

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Degradasi Polimer

Degradasi polimer pada dasarnya mengakibatkan pemutusan ikatan pada rantai polimer sehingga menimbulkan perubahan sifat fisika dan kimia polimer. Degradasi polimer dapat dilakukan dengan berbagai cara dan kondisi yaitu degradasi termal (pembakaran), degradasi mekanik (pemutaran, penggilingan dan pemeraman dalam pelarut), degradasi fotokimia (penyinaran dengan sinar ultra violet), degradasi radiatif (radiasi energi tinggi seperti sinar-X dan sinar- γ), biodegradasi (enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme), dan degradasi kimia. Penciptaan kondisi inilah yang kemudian berkembang sebagai insipirator untuk mengatasi sifat-sifat inert polimer bila telah berada di alam dalam waktu tertentu. Salah satu penciptaan kondisi itu adalah penambahan aditif pada polimer sehingga meningkatkan interaksinya dengan lingkungan yang mengarah kepada peningkatan sifat-sifat degradasi bahan. ⁽⁶⁾

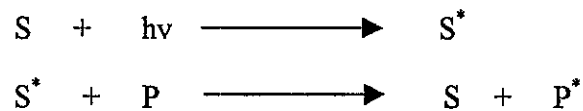
2.1.1. Fotodegradasi Polimer

Banyak polimer organik mengalami perubahan kimia setelah diradiasi oleh sinar ultra violet (UV) karena memiliki gugus kromoforik sebagai satu kesatuan dengan polimer maupun sebagai pengotor yang dapat mengabsorpsi UV. Fakta ini penting mengingat sinar matahari yang masuk permukaan bumi sebagian terdiri sinar

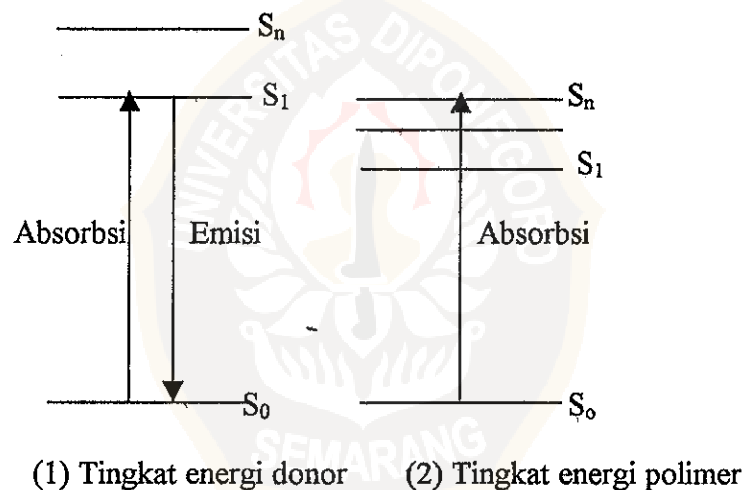
UV sehingga reaksi fotokimia terjadi bila polimer berada di ruang terbuka yang mengalami kontak langsung dengan sinar matahari. Secara komersial pelunturan warna dan perapuhan polimer akibat fotodegradasi adalah merugikan namun pada sisi lain yaitu dalam rangka menanggulangi menumpuknya sampah-sampah plastik maka peristiwa fotodegradasi sangat bermanfaat. Fotodegradasi bermanfaat dalam membuat plastik fotodegradabel yang waktu hidupnya terprediksikan.

Fotodegradasi diawali dengan penyerapan sinar UV oleh polimer. Proses kimia secara langsung menyebabkan terputusnya rantai ikatan polimer sebagai akibat reaksi primer dan sekunder yang mengubah struktur polimer melalui proses pemutusan rantai utama, oksidatif, dan ikat silang⁽⁸⁾. Terdapat dua aspek penting dalam fotodegradasi berdasarkan tempat terjadinya interaksi antara sinar dengan rantai polimer yaitu, 1) interaksi khusus sinar dengan gugus pada polimer. Absorpsi sinar oleh molekul merupakan interaksi khusus dari gugus kromofor tertentu dengan foton pembawa energi. Untuk membuat keadaan demikian, gugus kromofor harus terletak pada rantai polimer sehingga polimer akan terputus pada tempat tertentu selama radiasi. 2) interaksi fotokimia dalam polimer yang berlangsung acak. Absorpsi sinar oleh kromofor pada sistem polimer berlangsung acak. Untuk membuat keadaan demikian gugus kromofor bertindak sebagai pengotor yang terdispersi merata pada seluruh bagian polimer. Aspek kedua ini menjadi dasar teknologi aditif fotodegradabel. Aditif yang sengaja ditambahkan pada polimer dapat bersifat menstabilkan atau mensensitifkan polimer terhadap sinar UV. Dalam hal ini dikenal

