$ alifatis walaupun intensitasnya lemah.

Dengan demikian, munculnya serapan OH dan terjadinya peningkatan intensitas menunjukkan bahwa proses oksidasi telah berhasil dilakukan. Selain itu meningkatnya bilangan hidroksil asam lemak dari 27,547 mg/g (asam lemak tanpa perlakuan) menjadi 80,487 mg/g (asam lemak teroksidasi) dan meningkatnya titik didih menunjukkan bahwa jumlah gugus $-\text{OH}$ dalam struktur asam lemak telah bertambah.

D. Sintesis Poliuretan

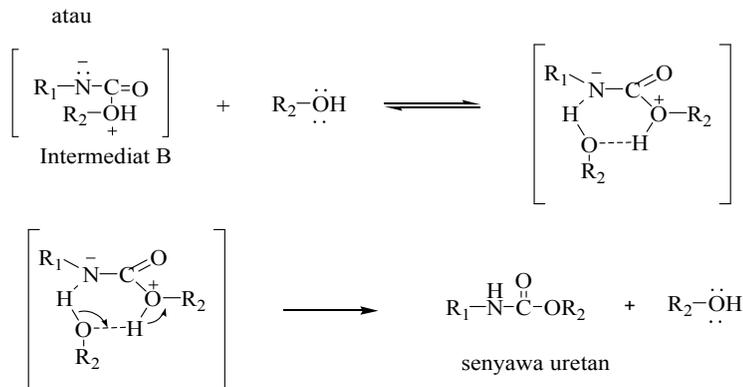
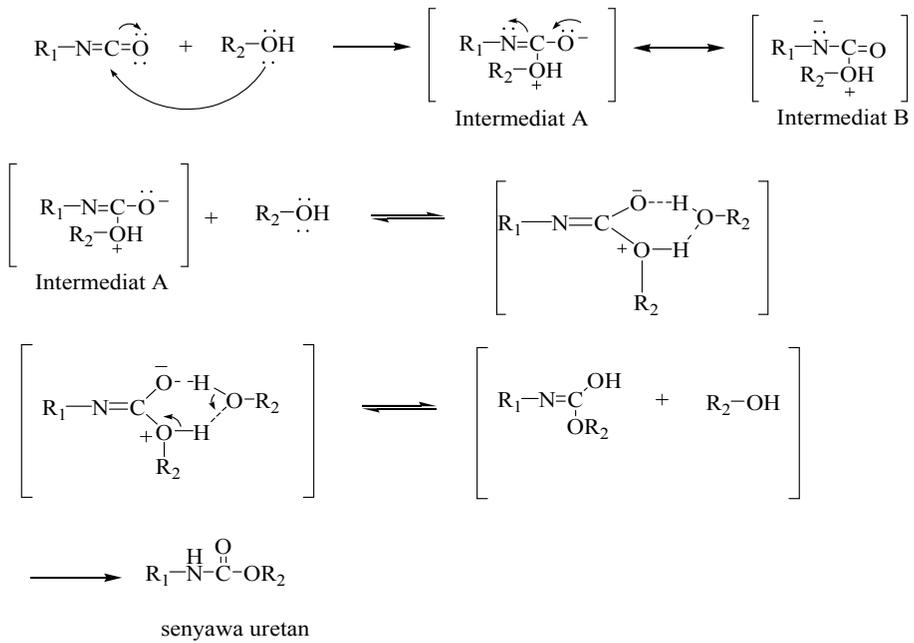
Sintesis poliuretan (PU) dilakukan dengan cara mereaksikan asam lemak tanpa perlakuan dan asam lemak terhidroksilasi dengan MDI pada komposisi 40% asam lemak terhidroksilasi terhadap massa total seluruh reaktan yang digunakan. Sintesis poliuretan dilakukan pada temperatur kamar dengan pengadukan selama 10 detik. Sifat fisik poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 8.8.

Tabel 8.8. Sifat Fisik Poliuretan Hasil Sintesis

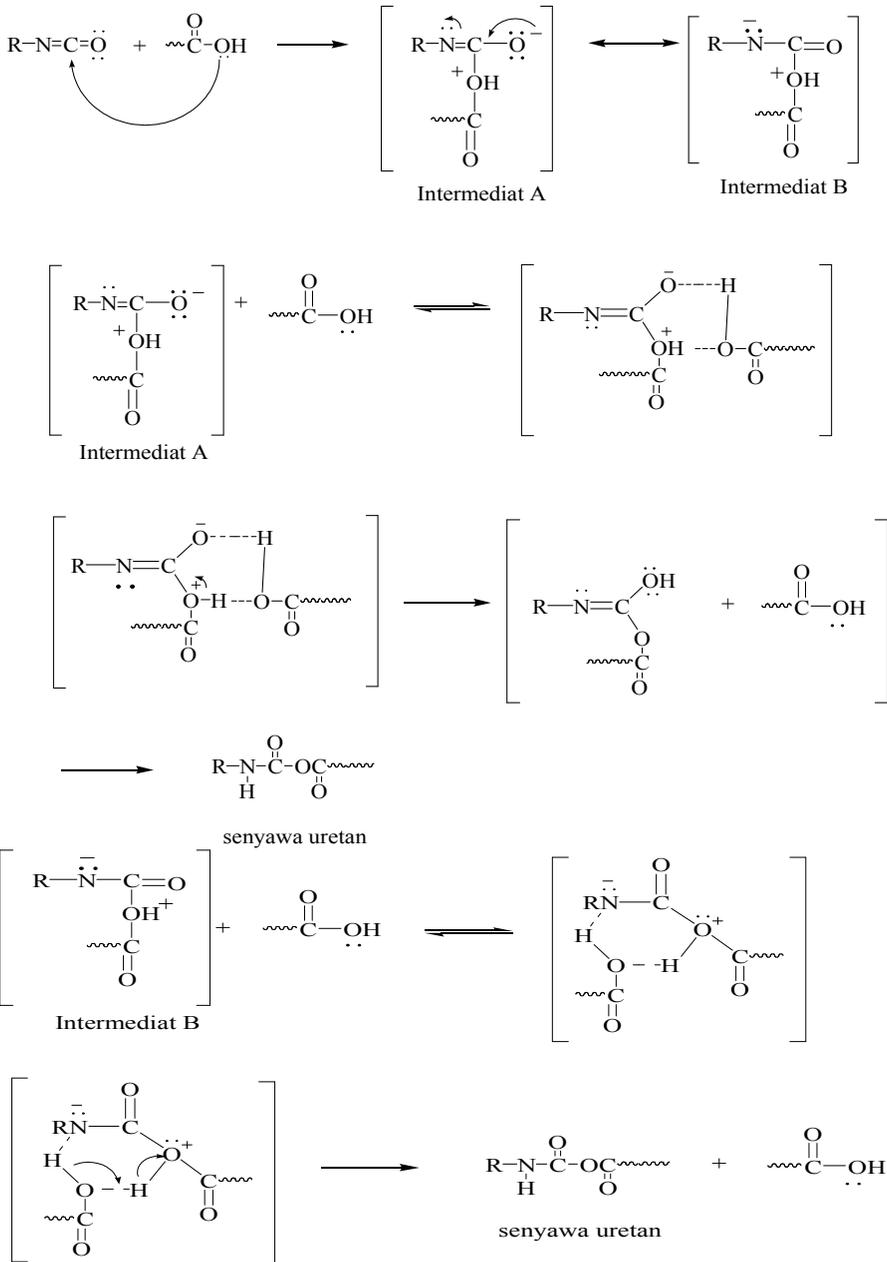
Jenis Poliuretan Hasil Sintesis dari	Sifat Fisik Poliuretan
Asam Lemak Tanpa Perlakuan	Berwarna coklat, berbentuk lapisan sedikit tebal, permukaan atas dan bawah halus, banyak terdapat gelembung atau udara yang terjebak di dalamnya, keras, kaku
Asam Lemak Terhidrasi + MDI	Berwarna jingga muda, berbentuk lapisan tipis, permukaan atas tidak rata dan kasar sedangkan permukaan bawah halus seperti plastik, keras, kaku
Asam Lemak Teroksidasi + MDI	Berwarna coklat muda, berbentuk lapisan sedikit lebih tebal daripada PU dari asam lemak terhidrasi + MDI,

	permukaan atas tidak rata dan kasar sedangkan permukaan bawah halus seperti plastik, keras, kaku
--	--

Bahan dasar yang digunakan untuk sintesis poliuretan adalah asam lemak tanpa perlakuan dan asam lemak terhidroksilasi hasil isolasi dari minyak jarak dan MDI dengan komposisi 40% asam lemak terhidroksilasi terhadap massa total seluruh reaktan yang digunakan. Proses polimerisasi dilakukan pada kondisi optimum yaitu pada temperatur kamar dengan pengadukan selama 10 detik sampai diperoleh prepoliuretan yang homogen. Kondisi ini diperoleh setelah dilakukan optimasi terhadap waktu pengadukan dan temperatur. Prepoliuretan yang diperoleh kemudian dituang ke dalam cawan petri yang telah dilapisi oleh *aluminium foil* untuk memudahkan pelepasan poliuretan dari cawan, ditutup, dan dibiarkan beberapa jam hingga mengeras. Mekanisme reaksi yang terjadi selama polimerisasi ditunjukkan pada Gambar 8.14. dan Gambar 8.15.



