

STUDI BIODEGRADASI POLI HIDROKSI BUTIRAT DALAM MEDIA CAIR (*Biodegradation of Poly Hydroxy Butyrate in Liquid Medium*)

Eka Sari *, Siti Syamsiah**, dan Sarto**

*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa

** Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada,
Jl. Grafika Yogyakarta 55281

*Email : ekasari_gt@yahoo.com

Diterima: 2 Oktober 2007

Disetujui : 31 Oktober 2007

Abstrak

Poli hidroksi butirat (PHB) termasuk dalam golongan bioplastik. Plastik jenis ini diharapkan dapat menjadi plastik alternatif yang ramah lingkungan sebagai pengganti plastik sintetis yang bersifat sangat sulit terdegradasi. Penelitian ini bertujuan menguji potensi biodegradabilitas PHB komersial dalam media cair dengan menggunakan lumpur aktif dari unit pengolahan limbah pabrik plastik sintetis. Identifikasi proses degradasi dilakukan dengan cara mengamati perubahan karakteristik PHB yang meliputi perubahan visual, perubahan morfologi permukaan, penurunan berat, perubahan kristalinitas, dan perubahan berat molekul selama 15 pekan inkubasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kerusakan PHB selama proses degradasi dapat dilihat secara visual. Disamping itu, morfologi permukaan mengalami perubahan signifikan. Adapun penurunan berat, kristalinitas, dan berat molekul berturut-turut mencapai 22,91 %, 57,44 %, dan 29,52 %.

Kata kunci : PHB, biodegradasi, lumpur aktif

Abstract

Poly hydroxy butyrate (PHB) is a member of bioplastic group. This type of plastic is expected to be alternative plastic which is environmentally friendly to replace synthetic plastic that is known to be very difficult to degrade. This research aims to test the biodegradability of commercial PHB in liquid mediums used activated sludge from waste water treatment plant in plastic synthetic factory. Identification of biodegradation process was done by monitoring the changes of PHB characteristics including visual change, surface morphology change, reduction of weight, reduction of crystallinity, and reduction of molecular weight during 15 weeks incubation. The result shows that the damage of PHB sample during biodegradation could be seen visually and liquid medium show the existence of change which can be seen visually and the surface morphology of PHB changed significantly. Weight reduction, crystallinity reduction, and molecular weight reduction revealed of 22.91%, 57.44%, and 29.52% respectively.

Keywords : PHB, biodegradation, activated sludge

PENDAHULUAN

Plastik merupakan suatu bahan yang sangat populer dan luas penggunaannya, seperti sebagai bahan pengemasan, peralatan rumah

tangga, elektronik, dan peralatan medik. Plastik yang digunakan saat ini masih didominasi oleh plastik yang diproduksi oleh industri petrokimia, yang biasanya berbahan dasar minyak bumi, misalnya naptha. Produk plastik jenis ini di-

produksi secara besar-besaran untuk memenuhi permintaan pasar yang semakin meningkat karena keunggulan sifat bahan tersebut, seperti ringan, tidak mudah pecah, dan relatif murah. Kelemahan plastik jenis ini adalah sangat sulit terdegradasi di alam sehingga jika terbuang pasca digunakan dapat mencemari lingkungan. Saat ini dikembangkan produk bioplastik yang dapat diproduksi menggunakan bahan yang dapat diperbaharui misalnya dari produk hasil pertanian penghasil glukosa dan pati. Keunggulan plastik jenis ini adalah mudah terdegradasi di alam sehingga diharapkan dapat menjadi plastik alternatif pengganti plastik sintetis.

Salah satu jenis plastik terdegradasi yang saat ini dikembangkan adalah Poli Hidroksi Alkanoat (PHA).