istilah migrasi energi (bila transfer energi berlangsung antar molekul yang sama) dan transfer energi (antar molekul yang berbeda). Pada prinsipnya ada dua proses transfer energi dalam degradasi yaitu sensititasi dan stabilisasi. Mekanisme umum sensititasi adalah sebagai berikut,



Dimana S adalah donor (sering disebut pengotor atau aditif) energi UV dan P adalah polimer atau penerima energi UV. Adapun diagram tingkat energi untuk reaksi sensititasi polimer dapat dilihat pada gambar 2.1.



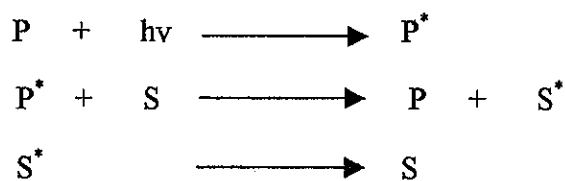
Gambar 2-1 : Diagram tingkat energi untuk reaksi sensititasi polimer

Sedangkan mekanismenya yaitu bila energi sinar UV diabsorpsi oleh donor (bagian kromofor aditif) maka terjadi dua kemungkinan transfer energi yaitu (a)

eksitasi dari S_0 ke S_1 tanpa mengakibatkan dekomposisi donor, namun mengakibatkan degradasi polimer dan (b) bila energi UV sangat tinggi maka elektron pada donor tereksitasi dari S_0 ke S_n dan karena tingkat energi pada S_n terlampaui tinggi maka donor terdekomposisi membentuk radikal. Radikal ini sangat labil sehingga mampu menarik salah satu atom pada polimer untuk menstabilkannya akibatnya polimer menjadi labil. Keadaan polimer yang labil ini cenderung menjadi stabil dengan cara penataulangan ikatan yang menyebabkan putusnya rantai polimer.

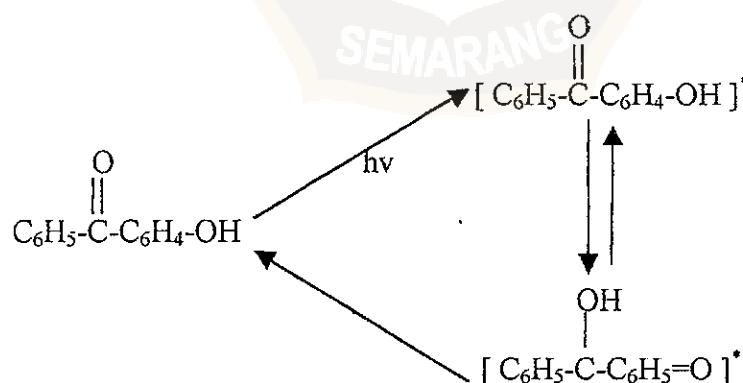
Aditif yang sering ditambahkan pada polimer agar polimer mampu terdegradasi saat terkena sinar matahari khususnya UV adalah senyawa organik yang memiliki gugus kromofor karbonil dan tidak memiliki ikatan hidrogen internal dalam molekulnya seperti diasetil, p-quinon, 1,4-naphtaquinon, 1,2-benzanthraquinon dan 2-metilantharaquinon. Senyawa tersebut dapat mengabsorpsi UV secara efektif pada panjang gelombang lebih dari 300 nm, yang akan melangsungkan reaksi degradasi polimer⁽⁶⁾. Jenis aditif lain mampu mengalami radikalasi apabila terkena sinar UV sehingga dapat berfungsi sebagai sensititator adalah $K_2S_2O_8$ atau $(NH_4)_2S_2O_8$.⁽⁹⁾