Gambar 8.14. Mekanisme Reaksi Pembentukan Senyawa Uretan dari Senyawa Alkohol dan Senyawa Isosianat



Gambar 8.15. Mekanisme Reaksi Pembentukan Senyawa Uretan dari Asam Lemak dan Senyawa Isosianat

Proses polimerisasi poliuretan dari asam lemak tanpa perlakuan maupun asam lemak terhidroksilasi dan MDI tidak memerlukan proses *curing*, karena apabila prepoliuretan yang diperoleh dicuring selama beberapa jam saja pada temperatur yang tidak terlalu tinggi akan menyebabkan terbentuknya poliuretan bentuk busa keras dan susah untuk dilepaskan dari cetakan. Selain itu alasan lain tidak dilakukannya proses *curing* adalah karena poliuretan yang dihasilkan selama pencetakan cepat mengeras, bukan lagi suatu cairan yang masih bisa mengalir. Apabila prepoliuretan yang diperoleh tidak dapat mengeras pada temperatur kamar dan masih berupa oligomer maka diperlukan proses *curing* untuk menyempurnakan reaksi dan mematangkan polimer yang diperoleh.

Polimerisasi poliuretan dari asam lemak tanpa perlakuan dan asam lemak terhidroksilasi dengan MDI tidak dapat dilakukan di atas temperatur kamar dengan waktu pengadukan lebih lama. Pada temperatur lebih tinggi, selama pengadukan timbul banyak busa pada larutan encer poliuretan, dan poliuretan yang dihasilkan berupa busa padat, keras serta kaku dalam gelas beker karena semakin banyak oksigen yang terperangkap, sehingga tidak dapat dicetak. Polimerisasi poliuretan juga tidak dapat dilakukan dengan pengadukan yang lebih lama karena akan menyebabkan polimer mengental dan membentuk busa keras serta kaku. Kekerasan ini akan meningkat dengan meningkatnya temperatur dan waktu reaksi.

Sintesis poliuretan dari asam lemak terhidroksilasi dan MDI memerlukan waktu yang sangat cepat dan dapat terjadi pada temperatur kamar. Hal ini kemungkinan disebabkan pada struktur asam lemak terhidroksilasi terdapat gugus-gugus -OH reaktif yang dapat langsung bereaksi dengan gugus -NCO sehingga tidak memerlukan waktu lama. Reaksi polimerisasi poliuretan dari asam lemak terhidroksilasi dan MDI merupakan reaksi eksoterm, sehingga tanpa pemberian panas pun reaksi berlangsung dengan cepat.

Poliuretan yang dihasilkan dari asam lemak terhidroksilasi baik dari asam lemak terhidrasi maupun asam lemak teroksidasi pada kondisi optimum bersifat keras dan kaku. Permukaan bawah PU baik dari asam lemak terhidrasi maupun asam lemak teroksidasi, menyerupai plastik dan halus, sedangkan permukaan atasnya kasar dan teramati adanya gelembung udara yang terjebak sehingga membentuk seperti busa. Untuk PU dari asam lemak teroksidasi dan MDI di permukaannya banyak terdapat rongga-rongga, sedangkan pada PU dari asam lemak terhidrasi

permukaannya lebih rapat. Menurut Stevens (2001: 469), adanya gelombang udara yang terjebak dalam padatan PU kemungkinan disebabkan oleh reaksi antara gugus isosianat -NCO dengan air atmosfer membentuk asam karbamat tidak stabil yang berdekarboksilasi. Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 8.16.



Gambar 8.16. Reaksi antara Gugus Isosianat dan Air

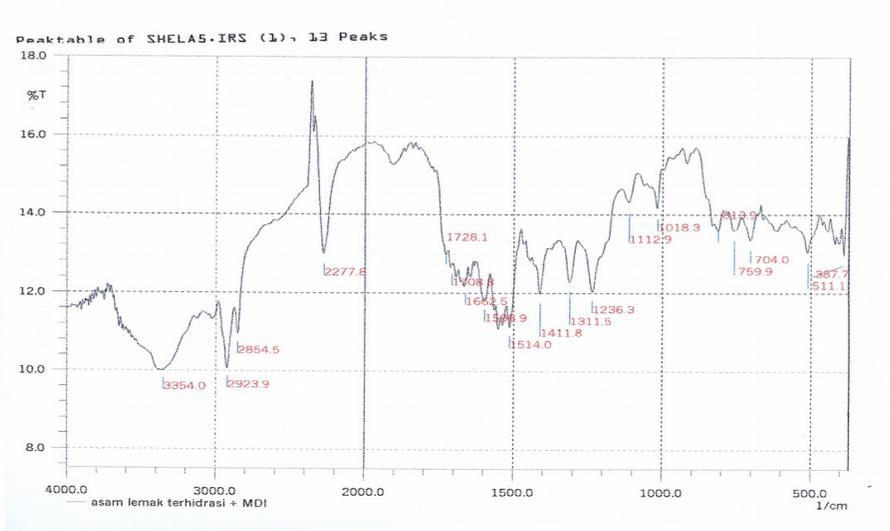
Poliuretan yang terbentuk dari asam lemak terhidroksilasi dan MDI juga mempunyai sifat kaku dan keras. Sifat keras dan kaku dari poliuretan selain disebabkan oleh kristalinitas, juga karena pada PU yang dihasilkan, segmen keras (*hard segment*) yang terbentuk lebih banyak daripada segmen lunak (*soft segment*) dimana segmen keras memiliki sifat lebih keras dan kaku sedangkan segmen lunak bersifat lebih fleksibel. Segmen keras terbentuk lebih banyak pada PU hasil sintesis karena konsentrasi bahan dasar MDI yang digunakan lebih besar yaitu 60% (m/m) sedangkan asam lemak terhidroksilasi yang digunakan adalah 40% dimana segmen keras merupakan hasil reaksi antara gugus -NCO dengan gugus -OH atau gugus -NCO dengan gugus -COOH dan segmen lunak terdiri dari rantai karbon yang merupakan bagian dari struktur asam lemak.

E. Karakterisasi Poliuretan

Karakterisasi poliuretan meliputi analisis gugus fungsi, uji derajat pengembangan, dan sifat mekanik dengan *Shore A Durometer* dilakukan terhadap kedua jenis poliuretan hasil sintesis (PU dari asam lemak terhidroksilasi dan MDI), sedangkan analisis sifat termal dengan DTA dilakukan terhadap poliuretan yang memiliki nilai derajat pengembangan paling rendah (PU dari asam lemak terhidrasi dan MDI).

1. Spektrum FTIR Poliuretan

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI dapat dilihat pada Gambar 8.17. Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI dapat dilihat pada Tabel 8.9.



Gambar 8.17. Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Minyak Jarak Terhidrasi dan MDI

Spektrum FTIR poliuretan dari asam lemak terhidrasi menunjukkan adanya serapan gugus uretan di daerah $1728,1 \text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan gugus uretan menunjukkan bahwa sintesis poliuretan telah berhasil dilakukan. Perhitungan dengan menggunakan metode *base line*, diperoleh absorbansi gugus uretan di daerah $1728,1 \text{ cm}^{-1}$ adalah 0,01642.