Produk golongan PHA yang sangat populer adalah Poli Hidroksi Butirat (PHB). PHB ini merupakan produk plastik terdegradasi yang dihasilkan oleh mikroorganisme secara *in vivo* (dalam sel). Adanya keunggulan dari plastik terdegradasi ini jika dibandingkan dengan plastik konvensional, mendorong para peneliti untuk mengembangkan dan memproduksi PHB secara komersial sehingga banyak sekali produk plastik yang diklaim sebagai plastik terdegradasi. Selain itu adanya variasi jenis mikroorganisme, jenis substrat, cara purifikasi, metode produksi dan penambahan zat aditif menyebabkan bioplastik ini memiliki sifat yang sangat bervariasi sehingga potensi kemudahan bioplastik ini untuk terurai di alam menjadi berbeda-beda untuk setiap produk. Hal inilah yang menyebabkan perlu dipelajarinya potensi atau sifat biodegradabilitas dari setiap bioplastik yang dihasilkan sehingga dapat

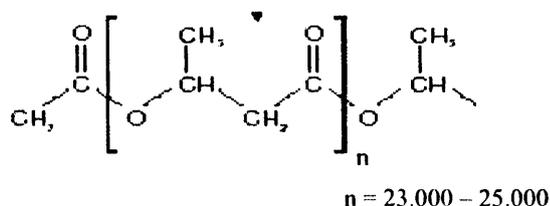
dikategorikan sebagai bioplastik atau plastik terdegradasi (Biodegradable plastic).

PHB termasuk dalam golongan PHA yang merupakan plastik terdegradasi (Biodegradable Plastic). PHB termasuk golongan homopolimer dari D(-)- β -hidroksi butirat ($\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$)_n dan bentuk molekulnya dapat dilihat seperti pada Gambar 1.

PHB dapat diproduksi oleh mikrobia di dalam sel merupakan cadangan makanan yang memiliki bobot mencapai 90% berat badannya (Kalnis, 1999), tetapi pada saat terjadi defisiensi makanan maka PHB ini akan digunakan kembali sebagai sumber karbon, hal ini berarti PHB dapat didegradasi secara intraseluler. Jika PHB dapat didegradasi secara intraseluler maka sangat mungkin jika PHB yang telah dihasilkan dapat didegradasi secara ekstraseluler (Jendrossek dkk., 2000). Hal inilah yang mendorong peneliti untuk mempelajari biodegradasi secara ekstraseluler.

Biodegradasi secara ekstraseluler diartikan bahwa PHB yang telah dihasilkan, kemudian dipakai sampai akhirnya dibuang ke alam pasca digunakan, maka produk ini dapat diuraikan dan dijadikan sumber makanan oleh mikroorganisme. Biodegradasi PHB melalui dua tahap proses yaitu tahap adsorpsi dan tahap reaksi hidrolisis. Mikroorganisme yang terdapat dalam media sebagian mampu bertahan dan memproduksi PHB depolimerase yang merupakan enzim pemecah PHB. Mula-mula mikroba ini teradsorpsi pada permukaan PHB, kemudian PHB mengalami reaksi hidrolisis menjadi bagian-bagian rantai pendek seperti monomer dan oligomer yang larut dalam air dan dapat menjadi sumber karbon bagi mikroorganisme dalam media (Sudesh, 2000)

Proses biodegradasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya temperatur, nutrisi, pH, kandungan oksigen, kandungan air, media, dan jenis mikroorganisme. Pengujian sifat Biodegradabilitas PHB ini dapat diamati dengan perubahan karakteristik PHB selama biodegradasi, sehingga dapat ditentukan kecepatan biodegradasi dan melihat tahapan kerusakan yang terjadi pada PHB tersebut. Bio-



Gambar 1. Struktur molekul PHB

degradasi secara alamiah dapat terjadi dalam media cair misalnya dalam sungai atau laut dan pada media padat. Biodegradasi dapat terjadi pada tanah (*landfill*) menggunakan kompos. Hal ini mendorong perlunya pemikiran bahwa jika produk PHB ini digunakan dan dibuang setelah pemakaian dapat dirancang suatu sistem pengolahan limbahnya. Pemilihan media ini sangat berpengaruh pada jalannya biodegradasi sehingga sangat penting untuk diteliti lebih rinci. Pada penelitian ini dilakukan uji biodegradabilitas PHB komersial pada kondisi lokal. Media yang digunakan adalah media cair dengan lumpur aktif yang berasal dari sistem pengolahan limbah dari pabrik plastik sintetik.