Umumnya mekanisme reaksi stabilisasi polimer (P) oleh stabiliser (S) adalah,

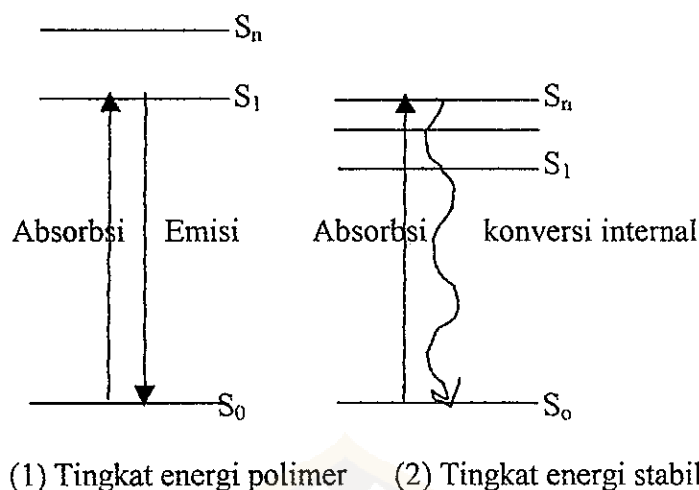


Dari reaksi tersebut tiga kemungkinan mekanisme reaksi antara donor yang berfungsi sebagai stabilisator (S) dengan polimer (P) yaitu (a) energi foton UV diabsorpsi

polimer sehingga mengeksitasi elektron pada ikatan rantai polimer misalnya dari S_0 ke S_1 . Karena jarak molekul polimer dan donor berdekatan maka berlangsung transfer energi. Donor mengabsorpsi energi yang diemisikan polimer akibat transisi dari S_0 ke S_1 . Dengan demikian elektron mengalami transisi misalnya dari S_0 ke S_2 . Karena molekul donor memiliki ikatan hidrogen internal maka donor yang tereksitasi dapat kembali ke tingkat dasar (S_0) tanpa mengemisikan energi. Dalam hal ini donor berfungsi sebagai “pemadam” keadaan tereksitasi, (b) energi foton diabsorpsi langsung oleh donor sehingga elektronnya tereksitasi misalnya dari S_0 ke S_2 . Karena dalam donor terdapat ikatan hidrogen internal maka molekul stabiliser tereksitasi “terpadamkan”. Dalam hal ini stabiliser berfungsi sebagai absorben UV, (c) donor tidak melibatkan transisi elektronik adalah donor yang menghalangi interaksi polimer dengan sinar UV atau menghamburkan sinar sebelum berinteraksi dengan polimer (Light Screen). Contoh berikut adalah proses penyerapan sinar UV oleh aditif 2-hidroksi benzofenon yang berfungsi sebagai stabiliser,⁽⁶⁾



Adapun diagram tingkat energi untuk reaksi stabilisasi polimer dapat dilihat pada gambar 2.2.



Gambar-2.2 : Diagram energi pada reaksi stabilisasi polimer

Pengaruh beberapa aditif seperti karbon hitam, BHT dan pati terhadap sifat fotodegradatif selulosa telah dipelajari dalam penelitian sebelumnya. Begitu juga pengaruh beberapa aditif seperti benzofenon, FeCl_3 anhidrat, dan kitin terhadap sifat fotodegradatif PVC.^(10,11)