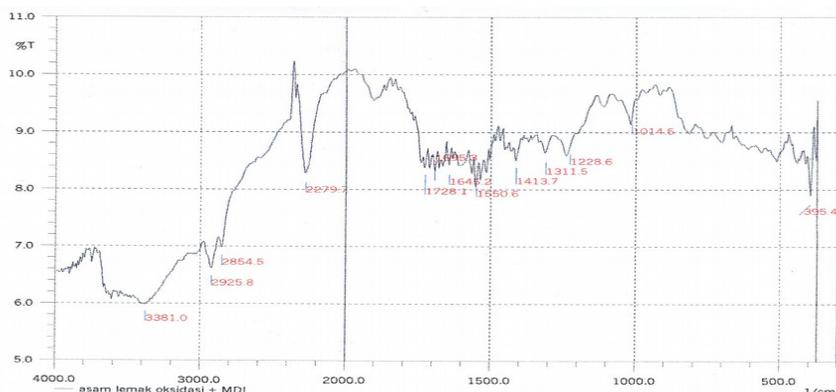
Tabel 8.9. Interpretasi Spektrum FTIR Poliuretan dari Asam Lemak Terhidrasi

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
3354,0	Ulur N-H
1728,1	Gugus uretan (-NHCOO-)
1708,8	Gugus biuret
1598,9	Deformasi N-H
1411,8	Ulur C-N-C
1112,9	Ulur C-O
2277,8	Gugus -NCO

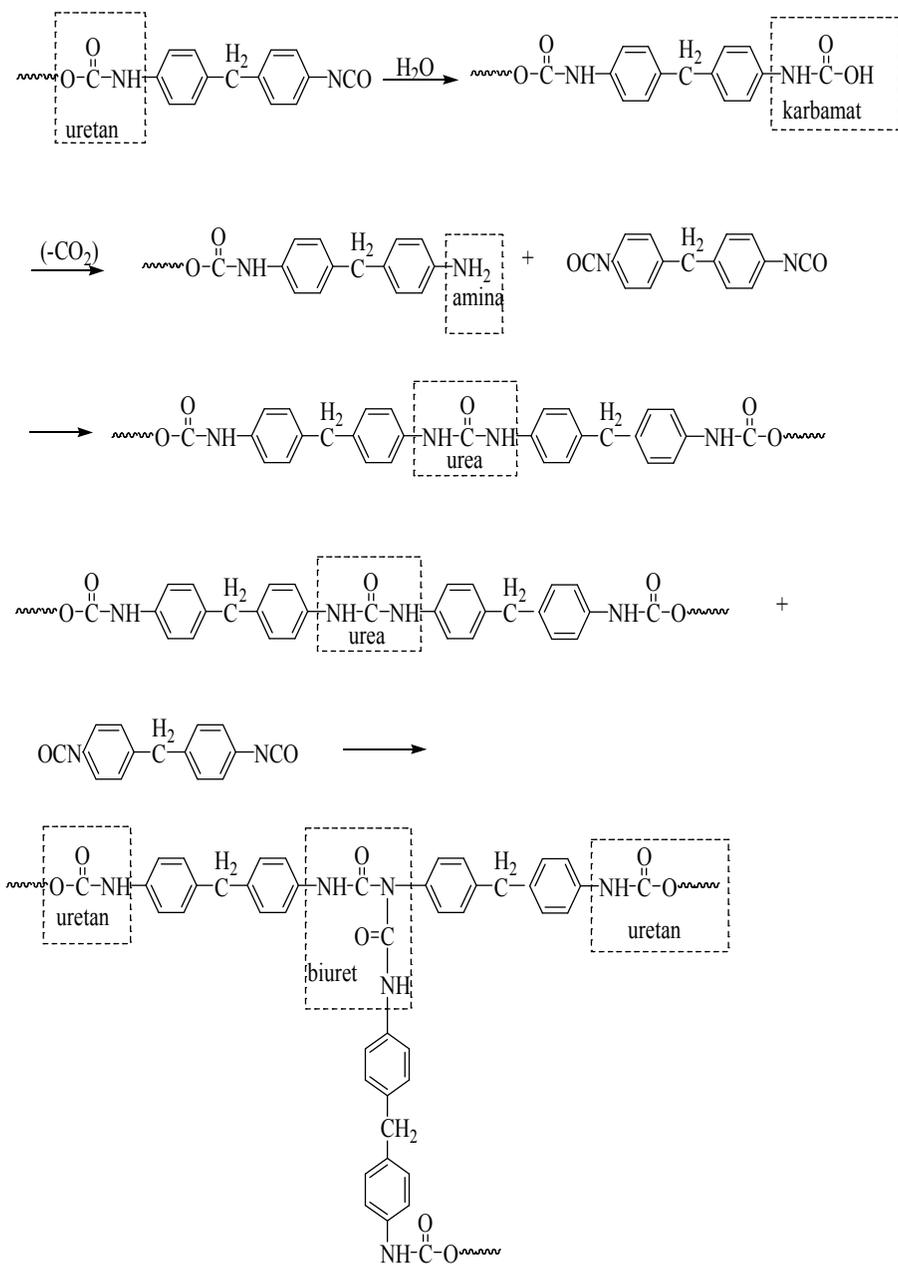
Serapan di daerah $3354,0\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus N-H. Puncak serapan untuk gugus N-H ini lebih kecil bila dibandingkan dengan gugus -OH yang puncaknya lebih lebar. Adanya serapan N-H ini diperkuat oleh serapan di daerah $1598,9\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan bengkokan ke luar bidang N-H. Serapan di daerah $1411,8\text{ cm}^{-1}$ dan $1112,9\text{ cm}^{-1}$ masing-masing menunjukkan adanya ulur C-N-C dan ulur C-O. Serapan untuk CH alkana terdapat di daerah $2923,9\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,5\text{ cm}^{-1}$, sedangkan serapan di daerah $2277,8\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus -NCO. Serapan untuk gugus -NCO ini bisa disebabkan masih tersisanya gugus isosianat pada MDI yang tidak semuanya bereaksi pada saat polimerisasi atau juga karena poliuretan yang dihasilkan memiliki gugus ujung berupa gugus -NCO.

Pada spektrum FTIR PU dari asam lemak terhidrasi terdapat serapan untuk gugus biuret di daerah $1708,8\text{ cm}^{-1}$. Gugus biuret terbentuk dari reaksi antara gugus urea dan gugus isosianat yang berlebih. Gugus isosianat pada prepoliuretan dapat bereaksi dengan air atmosfer membentuk suatu asam karbamat tak stabil yang berdekarboksilasi menjadi senyawa amina. Poliuretan dari asam lemak terhidrasi, senyawa amina akan bereaksi dengan isosianat menghasilkan urea. Pada MDI berlebihan, urea akan bereaksi dengan gugus isosianat sisa sehingga membentuk gugus biuret. Hal ini dapat menjelaskan adanya serapan gugus biuret pada spektrum FTIR PU dari asam lemak terhidrasi (Gambar 8.18.)

Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi dan MDI dapat dilihat pada Gambar 8.18.



Gambar 8.18. Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Teroksidasi dan MDI



Gambar 8.18. Reaksi Terbentuknya Gugus Biuret pada Poliuretan

Hasil interpretasi gugus fungsi spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi dan MDI dapat dilihat pada Tabel 8.10. Spektrum FTIR PU dari asam lemak teroksidasi menunjukkan adanya serapan gugus uretan di daerah $1728,1\text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan gugus uretan menunjukkan bahwa sintesis poliuretan telah berhasil dilakukan. Perhitungan dengan menggunakan metode *base line*, diperoleh absorbansi gugus uretan di daerah $1728,1\text{ cm}^{-1}$ adalah 0,008567. Absorbansi ini lebih kecil daripada absorbansi gugus uretan pada PU dari asam lemak terhidrasi dengan metode yang sama.