Uji biodegradabilitas PHB pada media cair ini pernah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya. Penelitian yang dilakukan oleh Wouters dkk (1995) mendapatkan bahwa penurunan berat PHB mencapai 34 % setelah diinkubasi dalam sungai berair bersih selama 385 hari, sedangkan penurunan berat mencapai 31 % setelah diinkubasi pada perairan lain selama 270 hari.

METODOLOGI

Pada penelitian ini digunakan sampel PHB yang merupakan PHB komersial dari Swedia. Adapun larutan lumpur aktif didapatkan dari unit pengolahan limbah pabrik Pure Terephthalic Acid (PTA) dari Kawasan Industri Cilegon, Banten.

Persiapan Sampel

PHB yang berbentuk pelet dibuat menjadi PHB yang berbentuk lembaran. Pembuatan sampel lembaran PHB dilakukan dengan cara 2 g pelet PHB dihaluskan menjadi serbuk, kemudian dilarutkan dalam 50 mL kloroform dan diletakkan dalam petri dish. Setelah itu kloroform diuapkan dengan meletakkan petri dish dalam *water bath* sampai seluruh kloroform menguap. Setelah itu didapatkan sampel PHB yang berbentuk lembaran tipis dengan tebal sekitar 0,5 mm.

Persiapan Media

Lumpur diletakkan dalam wadah tertutup dan dibiarkan sekitar dua bulan. Setiap seminggu sekali ditambahkan 1 tetes asam posfat, 5 g urea dan 2 mL limbah dari pabrik tersebut dua minggu sebelum digunakan sebagai media pada uji biodegradabilitas asam posfat, urea dan limbah tidak diberikan lagi. Hal ini bertujuan mendapatkan media yang sudah mengalami defisiensi makanan setelah uji biodegradasi berlangsung.

Metode

Uji biodegradabilitas ini dilakukan dengan proses anaerob. Media larutan lumpur aktif dimasukkan ke dalam tempat uji biodegradasi dan sampel PHB diletakkan dalam media tersebut. Selanjutnya gas nitrogen dialirkan ke dalam tempat degradasi untuk menghilangkan oksigen. Biodegradasi berlangsung selama 15 minggu. Pengamatan yang dilakukan meliputi perubahan visual, kerusakan morfologi permukaan menggunakan alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM), penurunan kristalinitas menggunakan *x-ray diffractometer* dan penurunan berat molekul.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengamatan setelah inkubasi selama 15 minggu didapatkan bahwa terjadi perubahan visual dari sampel PHB. Adapun perubahan tersebut seperti terlihat pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa pada minggu pertama biodegradasi padatan PHB masih utuh, tetapi terdapat tanah atau lumpur yang sulit dibersihkan dan menempel pada pori-pori PHB. Pada minggu ke empat padatan PHB terbelah menjadi bagian cukup besar, hal ini disebabkan pengelupasan dan penipisan permukaan. Setelah minggu kedelapan bagian yang tipis dan belahan kecil semakin rusak sehingga hanya tertinggal bagian kecil, serta pada minggu ke dua belas padatan yang tersisa sangat sedikit dan sudah tercampur dengan tanah atau lumpur yang tidak bisa dibersihkan lagi.