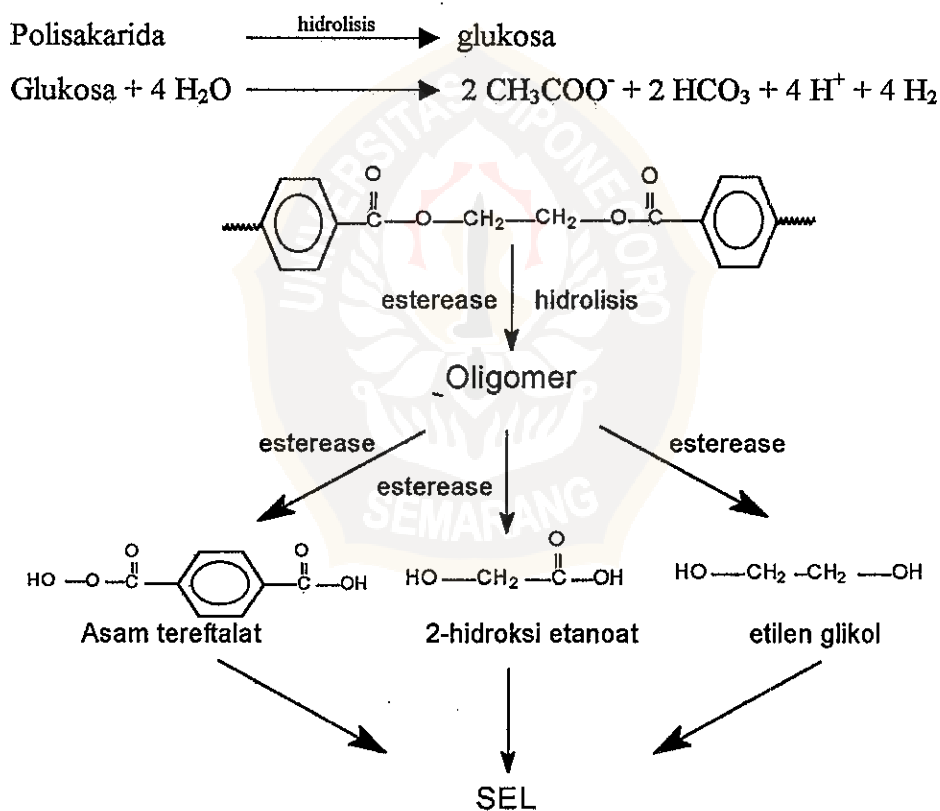
2.1.2. Biodegradasi Polimer

Biodegradasi adalah peruraian suatu senyawa karena kerja enzim tertentu yang dihasilkan mikroorganisme. Pada umumnya organisme hidup tidak hanya dapat mensintesa biopolimer tetapi juga dapat membiodegradasinya, sehingga dapat

dikatakan bahwa polimer alam seperti amilum, protein, selulosa, kitin, dan sebagainya bersifat biodegradabel. Setiap mikroorganisme menghasilkan lebih dari satu enzim. Semakin tinggi tingkat organisme tersebut maka enzim yang dihasilkan semakin banyak. Namun dalam merombak substrat mikroorganisme memerlukan waktu untuk beradaptasi dengan substrat baru. Kemampuan mikroorganisme untuk beradaptasi dengan substrat baru memberi peluang terhadap biodegradasi polimer sintetik. Dengan demikian agar polimer mampu terbiodegradasi oleh mikroorganisme, polimer tersebut harus dikondisikan dimana di sekitarnya tumbuh mikroorganisme. Pengkondisian ini harus sesuai dengan pertumbuhan mikroorganisme yang dipengaruhi oleh pH, suhu, ketersediaan nutrisi, kebutuhan oksigen dan air. Secara umum media yang dipakai adalah tanah karena di dalamnya terdapat berbagai jenis mikroorganisme pengurai. Mikroorganisme yang tumbuh dekat permukaan tanah bersifat aerob dimana untuk melangsungkan metabolisme tubuhnya memerlukan oksigen sebagai akseptor elektron. Sedangkan mikroorganisme yang tumbuh jauh dari permukaan tanah bersifat anaerob dimana akseptor elektron digantikan oleh senyawa lain karena oksigen justru mematikkannya. Melihat hal ini ada kecenderungan mikroorganisme anaerob lebih mampu menguraikan polimer daripada mikroorganisme anaerob yang terlebih hanya menguraikan aditifnya.