Tabel 8.10. Hasil Interpretasi Spektrum FTIR Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Teroksidasi dan MDI

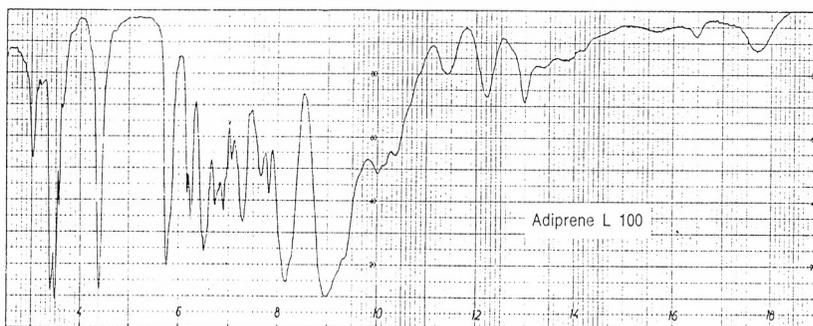
Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Jenis Gugus Fungsi
3381,0	Ulur N-H
1728,1	Gugus uretan (-NHCOO-)
1695,3	Ulur C=O berikatan hidrogen
1550,6	Deformasi N-H
1413,7	Ulur C-N-C
1014,5	Ulur C-O
2279,7	Gugus -NCO

Serapan di daerah $3381,0\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus N-H. Puncak serapan untuk gugus N-H ini lebih kecil bila dibandingkan dengan gugus -OH yang puncaknya lebih lebar. Adanya serapan N-H ini diperkuat oleh serapan di daerah $1550,6\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan bengkakan ke luar bidang N-H. Serapan di daerah $1413,8\text{ cm}^{-1}$ dan $1014,5\text{ cm}^{-1}$ masing-masing menunjukkan adanya ulur C-N-C dan ulur C-O. Serapan di daerah $1695,3\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan ulur C=O berikatan hidrogen. Serapan untuk CH alkana terdapat di daerah $2925,8\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,5\text{ cm}^{-1}$, sedangkan serapan di daerah $2277,8\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus NCO. Serapan untuk gugus -NCO ini dapat disebabkan masih tersisanya gugus isosianat pada MDI yang tidak semuanya bereaksi pada saat polimerisasi atau juga karena poliuretan yang dihasilkan memiliki gugus ujung berupa gugus NCO.

Tidak seperti spektrum FTIR PU dari asam lemak terhidrasi dan MDI, pada spektrum FTIR PU dari asam lemak teroksidasi dan MDI tidak terdapat serapan gugus biuret. Karena tidak adanya serapan gugus biuret, maka jumlah ikatan silang yang terjadi pada PU dari asam lemak teroksidasi dan MDI lebih sedikit daripada PU dari asam lemak terhidrasi dan MDI. Begitu juga halnya dengan sifat

kekerasan, di mana semakin tinggi rapat ikat silang maka polimer yang dihasilkan semakin bersifat keras.

Apabila spektrum FTIR poliuretan dari asam lemak terhidroksilasi dibandingkan dengan spektrum IR poliuretan standar hasil sintesis dari suatu senyawa diisosianat dan polieter alkohol yang diproduksi oleh Du Pont, maka spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis memiliki kemiripan dengan spektrum IR poliuretan standar, yakni mengandung gugus uretan (-NHCOO), -NCO, ulur N-H, bengkokan ke luar bidang N-H, ulur C-N-C, C-O, dan CH alkana. Spektrum IR poliuretan standar dapat dilihat pada Gambar 8.19.



313	Hersteller: Du Pont Zusammen- setzung: Reaktionsprodukt eines Diisocyanats und eines OH-gruppenhaltigen Polyäthers Verwendung: zur Herstellung von Urethanelastomeren Präparation: Schicht auf KBr-Scheibe Dezimalziffer: 8.72	Manufacturer: Du Pont Composition: reaction product of a diisocyanate and a polyether-alcohol Use: for the production of urethane elastomers Preparation: film on KBr disc Decimal No.: 8.72
-----	--	---

Gambar 8.19. Spektrum *Infrared* Poliuretan Standar

2. Uji Derajat Penggembungan

Poliuretan hasil sintesis ditentukan ikatan silangnya melalui uji derajat penggembungan. Hasil karakterisasi derajat penggembungan poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI dan asam lemak teroksidasi dan MDI dapat dilihat pada Tabel 8.11.

Tabel 8.11. Derajat Penggembungan Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Terhidroksilasi dan MDI

Jenis Poliuretan Hasil Sintesis dari	Derajat Penggembungan (%)
Asam Lemak Tanpa Perlakuan	174,55
Asam Lemak Terhidrasi + MDI	17,21
Asam Lemak Teroksidasi + MDI	128,09

Uji ikatan silang poliuretan hasil sintesis dilakukan melalui uji derajat penggembungan dengan menggunakan larutan kanji 6,5%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa poliuretan hasil sintesis dari asam lemak tanpa perlakuan memiliki nilai derajat penggembungan paling besar yaitu sebesar 174,55%, sedangkan PU dari asam lemak terhidroksilasi memiliki derajat penggembungan yang lebih kecil. Hal ini membuktikan bahwa proses hidroksilasi baik proses hidrasi maupun oksidasi dapat menambah jumlah ikatan silang yang terdapat pada poliuretan hasil sintesis yang ditunjukkan dengan turunnya nilai derajat penggembungan. Polimer yang memiliki ikatan silang relatif lebih banyak akan sulit ditembus pelarut dan akan memiliki derajat penggembungan lebih kecil, sedangkan polimer dengan ikatan silang lebih sedikit akan memiliki derajat penggembungan lebih besar.

Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki nilai derajat penggembungan (*swelling*) lebih kecil yaitu sebesar 17,21% daripada poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi dan MDI yaitu sebesar 128,09%. Hal ini berarti bahwa poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki ikatan silang relatif lebih banyak daripada poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi dan MDI.

Adanya ikatan silang biuret sebagai hasil reaksi antara senyawa yang memiliki gugus urea dengan -NCO berlebih pada PU hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI dapat menambah jumlah ikatan silang yang terbentuk sehingga PU dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki derajat penggembungan lebih kecil. Dengan bertambahnya ikatan silang melalui pembentukan gugus biuret maka poliuretan yang dihasilkan memiliki massa molekul lebih besar sehingga gaya tarik antar molekul dalam rantai juga semakin kuat akibatnya polimer tersebut semakin sulit ditembus pelarut.

Poliuretan dari asam lemak terhidrasi dan TDI memiliki % kristalinitas lebih besar yaitu sebesar 60,5% daripada poliuretan dari asam lemak teroksidasi dan TDI yaitu sebesar 60,1% (Marlina,

2005). Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki daerah kristalin yang lebih besar daripada daerah amorfnya di mana susunan atom-atom pada poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi lebih teratur dengan kerapatan cukup tinggi, sedangkan pada PU dari asam lemak teroksidasi dan MDI kemungkinan daerah amorfnya lebih besar daripada daerah kristalannya. Dengan demikian, poliuretan dari asam lemak terhidrasi memiliki struktur yang lebih teratur sehingga lebih kompak akibatnya lebih sukar untuk ditembus pelarut. Hal ini sejalan dengan penelitian Marlina (2005). Stevens (2001: 104), mengungkapkan bahwa polimer-polimer dengan derajat kristalinitas lebih tinggi umumnya lebih keras, lebih kuat, dan lebih tahan terhadap pelarut.

3. Sifat Mekanik

Pengukuran sifat mekanik poliuretan menggunakan alat *Shore A Durometer* dilakukan terhadap poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidroksilasi saja. Hasil uji kekerasan dengan alat *Shore A Durometer* dapat dilihat pada Tabel 8.12. Analisis sifat mekanik PU hasil sintesis dilakukan dengan cara menguji kekerasannya menggunakan alat *Shore A Durometer*. Uji kekerasan dengan alat *Shore A Durometer* dilakukan di Laboratorium Uji Komoditi Karet, Plastik, dan Sepatu Balai Besar Kulit dan Plastik Yogyakarta. Metode uji yang digunakan adalah SNI 12-0778-1989. Prinsip dari uji ini adalah menusuk permukaan potongan uji pada bidang datar dengan arah tegak lurus.

Tabel 8.12. Kekerasan Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Terhidrasi dan Asam Lemak Teroksidasi

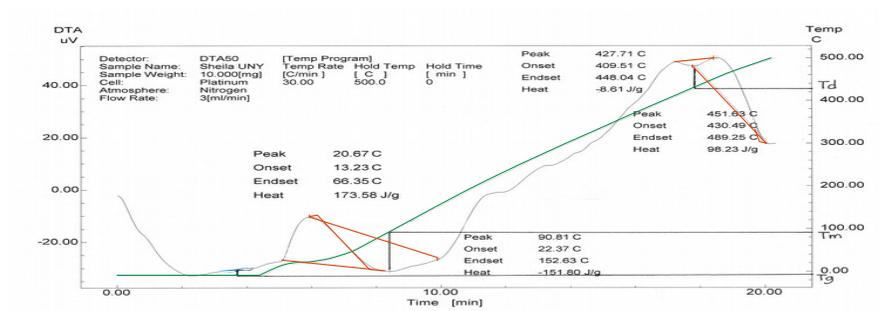
Jenis Poliuretan Hasil Sintesis dari	Nilai Kekerasan (<i>Shore A</i>)	Metode Uji
Asam Lemak Terhidrasi + MDI	87,66	SNI 12-0778-1989
Asam Lemak Teroksidasi + MDI	85,66	SNI 12-0778-1989

Hasil uji kekerasan poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 8.12. di mana PU dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki nilai kekerasan sebesar 87,66 *shore A* sedangkan poliuretan dari asam lemak teroksidasi dan MDI memiliki nilai kekerasan sebesar 85,66 *shore A*.