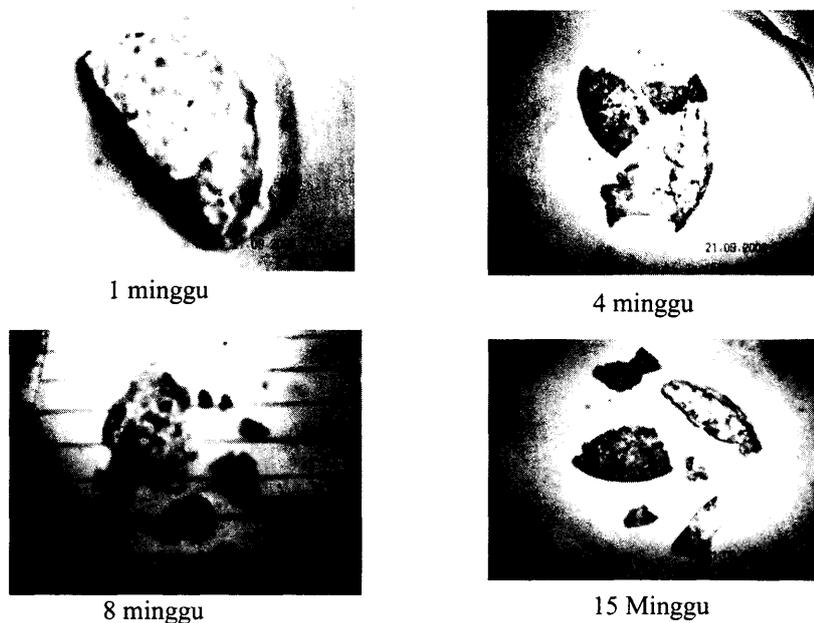
Perubahan yang sifatnya visual ini disebabkan oleh proses peruraian PHB. Hal ini diperkuat oleh data-data pengamatan lain, yang meliputi perubahan morfologi permukaan, penurunan berat, perubahan kristalinitas dan perubahan berat molekul, seperti yang dijelaskan berikut ini.

Perubahan Morfologi Permukaan

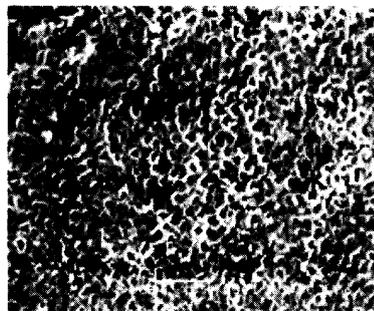
Proses biodegradasi dapat menyebabkan perubahan morfologi permukaan (Sudesh, 1999). Pada penelitian ini perubahan morfologi permukaan diamati dengan analisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy*

(SEM). Gambar 3 menunjukkan hasil SEM untuk sampel yang belum mengalami proses biodegradasi, sedangkan gambar 4 menunjukkan hasil SEM untuk sampel yang telah mengalami proses biodegradasi dengan masa inkubasi yang bervariasi.

Pada gambar 4 terlihat bahwa belum terlihat adanya perubahan morfologi setelah satu minggu inkubasi. Pori-pori yang terlihat di permukaan sampel tidak berbeda dengan yang ada pada sampel sebelum uji biodegradasi (gambar 3). Perubahan morfologi terlihat pada sampel minggu ke empat, dimana permukaan sampel PHB memperlihatkan serabut kecil acak yang



Gambar 2. Perubahan visual yang terjadi pada PHB selama biodegradasi



Gambar 3. Morfologi permukaan PHB sebelum uji biodegradabilitas

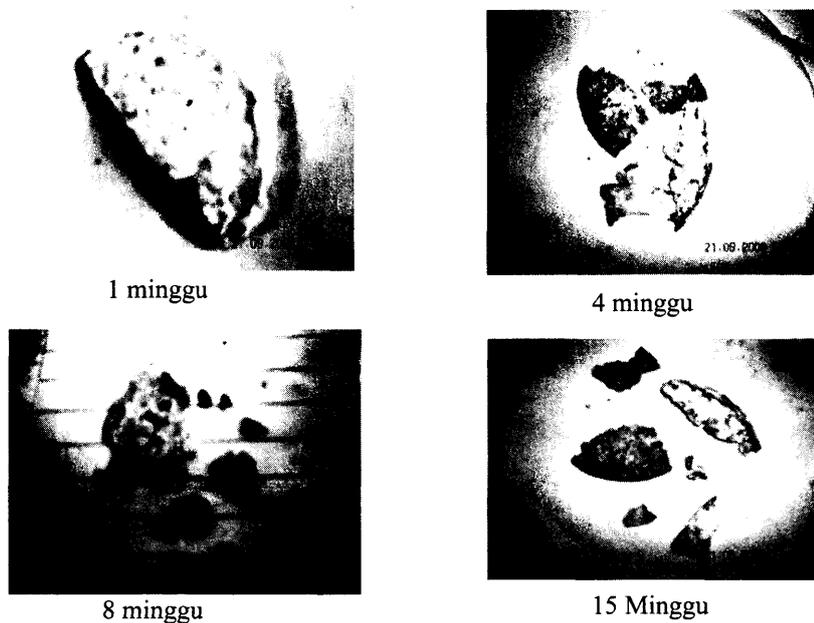
Perubahan yang sifatnya visual ini disebabkan oleh proses peruraian PHB. Hal ini diperkuat oleh data-data pengamatan lain, yang meliputi perubahan morfologi permukaan, penurunan berat, perubahan kristalinitas dan perubahan berat molekul, seperti yang dijelaskan berikut ini.