Secara mayoritas, polimer sintetik agak inert terhadap enzim biologis yang diproduksi oleh mikroorganisme meskipun pada prinsipnya dapat terbiodegradasi. Dengan munculnya banyak polimer sintetik tersebut akan meningkatkan jumlah

produk polimer di lingkungan sehingga perlu dikembangkan dua alternatif yaitu membuat sistem biologis yang mampu melangsungkan biodegradasi polimer dan mensintesis polimer baru yang biodegradabel.⁽¹²⁾ Untuk mensintesis polimer biodegradabel yaitu dengan menambahkan aditif alam degradabel ke dalam polimer. Misalnya, PET merupakan polimer termoplastik aromatik yang sukar terurai secara enzimatik oleh mikroorganisme. Oleh karena itu, aditif alam (kitin) dapat ditambahkan ke dalam PET sehingga komposit tersebut mampu didegradasi oleh mikroorganisme. Sedangkan hipotesa mekanisme biodegradasinya secara anaerob dapat dilihat pada gambar-2.3.



Gambar-2.3 : Mekanisme biodegradasi anaerob PET

2.2 Biodegradasi Senyawa Organik

Senyawa organik yang terbuang ke lingkungan akan mengalami beberapa proses penting diantaranya adalah adsorpsi, penguapan, transformasi abiotik (reaksi kimia dan fotokimia) dan biodegradasi. Proses adsorpsi dan penguapan tidak menguraikan tetapi hanya proses transfer dari satu medium ke medium lainnya. Transformasi abiotik biasanya memerlukan waktu yang lama seperti reaksi fotokimia hanya dapat terjadi pada permukaan yang terkena terpaan sinar matahari. Biodegradasi merupakan potensi terbesar untuk menguraikan kontaminan organik dengan sempurna. Kerja biodegradasi kontaminan organik tidak lepas dari peranan enzim yang dihasilkan mikroorganisme untuk menjalankan fungsi metaboliknya. Keuntungan penggunaan mikroorganisme dalam penguraian kontaminan organik adalah reaksi enzimatik penguraiannya relatif lebih cepat daripada transformasi abiotik dan mineralisasi kontaminan dengan sempurna dapat terjadi. ⁽¹³⁾

2.2.1 Biodegradasi Anaerob

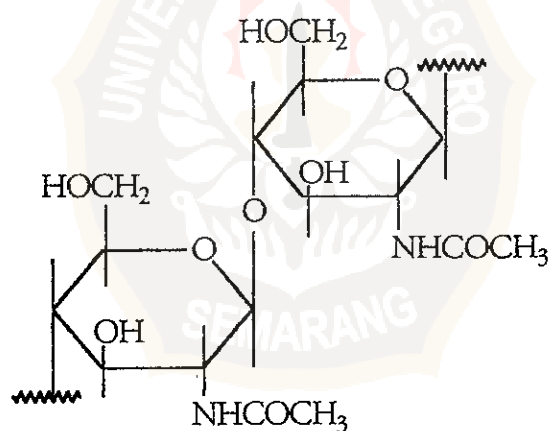
Biotransformasi adalah suatu perubahan atau reaksi kimia yang terjadi karena pengaruh mikroba. Mikroba tumbuh dan memperoleh energi dari oksidasi senyawa organik atau reaksi reduksi senyawa organik/anaorganik. Akseptor elektron pada kondisi aerobik adalah oksigen dan pada kondisi anaerobik adalah nitrat, mangan(IV), besi(III), sulfat dan karbondioksida. Mikroorganisme cenderung lebih suka akseptor elektron yang memiliki energi bebas maksimum selama proses.

Oksigen adalah akseptor dengan energi bebas terbesar selama transfer elektron. Permukaan tanah lebih kaya oksigen sehingga mikroba cenderung memakai oksigen sebagai akseptor elektron. Semakin dalam lapisan tanah maka kandungan akseptor elektron digantikan secara berturut-turut oleh nitrat (denitrifikasi), Mn(IV), dan Fe(III), sulfat dan metanogenesis. Pada kebanyakan sistem keadaan redoks dipengaruhi oleh aktivitas mikroba. Oleh karena itu, karakterisasi geokimia, jenis komponen redoks dan donor/akseptor elektron yang cocok untuk respirasi dapat menyediakan suatu indikasi nyata dari kondisi mikrobiologi. Pengukuran pH dan konsentrasi bahan organik alam, oksigen, nitrogen, sulfur, spesi besi, dan mangan, metana, hidrogen dan sedikit logam berguna untuk karakterisasi geokimia.