Tabel 8.12. menunjukkan bahwa poliuretan dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki nilai kekerasan lebih tinggi daripada PU dari asam lemak teroksidasi dan MDI karena poliuretan dari asam lemak terhidrasi memiliki jumlah ikatan silang relatif lebih banyak dari poliuretan dari asam lemak teroksidasi. Menurut Stevens (2001: 110), semakin tinggi rapat ikat silang maka polimer yang dihasilkan semakin bersifat keras. Karena adanya ikatan silang yang lebih banyak, poliuretan dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki massa molekul lebih besar sehingga gaya tarik antar molekul dalam rantai semakin kuat. Selain itu, poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI, kemungkinan rantai polimernya tersusun lebih rapat dalam daerah kristalin daripada dalam daerah amorf sehingga strukturnya menjadi lebih kompak sehingga lebih tahan terhadap adanya gaya dan tekanan akibatnya poliuretan yang dihasilkan memiliki sifat lebih keras. Berdasarkan SII, poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan asam lemak teroksidasi dapat diaplikasikan sebagai rol mesin cetak.

4. Sifat Termal

Karakterisasi sifat termal dilakukan terhadap poliuretan yang memiliki nilai derajat pengembangan (*Swelling*) paling rendah yaitu poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI. Analisis sifat termal poliuretan ini dilakukan dengan menggunakan alat DTA pada temperatur -10°C s.d 500°C dengan kecepatan pemanasan $30^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Termogram DTA poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI dapat dilihat pada Gambar 8.20.



Gambar 8.20. Termogram DTA Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Terhidrasi + MDI

Berdasarkan analisis termogram poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI hasil pengukuran dengan teknik DTA diperoleh hasil seperti terlihat pada Tabel 8.13.

Tabel 8.13. Data T_g , T_m , dan T_d Poliuretan Hasil Sintesis dari Asam Lemak Terhidrasi dan MDI

Sifat Termal	°C
T_g	-7
T_m	90,81
T_d	427,71

Analisis sifat termal poliuretan hasil sintesis dilakukan dengan alat DTA. Pengujian sifat termal ini dilakukan terhadap PU yang memiliki derajat pengembangan lebih rendah yaitu PU dari asam lemak terhidrasi dan MDI. Hasil pengujian sifat termal dapat dilihat pada Tabel 19 dimana PU hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki T_g , T_m , dan T_d adalah -7°C , $90,81^\circ\text{C}$, dan $427,71^\circ\text{C}$.

Pada temperatur rendah polimer bersifat *glassy*, dan ketika temperatur dinaikkan polimer akan mencapai suatu temperatur transisi gelas (T_g), di mana di atas temperatur transisi gelas polimer bersifat *rubbery*. Ketika temperatur dinaikkan lagi, polimer akan mencapai suatu temperatur leleh (T_m), yaitu temperatur di mana terjadi perubahan sifat polimer dari padatan berubah menjadi cair. Temperatur leleh (T_m) selalu lebih tinggi daripada temperatur transisi gelas (T_g).

Ketika dipanaskan hingga di atas temperatur transisi gelas, rantai panjang polimer yang memiliki derajat kristalinitas rendah atau disebut polimer amorf, menjadi bersifat *rubbery*. Dengan pemanasan lebih lanjut akan mengakibatkan polimer tersebut berubah menjadi cairan kental tanpa dapat diketahui titik lelehnya atau dengan kata lain pada polimer-polimer amorf temperatur lelehnya (T_m) tidak dapat dideteksi.

Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI, kemungkinan memiliki daerah kristalin yang lebih besar daripada daerah amorfnya sehingga T_g dari poliuretan tersebut rendah dimana T_g tinggi merupakan karakteristik untuk polimer amorf. Ikatan silang yang terbentuk pada PU hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI kemungkinan terjadi di antara beberapa atom sehingga rantai pada poliuretan tersebut tetap dapat berotasi atau mobilitas internal rantai dapat terjadi. Terjadinya mobilitas internal

rantai polimer menandakan bahwa volume bebas yang dimiliki oleh polimer cukup tinggi, di mana makin tinggi volume bebas suatu polimer maka makin banyak ruang bagi molekul untuk bergerak sehingga T_g yang dihasilkan makin rendah.

Adanya T_m pada PU hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi + MDI menunjukkan bahwa polimer bersifat semikristalin. Adapun puncak dari T_m tidak tajam karena polimer tersusun atas banyak molekul dengan berat molekul yang berdistribusi dan tidak seragam pula ukuran panjang rantainya (Hartomo dkk, 1992: 20).

Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki temperatur degradasi (T_d) yang cukup tinggi yaitu 427,71°C. Hal ini menunjukkan bahwa poliuretan tersebut stabil secara termal dengan demikian aplikasi pemakaian poliuretan ini dapat lebih luas.

Berdasarkan hasil analisis dari termogram DTA dapat disimpulkan bahwa poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI bersifat semikristalin, hal ini ditunjukkan dengan adanya temperatur transisi gelas (T_g) yang merupakan karakteristik untuk daerah amorf dan adanya temperatur leleh (T_m) yang merupakan karakteristik untuk daerah kristalin.

Dengan demikian dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut.

1. Asam lemak campuran terhidroksilasi dari minyak jarak dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk sintesis poliuretan.
2. Poliuretan hasil sintesis dari asam lemak terhidrasi dan MDI memiliki derajat pengembangan sebesar 17,21%, nilai kekerasan 87,66 shore A, dan T_g , T_m , T_d masing-masing adalah -7°C, 90,81°C, 427,71°C, sedangkan poliuretan hasil sintesis dari asam lemak teroksidasi dan MDI memiliki derajat pengembangan sebesar 128,09% dan nilai kekerasan sebesar 85,66 shore A.
3. Proses hidrasi dapat menghasilkan poliuretan dengan derajat pengembangan lebih kecil daripada proses oksidasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Anna Poedjiadi. (1994), *Dasar-dasar Biokimia*. Jakarta :UI Press.
- Bailey, J. E., David F. Ollis (1986), Mixed microbial populations and natural systems, dalam *Biochemical Engineering Fundamentals*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 926 – 940.
- Beddu Amang, M. Husein Sawit, dan Anas Rachman. (1996), *Ekonomi Kedelai di Indonesia*. Bogor: IPB Press
- Billmeyer. Jr. F.W. (1984), *Text Book of Polymer Science*. New York: John Wiley&Sons.Inc
- Brydson, J.A. (1995), Polyurethanes and polyisocyanurates, dalam *Plastic Materials*, Butterworth Heinemann Ltd., Oxford, 756 – 785.
- Budiman Anwar (2001), *Biodegradasi Poli-β-Hidroksibutirat (PHB) Hasil Sintesis Secara Kimia dan Kopolimernya dengan Menggunakan Lumpur Aktif*, Tesis, Dept. Kimia ITB, Bandung, 1 – 2, 17.
- Callister, W.D. (2003), *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons Pte. Ltd., India, 54 – 56, 108 – 112.
- Castonguay, Martin, Jeffrey T. Koberstein, Ze Zhang, Gaetan Laroche (2001), Synthesis, physicochemical and surface characteristics of polyurethanes, dalam *Biomedical Applications of Polyurethanes*, <http://www.google.com>, 1 – 18.
- Charsley, E.L., S.B. Warrington (1999), *Thermal Analysis-Techniques and Application*, The Royal society of chemistry, Cambridge.
- Chen, Lei, Hao Xu, Yuping Zhu, Changzheng Yang, Guang Shen (1996), Synthesis of novel coordination polyurethanes, *Polymer Journal*, **Vol. 28 No. 6**, 481 – 488.
- Dewan Standarisasi Nasional. (1996), *Standar Nasional Indonesia Sol Karet Cetak*. Jakarta : Departement Perindustrian RI.
- Dodd, J.W., Kenneth H. Tonge (1987), *Thermal Methods: Analytical Chemistry by Open Learning*, John Wiley & Sons, New York, 1 – 12, 123, 165 – 166.
- Dombrow, B.A. (1963), *Reinhold Plastics Applications Series: Polyurethanes*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 11 – 28, 147 – 156.
- Dunitz, J.D. (1995), *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Verlag Helvetica Chimica Acta, New York, 301 – 317.
- Eggersdorfer, M., J. Meyer, P. Eckes (1992), Use of renewable resources for non-food material, *FEMS. Microbiol. Rev.*, **103**, 355 – 364.