Perubahan Morfologi Permukaan

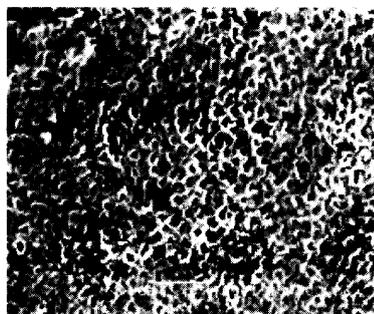
Proses biodegradasi dapat menyebabkan perubahan morfologi permukaan (Sudesh, 1999). Pada penelitian ini perubahan morfologi permukaan diamati dengan analisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy*

(SEM). Gambar 3 menunjukkan hasil SEM untuk sampel yang belum mengalami proses biodegradasi, sedangkan gambar 4 menunjukkan hasil SEM untuk sampel yang telah mengalami proses biodegradasi dengan masa inkubasi yang bervariasi.

Pada gambar 4 terlihat bahwa belum terlihat adanya perubahan morfologi setelah satu minggu inkubasi. Pori-pori yang terlihat di permukaan sampel tidak berbeda dengan yang ada pada sampel sebelum uji biodegradasi (gambar 3). Perubahan morfologi terlihat pada sampel minggu ke empat, dimana permukaan sampel PHB memperlihatkan serabut kecil acak yang



Gambar 2. Perubahan visual yang terjadi pada PHB selama biodegradasi



Gambar 3. Morfologi permukaan PHB sebelum uji biodegradabilitas

menutup pori-pori. Pada tahap ini diduga sudah terjadi proses peruraian polimer.

Pada minggu keenam, serabut mulai teratur membentuk lubang-lubang pori yang semakin besar, yang menunjukkan bahwa serabut kecil pada bagian luar terkelupas atau terlepas dari pelat utama PHB. Pada minggu kedelapan, permukaan yang lebih dalam tampak mulai merekah dan siap terkelupas dengan potongan mengikuti retakan pelat, sementara pori bagian dalam PHB masih terlihat.

Untuk gambar pada minggu kedua belas, permukaan dalam PHB berserabut acak dengan pori yang cukup besar akibat adanya bagian yang terkelupas dan bagian terluar tampak akan terkelupas. Pada minggu terakhir pengamatan tampak PHB telah memiliki pori yang sangat besar (lubang).