Proses metanogenesis mendukung reaksi reduksi kontaminan organik seperti senyawa organik terhalogenisasi. Misalnya spesies *Clostridium Sp* yang diisolasi dari reaktor biofilm metanogenik dapat mendeklorinasi 1, 1,1-trikloroetana, kloroform, dan karbontetraklorida. Senyawa terhalogenisasi bertindak sebagai akseptor elektron dan dalam proses ini halogen disubstitusi oleh atom hidrogen. Karena tingginya karakter elektronegativitas substituen halogen khususnya senyawa alifatik, banyak senyawa polihalogen bertindak sebagai akseptor elektron yang baik sehingga lebih mudah mengalami reduksi daripada oksidasi. Reaksi reduksi dehalogenasi oleh mikroba dipengaruhi oleh jenis halogen terikat dimana $I > Br > Cl > F$, polihalida lebih reaktif daripada halida sederhana dan meningkatnya panjang rantai karbon menurunkan aktivitas halogen yang diserang. ^(13,14)

2.2.2. Biodegradasi Kitin

Kitin merupakan bangunan polisakarida utama pada kelompok arthropoda (hewan berkaki banyak : ketam, udang, serangga) dan kelompok hewan tanpa tulang belakang sebagai pembentuk kerangka luar. Kitin juga merupakan komponen utama dinding sel dari sekelompok jamur *Bacidiomycetes*, *Ascomycetes* dan *zygomycetes*. Dengan demikian diperkirakan 10^9 ton kitin terbiosintetesis setiap tahunnya oleh berbagai jenis mikroorganisme. Kitin adalah polisakarida linier yang mengandung komponen N-asetil-glukosamina ; komponen ini seperti glukosa dalam selulosa yang saling bersambung dengan ikatan β -glikosidik pada posisi 1,4, seperti terlihat pada gambar-2.4.



Gambar-2.4 : Rumus molekul kitin

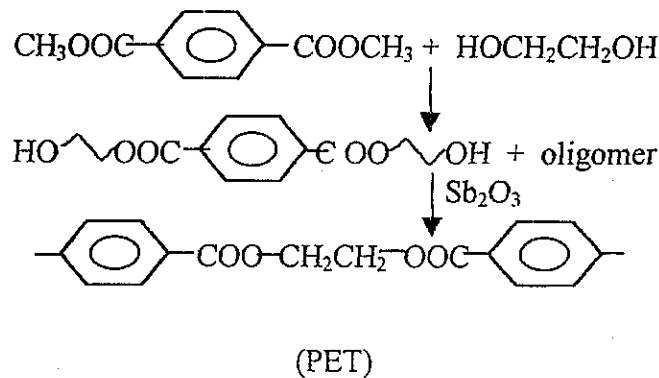
Kitin merupakan biopolimer sehingga mudah diuraikan oleh bakteri. Penguraian kitin dapat terjadi pada kondisi aerob maupun anaerob, dengan produk

degradasi sama tetapi berbeda akseptor elektronnya yaitu untuk kondisi aerob dengan akseptor elektron oksigen. Serangan mikroba terhadap kitin terjadi karena enzim yang diekresikannya. Enzim pengurai kitin dibedakan atas kitinase (memecah kitin menjadi kitobiosa, kitotriosa, dan sedikit monomer N-asetilglukosamin). Mikroorganisme tanah pengurai kitin diantaranya sebagian besar bakteri aerobik seperti *Flavobacterium*, *Cytophage*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Nocardia*, dan lain-lain dan bakteri anaerobik seperti *Bacilus* dan *Clostridium* yang bersifat sakarolitik dan proteolitik. ^(13,14)