- Eisenbach, C.D., Harmutmut Nefzger (1992), Poly(urethanes) and related polymers, dalam *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker Inc., New York, 685 – 737.
- Eli Rohaeti (2004), Pemanfaatan amilosa yang berasal dari pati tapioka sebagai komonomer dalam sintesis poliuretan yang ramah lingkungan, *Prosiding Seminar Nasional Kimia dalam rangka Dies Natalis Jurdik Kimia FMIPA UNY ke-48*, 121 – 127
- Eli Rohaeti (2005), Kajian pemanfaatan bahan alam dalam upaya mensintesis poliuretan yang ramah lingkungan, *Prosiding Seminar Nasional Kimia II Jurusan Ilmu Kimia FMIPA UII*, 131 – 136
- Eli Rohaeti, Suharto, Susila K, Suharto (2006), Synthesis of Polyurethane Elastomer from Vegetable oil and Methylene-4,4'-Diphenyldiisocyanate (MDI) as Surface Coating for Rollers, *Proceeding of International Conference on Mathematics and Natural Sciences (ICMNS)*, Bandung-Indonesia, 2006, 639-642
- Eli Rohaeti (2007), The Synthesis of Polyurethane from Hydroxylated Crude Palm Oil and Methylene-4,4'-Diphenyldiisocyanate (MDI), *Proceeding of International on Chemical Sciences (ICCS-2007)*, Yogyakarta-Indonesia
- Eli Rohaeti dan Senam. (2008), Efek minyak nabati pada biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari polietilen glikol massa molekul 400 (PEG400) dan metilen-4,4'-difenildiisiosianat (MDI). *Laporan Penelitian*. Dikti Depdiknas Jakarta.
- Eli Rohaeti dan Suyanta. (2010), Sintesis Poliuretan Berbasis Minyak Jarak sebagai Bahan Isolator Panas. *Laporan Penelitian*. UNY Yogyakarta.
- Fessenden J.S & Fessenden R.J. (1997), *Fundamentals of Organic Chemistry* (Diterjemahkan oleh Anas, K.,Maun, S., Sally,). Jakarta: Erlangga (Buku asli diterbitkan tahun 1996).
- Frisch, K. C., P. Kordomenos (1985), Urethane coatings, dalam *Applied Polymer Chemistry*, 2nded., ACS Symposium Series 285, Washington DC, 985 – 1021.
- Gunzler, Helmut (2002), *IR Spectroscopy: An Introduction*, John Wiley & Sons, Weinheim, 4 – 6, 283 – 286.
- Haines, P.J. (1995), *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications, and Problems*, Blackie, London, 22 – 65.
- Hardianto, H & Mayorga V.I. (2003), Pengaruh Larutan Kanji terhadap Pembengkakan dan Degradasi Poliuretan. *Prosiding Seminar Sehari 70 tahun Noer Mandsjoeriah Surdia*. 4.19-4.23
- Harrold, C.J., J.T. Guthrie (1993), Strategies for the upgrading of recycled cellulose packaging materials, dalam *Cellulosics:*

- Materials for Selective Separations and Other Technologies*, Ellis Horwood Limited, New York, 341 – 351.
- Hartomo, A.J., A. Rusdiharsono, D. Hardjanto. (1992), *Memahami Polimer dan Perekat*. Yogyakarta. Andi Offset.
- Hatakeyama, H., S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa, N. Morohoshi (1995), Biodegradable polyurethanes from plant component, *J. Pure Applied Chemistry*, **A32(4)**, 743 – 750.
- Hatakeyama, H (1998), *Biodegradable Polyurethanes from Renewable Resources*, Fukui Institute of Technology, Japan, 1 – 4.
- Hepburn, C. (1982), *Polyurethane Elastomers*. London dan New York: Applied Science Publisher
- Horan, N.J. (1991), *Biological Wastewater Treatment Systems*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Howard, G.T., Robert C. Blake (1998), Growth of *Pseudomonas fluorescens* on a polyester-polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-protease enzyme, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **42**, 213 – 220.
- Huang, S.L., Juin Yih Lai (1997), Structure-tensile properties of polyurethanes, *Eur. Polym. J.*, **33**, 10-12, 1563 – 1567.
- Jenkins, Ron, R.W. Gould, Dale Gedcke (1995), *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 6 – 12.
- Johnson, A.F. (1994), Polymer characterization, dalam *Polymer Reactor Engineering*, Blackie Academic & Professional, USA, 55 – 80.
- Ketaren S. (1986), *Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI-Pres.
- Labow, R.S., Erin Meek, J.P.Santerre (1999), The biodegradation of poly(urethane)s by the esterolytic activity of serine proteases and oxidative enzyme systems, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **Volume 10 No. 7**, 699 – 713.
- Lenz, R. W. (1967), Multiple-bond addition reaction, dalam *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 179 – 213.
- Lee, Jong Back, Takashi Kato, Toshiyuki Uryu (1995), Synthesis and thermotropic properties of polyurethanes prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanate and 2,6-Bis(ω -hydroxyalkoxy) naphthalenes, *Polymer Journal*, **Vol. 27 No. 7**, 664 – 672.
- Marlina. (2005), Pemanfaatan Minyak Jarak (*Castor Oil*) untuk Pembuatan Membran Poliuretan. *Disertasi*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam ITB.
- Mc Caffery, E. M. (1970), Preparation of urethane foams: a structure-property correlation, dalam *Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry*, Mc Graw Hill, Inc., USA, 115 – 122.

- Mobley, D.P. (1994), *Plastics from Microbes : Microbial Synthesis of Polymers and Polymer Precursors*, Hanser Publishers, New York, 29 – 30.
- Nakamura, K., Hyoe Hatakeyama, John Meadows, Peter a. Williams, Glyn O. Phillips (1993), Mechanical properties of polyurethane foams derived from Eucalyptus Kraft Lignin, dalam *Cellulosics : Materials for Selective Separations and Other Technologies*, Ellis Horwood Limited, New York, 333 – 340.
- Nicholson, J. W. (1997), Polymers and the environment, dalam *The Chemistry of Polymers*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 173.
- Owen, S., M. Masaoka, R. Kawamura, and N. Sakota (1995), Biodegradation of Poly-D,L-Lactic Acid Polyurethanes, dalam *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*, editor : Ann-Christine Albertsson and Samuel J. Huang, Marcel Dekker Inc., New York, 81-85.
- Park, Ho Bum, Young Moo Lee (2002), Separation of Toluen/Nitrogen through segmented Polyurethane Urea membranes with Different Soft Segments, *Journal of Membrane Science*, **197**, 283 – 296.
- Parker, R, Ring S.G. (2001), Aspect of the physical chemistry of starch, *Journal of The Cereal Science*, **34**, 1 – 17.
- Pigott, K.A. (1996), Urethan polymers, dalam *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., **21**, 58 – 100.
- Potts, J.E. (1996), Polymers, environmentally degradable, dalam *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 19, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., **19** , 968 – 996.
- Prijambada, I.D. , S. Negoro, T. Yomo, I. Urabe (1995), Emergence of nylon oligomer degradation enzymes in *Pseudomonas aeruginosa* PAO through experimental evolution, *Applied and Enviromental Microbiology*, **V.61 No. 5**, 2020-2021.
- Schnabel, W. (1981), Biodegradation, dalam *Polymer Degradation, Principles and Practical Applications*, Macmillan Publishing Co, Inc., New York, 154 – 176.
- Sorenson, W. R., T. W. Campbell (1961), Polyurethanes, dalam *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, 105 – 111.
- Spellman, F.R. (1997), *Microbiology for Water/ Wastewater Operators*, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, <http://www.college.ucla.edu>.

- Stevens, Malcolm P. (2001), *Polymer Chemistry*. (Diterjemahkan oleh Iis Sopyan). Jakarta: PT. Pradnya Paramita.
- Stirna, Uldis (1999), Biodegradable polyurethane foams, dalam *Latvian State Institute of Wood Chemistry Year Book 1999*, Latvian State Institute of Wood Chemistry, 61 – 62.

GLOSARIUM

Biodegradasi:

Proses degradasi yang disebabkan oleh mikroorganisme seperti bakteri, jamur, dan protozoa. Dengan kemampuannya memproduksi berbagai macam enzim, maka mikroorganisme tersebut dapat mendekomposisi berbagai struktur molekul besar menjadi sederhana (katabolisme).