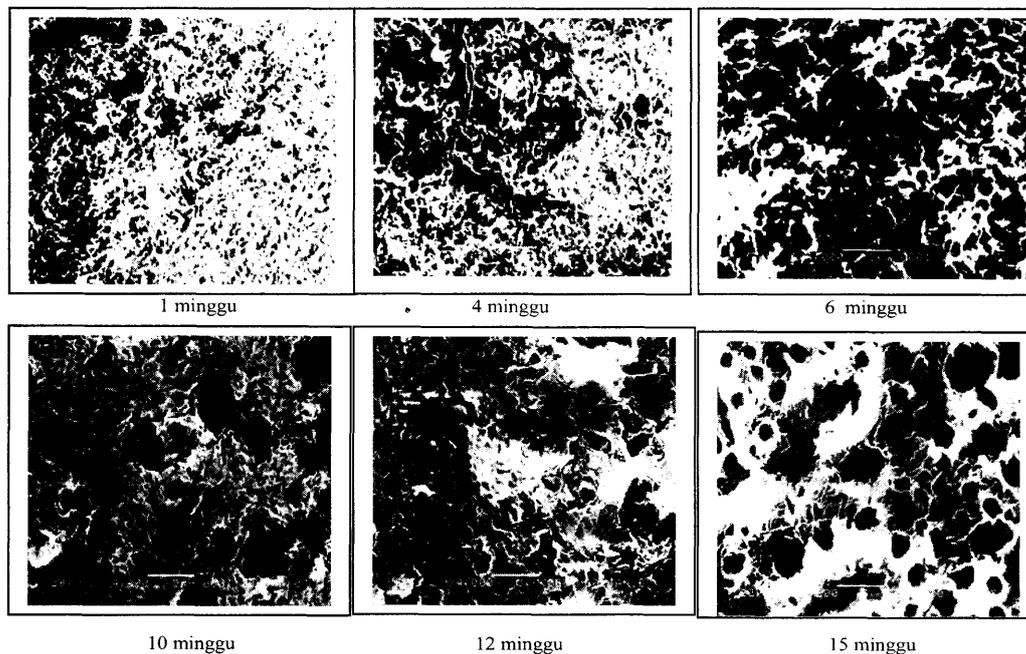
Kerusakan permukaan pelat PHB terlihat jelas pada tahap ini. Hal ini menunjukkan bahwa proses peruraian makin intensif dengan makin lamanya waktu inkubasi. Struktur polimer yang terdapat dalam PHB mengalami perubahan yang cukup penting, yang menye-

babkan perubahan sifat kelarutannya dalam air, sehingga bagian-bagian pelat PHB terlepas dan menyebabkan timbulnya pori yang makin besar. Hal ini juga didukung oleh perubahan kristalinitas selama proses biodegradasi, seperti yang akan dijelaskan kemudian. Ukuran pori-pori yang makin besar dengan makin lamanya waktu inkubasi juga diamati oleh Wang dkk (2004) dalam penelitiannya tentang biodegradasi PHB. Sementara itu, Rochmadi dkk (2006) mengamati perubahan yang terjadi pada morfologi permukaan dengan membandingkan sampel sebelum dan sesudah degradasi selama 6 minggu. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa lebih banyak mikroorganisme yang melekat pada PHA yang menggunakan pemecah NaOH dibanding dengan yang lainnya.

Penurunan Berat

Hasil pengamatan perubahan berat PHB selama biodegradasi dalam media cair secara kuantitatif dapat dilihat pada Gambar 5.

Pada Gambar 5 terlihat bahwa pada dua minggu pertama penurunan berat PHB hampir



Gambar 4. Perubahan morfologi permukaan PHB pada medium cair (perbesaran 4000 kali)

Hal ini juga menunjukkan bahwa setelah hampir dua minggu menyelubungi PHB, selaput ini menghilang dan diduga mulai terjadi reaksi hidrolisis dimana enzim PHB depolimerase mulai bekerja menghidrolisis pelat polimer. Mula-mula rantai polimer di hidrolisis menjadi monomer dan oligomer yang dapat larut dalam air (Sudesh, 2000), selanjutnya dikonsumsi oleh mikrobia sebagai sumber karbon.

Kecepatan penurunan berat PHB dalam media cair dapat dihitung berdasarkan data penurunan berat PHB, dan secara grafis ditunjukkan pada Gambar 6.

Pada Gambar 6 nampak bahwa untuk periode minggu pertama sampai keempat memiliki kecepatan $7,52 \cdot 10^{-3}$ g/hari dan pada minggu ke enam sampai ke dua belas memiliki kecepatan $1,3 \cdot 10^{-2}$ g/hari. Adapun kecepatan reratanya adalah sekitar $1,47 \cdot 10^{-2}$ g/hari.