2.3. Polietilen Tereftalat (PET)

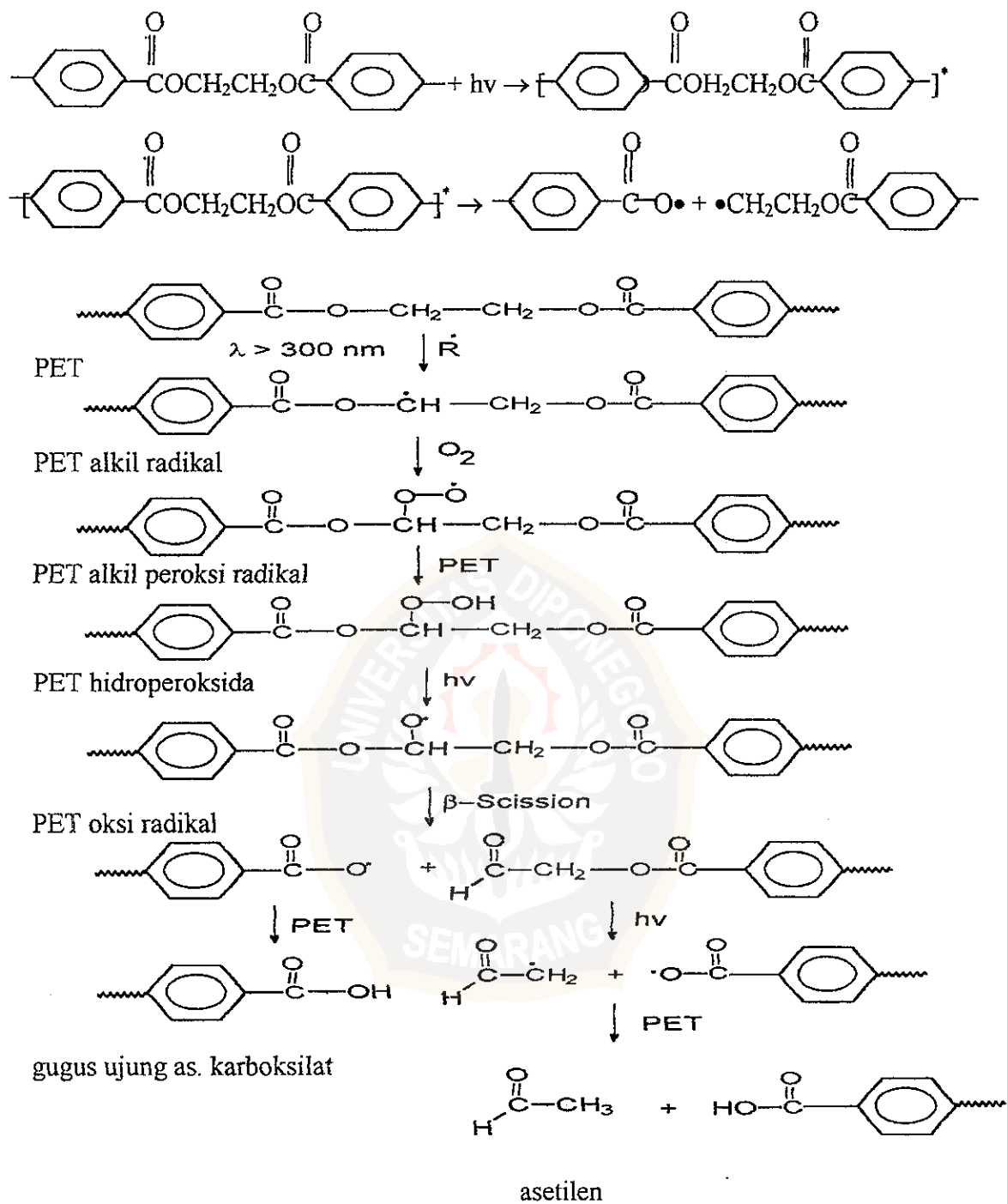
Polietilen tereftalat merupakan salah satu jenis polimer poliester yang banyak dihasilkan oleh industri polimer. PET termasuk polimer termoplastik yang mengandung ikatan ester pada rantai utamanya yang dihasilkan melalui reaksi polikondensasi antara asam tereftalat dan etilen glikol. PET secara luas digunakan untuk serat sintetik bahan pakaian, film, dan juga dipakai dalam industri kemasan plastik atau botol minuman berkarbonat. Selain itu PET mempunyai kelebihan-kelebihan diantaranya bersifat kedap air, elastis, mempunyai kekuatan dan kekentalan yang tinggi, mempunyai permukaan yang keras dan mengkilap, dan mudah dalam pemakaiannya. PET dihasilkan melalui dua tahap. Pertama, dimetil tereftalat atau asam tereftalat dipanaskan bersama etilen glikol menghasilkan campuran dihidroksi etil tereftalat dan oligomer. Kedua, dengan pemanasan lebih lanjut sampai 270 °C dalam keadaan vakum dengan adanya katalis dihasilkan polimer PET.

etil tereftalat dan oligomer. Kedua, dengan pemanasan lebih lanjut sampai 270 °C dalam keadaan vakum dengan adanya katalis dihasilkan polimer PET.