DTA:

Teknik identifikasi termal dimana perbedaan temperatur (ΔT) antara sampel dan bahan pembanding diplot terhadap waktu atau temperatur sampel selama pemanasan. Teknik ini umumnya digunakan untuk mengetahui temperatur transisi gelas, T_g , temperatur leleh, T_m , serta temperatur dekomposisi, T_d .

Inhibitor:

Senyawa yang memperlambat berlangsungnya suatu reaksi kimia. Contohnya sintesis poliuretan dapat diperlambat oleh adanya senyawa asam (seperti HCl atau asam p-toluen sulfonat).

Katalisator:

Senyawa yang mempercepat berlangsungnya suatu reaksi kimia. Contohnya pembuatan poliuretan biasanya dipercepat oleh adanya katalis berupa senyawa basa (seperti amina tersier : piridin, N,N-dimetilbenzilamin, dan N,N-endoetilenpiperazin), garam logam atau senyawa organometalik (seperti bismut nitrat, seng asetilaseton, dan dibutiltin dilaurat).

Kehilangan massa:

Metode kuantitatif yang paling sederhana untuk mengkarakterisasi terjadinya biodegradasi suatu polimer dengan cara menimbang massa polimer sebelum dan setelah biodegradasi

Lumpur aktif:

Suatu biomassa aktif yang berupa gumpalan (flok) dari berbagai macam mikroba. Lumpur aktif dapat diperoleh pada suatu pengolahan air limbah yang memakai proses biologis.

Metode difraksi sinar-X:

Salah-satu cara untuk mempelajari keteraturan atom atau molekul dalam suatu struktur tertentu. Jika struktur tertata secara teratur

membentuk kisi, radiasi elektromagnetik pada kondisi eksperimen tertentu akan mengalami penguatan, dan pengetahuan tentang kondisi eksperimen itu memberikan informasi berharga tentang penataan atom atau molekul dalam struktur tertentu.

Poliuretan :

Bahan polimer yang dicirikan oleh adanya gugus fungsi uretan (-NHCOO-) dalam tulang punggungnya. Gugus fungsi uretan terbentuk dari reaksi antara gugus isosianat dengan gugus hidroksil



Poliuretan struktur linier:

Poliuretan dengan struktur rantai yang linier dibuat melalui reaksi antara diol rantai pendek dengan diisosianat.

Poliuretan struktur bercabang dan berikatan silang:

Poliuretan yang dibuat melalui reaksi diisosianat dengan senyawa yang memiliki gugus hidroksil per molekulnya lebih dari dua atau dibuat melalui reaksi glikol dengan diisosianat dengan penambahan sejumlah kecil poliol.

Pseudomonas aeruginosa:

Bakteri gram negatif yang berukuran kecil, berbentuk batang tipis yang biasanya lurus, tetapi adakalanya agak bengkok. Bakteri ini memiliki ukuran panjang 1 – 2 μm dan lebarnya 0,3 μm , serta memiliki satu sampai tiga flagela pada ujungnya. Komposisi basa DNA-nya terdiri atas guanin dan sitosin dengan jumlah 66 – 68% mol.

TGA:

Suatu metode dinamik yang merekam berat sampel dalam kondisi pemanasan atau pendinginan dengan laju terkontrol sebagai fungsi waktu dan temperatur. Dengan teknik ini dapat dianalisis secara kuantitatif berupa penentuan perubahan berat yang terjadi selama proses transisi.

Transisi gelas:

Kisaran temperatur yang sempit, senyawa mengalami perubahan sifat glassy menjadi rubbery. Transisi gelas merupakan reaksi orde dua ditunjukkan oleh terjadinya perubahan base line yang dihasilkan dari perubahan kapasitas panas.

INDEKS

- alkohol, 23, 33, 37, 55, 57, 58, 69, 74, 87, 89, 107, 111, 121, 146, 153, 162, 177, 185, 187, 188, 189, 191, 199
- allofanat, 36, 37, 39, 41, 62, 64, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 86, 87, 88, 90, 106, 119, 120, 131, 132, 133, 134, 138, 141, 142, 161
- asam lemak, 2, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 20, 24, 51, 52, 54, 55, 56, 115, 121, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 193, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204
- asam lemak teroksidasi, 56, 152, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 178, 180, 181, 182, 183, 184, 188, 189, 193, 196, 198, 199, 200, 204
- asam linoleat, 12, 13, 24
- asam oleat, 2, 12, 13, 16, 24
- biodegradabilitas, 9, 10, 32, 70, 77, 78, 82, 96, 167
- biodegradasi, 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 26, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 60, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 148, 150, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172
- biopolimer, 4, 6, 8
- butanadiol, 14, 21, 101, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127
- derajat pengembangan, 40, 41, 75, 76, 84, 87, 88, 100, 104, 106, 107, 108, 113, 120, 125, 126, 127, 133, 134, 138, 146, 147, 157, 160, 161, 172, 194, 199, 200, 202, 203, 204
- elastomer, 1
- gugus hidroksil, 1, 2, 5, 14, 16, 19, 20, 24, 29, 30, 31, 41, 51, 55, 56, 57, 58, 59, 76, 88, 115, 116, 121, 128, 139, 151, 152, 179, 211
- ikatan hidrogen, 29, 30, 58, 59, 119, 120, 141, 142, 184, 198
- ikatan silang, 2, 5, 26, 34, 36, 37, 40, 41, 42, 43, 44, 50, 62, 64, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 80, 81, 86, 87, 88, 92, 100, 104, 106, 107, 108, 113, 116, 120, 125, 126, 127, 132, 133, 134, 138, 139, 141, 146, 147, 160, 161, 166, 173, 198, 199, 200, 202, 203, 211
- indeks bias, 13, 17, 18, 19, 24, 26, 27, 31, 52, 53, 56, 57, 58, 100, 181, 182, 183
- kedelai, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 84, 100

kehilangan massa, 4, 32, 33, 34, 42, 43, 49, 68, 69, 70, 77, 78, 80, 81, 89, 90, 92, 93, 94, 100, 110, 111, 112, 113, 123, 124, 125, 127, 136, 137, 144, 145, 146, 147, 162, 164, 165, 166, 172, 210
kekerasan, 103, 108, 121, 126, 193, 199, 201, 202, 204
kopolimer, 4, 5, 7, 8
kristalinitas, 10, 33, 34, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 65, 66, 68, 70, 78, 80, 81, 84, 90, 92, 95, 97, 98, 99, 100, 157, 161, 162, 166, 168, 171, 172, 194, 200, 201, 203
lignin, 4, 5, 6, 8
lipositol, 16, 17, 55, 57
lumpur aktif, 1, 2, 10, 32, 33, 43, 49, 68, 69, 78, 81, 89, 92, 94, 100, 162, 165, 166, 172
massa jenis, 1, 17, 18, 19, 23, 24, 52, 53, 56, 57, 100, 101, 103, 104, 116, 117, 122, 128, 129, 139, 140
MDI, 2, 4, 9, 10, 19, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 81, 82, 84, 85, 86, 87, 94, 96, 97, 100, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 189, 190, 193, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204
minyak, 2, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 31, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 84, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 158, 162, 163, 164, 169, 171, 172, 173, 174, 176, 177, 184, 185, 190, 195, 204
minyak jarak, 11, 21, 23, 24, 25, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 158, 162, 163, 164, 169, 171, 172, 173, 174, 176, 177, 184, 185, 190, 195, 204
minyak kedelai, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 84, 100
minyak kelapa sawit, 11, 12, 13, 14, 26, 30, 31
minyak nabati, 2, 11, 148
monomer, 1, 4, 8, 10, 17, 37, 64, 74, 76, 84, 87, 113, 115, 120, 121, 126, 127, 138, 139, 140
orde dua, 108
polietilen glikol, 4, 103
polimer, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 26, 31, 32, 33, 36, 37, 40, 41, 42, 43, 45, 47, 49, 50, 59, 60, 61, 63, 66, 68, 69, 71, 72, 73, 76,