Perubahan Kristalinitas PHB

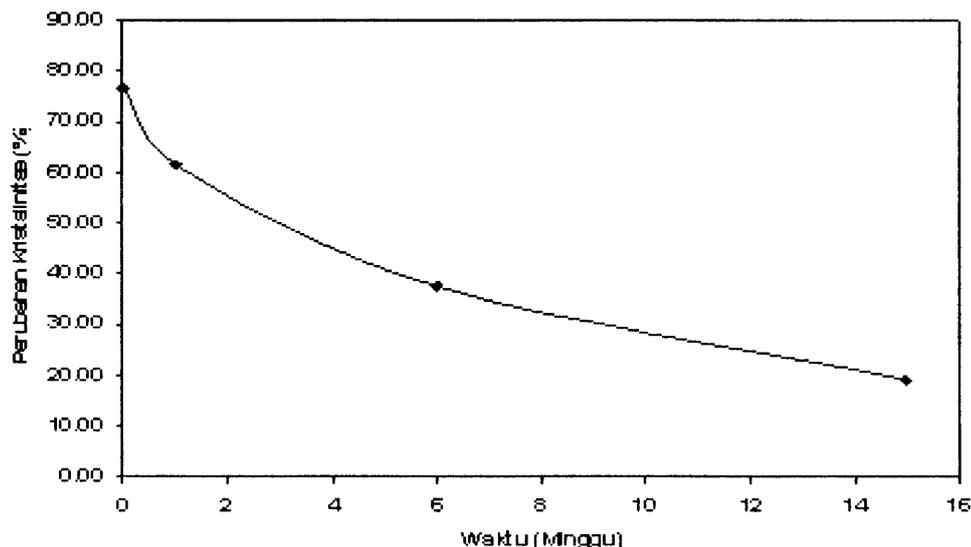
Biodegradasi dapat menyebabkan perubahan yang sangat signifikan terhadap kristalinitas PHB (Sudesh, 2000). Pengamatan perubahan kristalinitas ini dilakukan dengan menggunakan XRD. Pola difraksi x-ray yang tajam memberikan indikasi kristal sedangkan

pola yang terdifusi menunjukkan daerah amorf. Persentase kristalinitas kemudian dihitung dengan membandingkan difraktogram daerah kristal dengan luas total. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 7.

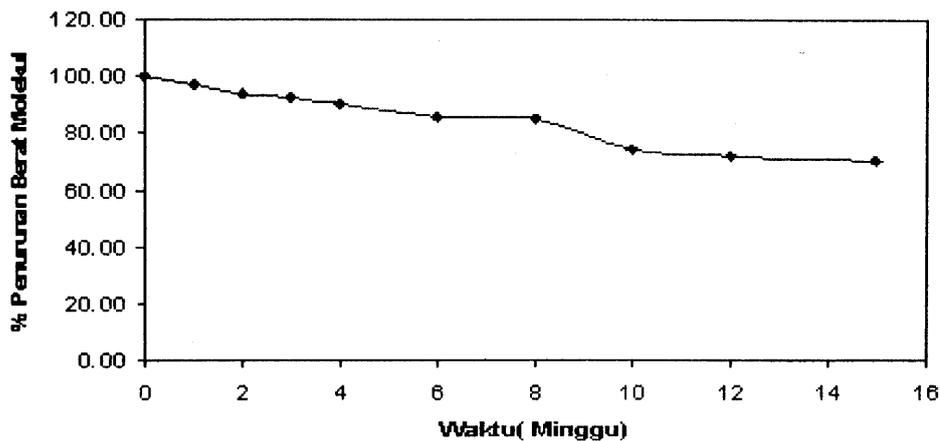
Semakin berkurangnya kristalinitas PHB berarti makin meningkatnya struktur amorph, yang menyebabkan makin berkurangnya kekerasan PHB. Perubahan kristalinitas selama proses biodegradasi ini masing-masing 38,31 %, 62,41 %, dan 80,59 %, untuk waktu inkubasi 1 minggu, 6 minggu, dan 15 minggu, atau kristalinitas turun rata-rata 0,55 % per hari. Data ini sedikit lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Kalnins (2002), yang memberikan penurunan kristalinitas PHB rata-rata sebesar 0,45 % per hari. Kondisi lingkungan yang berbeda kemungkinan menjadi penyebab perbedaan ini.