Sifat fisik PET kebanyakan dapat diketahui dari derajat kristalinitasnya. Derajat kristalinitas PET bervariasi antara 30-40 %, tergantung kondisi pada waktu proses pembentukannya. PET mengandung bagian yang dapat teroksidasi dengan mudah. Untuk itu antioksidan sangat tepat ditambahkan pada saat proses kondensasi berlangsung, misalnya N,N heksametilen bis-3 proprionamide. Zat aditif PET untuk untuk absorpsi UV adalah hydroxyphenon yang dibutuhkan untuk melindungi PET dari penguningan selama terkena cahaya UV dari matahari.

PET dapat mengalami proses degradasi salah satunya adalah degradasi fotooksidasi di bawah pengaruh cahaya dan oksigen. Degradasi fotooksidasi terjadi karena interaksi antara cahaya UV dengan gugus kromofor karbonil PET sehingga menyebabkan pemutusan rantai polimer menghasilkan gugus ujung asam karboksilat (15,16). Hipotesa mekanisme fotodegradasi PET secara lengkap dapat dilihat pada gambar-2.5.



Gambar-2.5 : Mekanisme reaksi fotodegradasi PET

2.4. Penentuan Tingkat Degradasi

Tingkat degradasi didefinisikan sebagai besarnya perubahan karakter polimer akibat proses degradasi. Ada beberapa cara yang dapat digunakan untuk karakterisasi polimer dan sekarang telah ditemukan beberapa alat yang dapat menjawab permasalahan sekitar analisa polimer dengan baik. Karakterisasi polimer biasanya dibedakan menjadi dua (2) bagian yaitu analisis makroskopik dan analisis mikroskopik (analisa spektra IR dan UV). Analisis makroskopik secara kualitatif dapat dilihat melalui terjadinya perapuhan (micro cracking) material polimer.^(3,17)

2.4.1. Pola Spektra UV-Vis

Spektroskopi UV-Vis pada umumnya digunakan sebagai kuantisasi keadaan struktur elektronik suatu molekul. Sebagai contoh material polimer dengan mata telanjang tampak berwarna kekuningan akibat adanya degradasi oksidatif oleh pemanasan atau pembakaran. Hal tersebut ditunjukkan dengan terjadinya pelebaran puncak spektra UV-Vis ke arah λ tampak. Dalam kasus ini pola spektra UV-Vis dapat digunakan sebagai tolok ukur kesetabilan polimer atau aditif terhadap fotodegradasi dan degradasi termal.

Spektroskopi UV-Vis dapat juga digunakan untuk mengidentifikasi baik secara kualitatif maupun kuantitatif hasil degradasi. Sebagai contoh glukosa hasil biodegradasi amilum atau selulosa dapat diidentifikasi menggunakan spektroskopi UV-Vis pada 540 nm dengan penambahan reagensia 3,5-dinitro salisilat (DNS).⁽¹⁸⁾

2.4.2. Pola Spektra IR

Pada umumnya spektra IR digunakan untuk analisis kualitatif gugus fungsi dalam polimer dan analisis kuantitatifnya terukur melalui intensitas puncak yang terbentuk. Perubahan yang besar pada struktur molekul polimer akibat degradasi dapat diamati pada daerah sidik jari ($600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$). Apabila pola spektra IR pada daerah sidik jari sama maka struktur molekul polimer tidak mengalami banyak perubahan dan sebaliknya apabila pola spektra IR pada daerah sidik jari berbeda maka struktur molekul polimer telah banyak mengalami perubahan akibat degradasi.