78, 79, 80, 81, 84, 85, 86, 87, 88, 92, 94, 95, 99, 100, 101, 103,
104, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 120,
121, 123, 124, 126, 127, 133, 137, 138, 139, 140, 141, 145, 146,
147, 155, 156, 157, 160, 161, 165, 166, 171, 172, 190, 193, 194,
196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204

polipropilen glikol, 4, 5

poliuretan, 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 17, 19, 26, 31, 32, 33, 34, 35, 36,
37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 59, 60,
61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77,
78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94,
95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108,
109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121,
122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134,
135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147,
148, 150, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165,
166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 189, 190, 193, 194, 195, 196,
197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204

selulosa, 4, 5, 7, 8, 50

senyawa diisosiyanat, 1, 37, 74, 87, 199

serat, 1, 22, 23

sifat fisika, 11, 13, 17, 18, 24, 26, 50, 57, 84, 128, 148, 173, 181

struktur linier, 2, 5

transisi gelas, 108, 109, 112, 113, 121, 123, 134, 135, 137, 138,
143, 203, 204

BIODATA PENULIS

Nama : Dr. Eli Rohaeti
Alamat korespondensi : Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY
Karangmalang Yogyakarta 55281
Telp./Faks. : (0274)560894/-
No. HP : 08567896365
E-mail : rohaetieli@yahoo.com

Riwayat Pendidikan:

S-1	IKIP Bandung	Pendidikan Kimia
S-2	ITB Bandung	Kimia Fisik Polimer
S-3	ITB Bandung	Kimia Fisik Polimer

Nama Mata Kuliah yang Diasuh:

No	Nama Mata Kuliah	Strata
1	Kimia Fisika Polimer	S-1
2	Kimia Organik Polimer	S-1
3	Kapita Seleakta Kimia	S-2
4	Kimia di Era Modern	S-3
5	Kimia Fisika II	S-1

Jumlah Mahasiswa yang Pernah Diluluskan:

Strata	Jumlah
S-1	60
S-2	15

Pengalaman Penelitian 5 Tahun Terakhir:

Tahun	Topik/Judul Penelitian	Sumber Dana
2008-2009	Efek minyak nabati pada biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari PEG400 dan MDI	FUNDAMENTAL-DIKTI
2008-2009	Sintesis elastomer poliuretan dengan bahan dasar minyak goreng regenerasi dan metilen-4,4'-difenildiisosiyanat (MDI) sebagai bahan pelapis permukaan rol	HIBAH BERSAING-DIKTI
2010	Pembuatan Bioplastik dari Limbah Rumah Tangga sebagai bahan Edible Film Ramah Lingkungan	UNGGULAN-UNY
2010	Sintesis Busa Poliuretan ramah Lingkungan Berbasis Minyak Jarak Sebagai Bahan Isolator Panas	UNGGULAN-UNY
2010	Peningkatan Prestasi dan Kemandirian Belajar Mahasiswa pada perkuliahan Kimia Fisika II melalui Pendekatan pembelajaran <i>Reciprocal Teaching dan Cooperative Learning</i>	PHK-I-DIKTI
2011	Pemanfaatan Limbah Air Kelapa untuk Meningkatkan Kualitas Lingkungan Masyarakat	BAPPEDA YOGYAKARTA
2012	Aplikasi Nanopartikel Perak pada Komposit Selulosa Bakteri – Kitosan sebagai Antibakteri untuk Keperluan Biomedis	UNGGULAN-UNY
2012	Matriks Matlac dari Sekresi Kutu Lak untuk Membuat Biokomposit dengan Reinforcement Serat Rami	STRANAS-DP2M
2013-2014	Pengembangan Material Penutup Luka Berbasis Komposit Selulosa Bakteri – Kitosan Terdeposit Nanopartikel Perak	SINAS-RISTEK

Pengalaman Publikasi di Berkala Ilmiah 5 Tahun Terakhir:

No.	Karya Ilmiah
1.	Poliuretan ramah lingkungan berbasis asam lemak minyak sawit kasar, Proseding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan, dan Penerapan MIPA, Yogyakarta, 2008. The synthesis polyurethane from crude palm oil (CPO) and toluene diisocyanate
2,	(TDI), Proceedings of International Seminar Palm Oil, Yogyakarta, 2009. Karakterisasi Biodegradasi Polimer, Prosiding Seminar MIPA UNY, 2009.
3,	Biodegradasi polimer hasil sintesis dari minyak nabati, PEG400, dan MDI sebagai sumber belajar pada perkuliahan kimia fisika polimer, Prosiding Seminar MIPA UNY, 2009.
4,	Pengembangan Lembar Kerja Siswa (LKS) Kimia Mata Pelajaran sains Kimia untuk SMP, Jurnal Inovasi Pendidikan, ISSN 0216 – 1303, Jilid 10, No. 1, Mei 2009, Terakreditasi.
5,	Penerapan Praktikum Kimia Bermuatan Life Skills sebagai Upaya Mempersiapkan Calon Guru yang Berkarakter, Cakrawala Pendidikan, Mei 2010 Tahun XXIX. 2010, Terakreditasi.
6,	Biodegradasi Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Kedelai, Polioksietilen Glikol, dan MDI, Saintek, Volume 15, Nomor 2, Oktober 2010.
7,	Biodegradasi Poliuretan Hasil Sintesis dari Minyak Kedelai, Polioksietilen Glikol, dan MDI, Saintek, Volume 15, Nomor 2, Oktober 2010.
8,	Sintesis Busa Poliuretan dari Minyak Jarak sebagai Bahan Isolator Panas, Saintek, Volume 16, Nomor 1, April 2011.
9,	Modification of Insect Secretion on Kesambi Tree by using Anhydride Phthalic as Biobased Material Alternative for Matrix of Composite, Journal of Metallurgical & Materials Science and Engineering (IJMMSE), Vol. 3, Issue 2, Jun 2013.

Pengalaman Penerbitan Buku 10 Tahun Terakhir:

Nama	Judul Buku	Tahun	Penerbit	ISBN
Eli Rohaeti dan Agus Kamaludin	Buku Smart Kimia, Cara Mudah Belajar Kimia untuk SMA	2008	Bimasakti Publishing	978-979-17146-0
Eli Rohaeti dan Agus Kamaludin	Buku Smart Kimia untuk SMP	2009	Djavadipa Publishing	978-979-98166-6-5-6
Eli Rohaeti dan Agus Kamaludin	Buku Smart Kimia, Cara Mudah Belajar Kimia untuk SMA	2009	Bimasakti Publishing	978-979-17163-4-5
Eli Rohaeti dan Agus Kamaludin	Buku Pintar Sekolah Dasar	2009	Bimasakti Publishing	978-979-98166-7-2
Eli Rohaeti dan Agus Kamaludin	Smart sains SD	2010	Bursa Ilmu	978-602-97634-1-6

Sintesis Poliuretan Ramah Lingkungan

Eli Rohaeti

Buku yang berjudul "Sintesis Poliuretan Ramah Lingkungan" terdiri atas bahasan pendahuluan, kajian tentang minyak nabati, poliuretan berbasis minyak kelapa sawit, poliuretan berbasis minyak kedelai, karakteristik poliuretan berbasis minyak kedelai teroksidasi, poliuretan berbasis minyak jarak, poliuretan berbasis asam lemak minyak jarak, serta poliuretan hasil sintesis dari asam lemak minyak jarak terhidroksilasi. Setiap bahasan mengungkap beberapa hasil penelitian tentang biodegradasi poliuretan berbasis minyak nabati yang diikuti dengan bahasan hasil karakterisasi poliuretan sebelum dan sesudah biodegradasi. Buku teks ini disusun berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan penulis selama 5 tahun anggaran 2007- 2012 yang didanai oleh DIKTI DEPDIKNAS dan UNY melalui Riset Fundamental, Hibah Bersaing, serta UNGGULAN UNY.

Buku ini dapat menjadi buku pegangan utama bagi mahasiswa jenjang Strata-1 yang mengambil mata kuliah Kimia Fisika Polimer, Kimia Organik Polimer, Kimia Makromolekul, dan bagi mahasiswa jenjang Strata-2 yang mengambil mata kuliah Kapita Selekta Kimia, serta mahasiswa jenjang Strata-3 yang mengambil mata kuliah Kimia dalam Kehidupan Era Modern. Selain itu, buku teks ini dapat menjadi sumber literatur bagi para mahasiswa yang sedang menyelesaikan penelitian sebagai tugas akhir skripsi, tesis, maupun disertasi. Para peneliti yang menekuni bidang penelitiannya tentang polimer ramah lingkungan dapat menggunakan buku ini sebagai sumber literatur.

ISBN 602-7981-64-4



9 786027 981645

 **PRESS**

Kompleks FT-UNY
Kampus Karangmalang
Yogyakarta, 55281
Telp. (0274) 589346
uny.press.yogyakarta@gmail.com