Perubahan Berat Molekul PHB

Proses biodegradasi dapat menurunkan berat molekul polimer termasuk PHB (Sudesh, 2000). Pada pengamatan Berat molekul sampel dari analisis viskosimetri menggunakan konstanta Mark and Houwik, dengan konstanta $K = 1,66 \cdot 10^{-4}$ dan $\alpha = 0,76$ maka didapat berat



Gambar 7. Penurunan kristalinitas selama proses biodegradasi



Gambar 7. Penurunan berat molekul PHB sampel selama biodegradasi

molekul sampel sebesar 87.200. Konstanta Mark and Houwik ini bukan khusus untuk PHB tetapi golongan ester, karena sampai saat ini belum ada konstanta khusus untuk PHB. Pada penelitian ini hanya menunjukkan kecenderungan penurunan berat molekul akibat dari proses biodegradasi, oleh karena itulah penurunan berat molekul dinyatakan dalam persentase. Adapun hasil pengamatan biodegradasi PHB ini dapat dilihat penurunan berat molekul yang terjadi pada Gambar 8.

Pada Gambar 8 dapat dilihat bahwa selama 15 minggu biodegradasi pada media cair, PHB mengalami penurunan berat molekul sekitar 29,52 % atau sekitar 0,28 % per hari. Pada penelitian yang dilakukan oleh Wang dkk (2004), selama 15 hari inkubasi terjadi penurunan berat molekul sekitar 40 %, atau kira-kira 2,6 % per hari.

Akan tetapi keduanya tidak mutlak dapat dibandingkan karena PHB sampel yang digunakan berbeda jenis yaitu P(HB-co-12%HHx).

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa terjadi perubahan visual PHB selama proses biodegradasi dalam waktu yang relatif singkat sekitar 15 minggu. Selain itu, dengan bertambahnya waktu biodegradasi maka akan

semakin rusak morfologi permukaannya yang dapat dilihat dari semakin besarnya pori-pori PHB. Penurunan berat selama biodegradasi di media cair menggunakan larutan lumpur aktif ini menghasilkan sekitar 22,91 % dengan kecepatan penurunan berat sekitar 1,47.10⁻² g/hari. Penurunan kristalinitas mencapai 57,44% dan penurunan berat molekul mencapai 29,52 %.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih disampaikan kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini. Penelitian ini terlaksana dengan dukungan dana dari Kementerian Riset dan Teknologi Republik Indonesia melalui Program Riset Unggulan Terpadu Internasional IV (RUTI IV) yang bekerjasama dengan Swedia dan Malaysia.

DAFTAR PUSTAKA

- Jendrossek D, 2001, *Extracellular Poly Hydroxyalkanoat Depolymerases : The Key Enzyme of PHA Degradation*, Institut für Mikrobiologie de Universität Stuttgart, Germany
- Kalnis M, Øics I, L., and Savenkova, Viesturs U, 2000, *Environmentally Degradable Polymeric Composite Materials*,

- www.environmental-expert.com/events/r2000/r2000.htm
- Rohmadi M, Firman W and Setiadi, T., 2006, *Uji biodegradabilitas produk PHA (Poly Hidroxyalkanoat) dari air limbah Tapioka*, Proceeding Seminar Nasional Teknik Kimia
- Sudesh K, Abe H., and Doi Y, 2000, *Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates : Biological Polyester*, Riken Institute, Hiroshiwa, Wako-shi, Saitama, 351-0198, Japan.
- Wang Y.W, Mo, W., Yao, H., Wu, Q. Chen, J., Che, G.Q., 2004, *Biodegradation Studies of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3 hydroxyhexanoate)*, Polymer Degradation and Stability 85,; 815-821
- Wouters A.C., Mergaret., A., and Swing, 1995, *In situ Biodegradation of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerat) in the Natural Water*, Can J Microbiol, 41,154-159