



MEMBRAN POLIURETAN DARI MINYAK BIJI KARET (*RUBBER SEED OIL*) DENGAN HEKSAMETILEN-1,6- DIISOSIANAT: SINTESIS*

Salfauqi Nurman, Marlina*, Saiful

Program Studi Magister Kimia, Pascasarjana Universitas Syiah Kuala
Jalan Tgk. Chiek Pante Kulu No. 5 Darussalam – Banda Aceh
Email: marlina_rachman@yahoo.com

Abstract. Polyurethane membrane made from Rubber Seed Oil has been produced within this research. Rubber seed oil has the hydroxyl number of $40,33 \text{ mg/g}$ and the iodine number of $154,05 \text{ g/g}$ which can be used as resource clusters; -OH, in order to make polyurethane. Rubber seed oil can react with hexamethylene-1,6-diisocyanate (HMDI) as another resource cluster, which is -NCO. The production of polyurethane membrane is done by varying the composition of rubber seed oil and HMDI, with the variations of 5:1; 5:3; 5:4; 5:5 dan 5:7 (v/w) and the polymerization temperature of $90\text{-}100^\circ\text{C}$ and the curing temperature of $165\text{-}170^\circ\text{C}$. The optimal polyurethane membrane is produced on the composition of 5:4 v/w which is homogenous, dry, quite elastic and is yellowish brown in colour. The IR results showed that there were urethan bonds formed (N-H on $\nu = 3300\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$) and the TGA results from polyurethane membrane showed that there were two decompositions on $394,5^\circ\text{C}$ dan $458,6^\circ\text{C}$.

Keywords: seed oil, Rubber, membran

I. PENDAHULUAN

Teknologi membran telah menjadi topik hangat dan berkembang secara pesat dalam beberapa tahun terakhir ini. Hal tersebut dipicu fakta bahwa pemisahan dengan membran memiliki banyak keunggulan yang tidak dimiliki metode-metode pemisahan lainnya. Keunggulan tersebut yaitu pemisahan dengan membran tidak membutuhkan zat kimia tambahan dan juga kebutuhan energinya sangat minimum [1], membran memiliki ketahanan kimia yang baik yang bisa bekerja pada kondisi proses yang sulit bahkan pada kondisi pH yang ekstrim [2]. Membran dapat bertindak sebagai filter yang sangat spesifik. Hanya molekul-molekul dengan ukuran tertentu saja yang bisa melewati membran sedangkan sisanya akan tertahan di permukaan membran. Selain keunggulan-keunggulan yang telah disebutkan, teknologi membran ini sederhana, praktis, dan mudah dilakukan [3,4]. Membran poliuretan (PU) dapat dibuat dari bahan baku minyak nabati dengan cara mereaksikan asam lemak bebas dan asam lemak yang telah teroksidasi yang berasal dari minyak jarak sebagai sumber hidroksi dengan 2,4-toluen diisocyanat (TDI) sebagai sumber isocyanat [5,6]. Membran PU dari minyak jarak dengan 4,4-disikloheksilmetan diisocyanat (MDDI) juga dapat disintesis [4]. Oleh karena itu,

dalam penelitian ini akan digunakan minyak biji karet yang direaksikan dengan heksametilen-1,6-diisocyanat (HMDI) untuk pembuatan membran PU. Untuk mendapatkan membran PU yang mempunyai kinerja yang baik, maka akan dicari kondisi sintesis yang sesuai yaitu dengan memvariasikan komposisi HMDI. Aplikasi teknologi membran PU dalam berbagai bidang telah berkembang di negara maju, diantaranya dalam bidang pangan, bioteknologi, lingkungan dan kesehatan [5,6]. Indonesia merupakan negara agraris yang memiliki beraneka ragam hayati, salah satu diantaranya tanaman karet (*Hevea brasiliensis*). Sampai saat ini hasil tanaman karet hanya dititikberatkan pada pengolahan lateks dan batangnya saja, sedangkan produk lainnya seperti bijinya belum mendapat perhatian yang lebih. Minyak dari biji karet (*rubber seed oil*) merupakan produk samping dari perkebunan karet yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber minyak untuk biodiesel [5]. Selain itu perlu ditingkatkan diversifikasi produk tanaman ini sebagai salah satu usaha untuk meningkatkan nilai tambah tanaman tersebut. Biji karet mengandung minyak 40-50% dari berat biji. Minyak biji karet mengandung 17-21% asam oleat, 35-38% asam linoleat, 21-24% asam linolenat, 1% asam arachidic, 5-12% asam stearat, 9-12% asam palmitat, dan 2-20% asam lemak bebas lainnya [5,7]. Minyak biji karet memiliki warna (*lovinbond*) 22R, 23.2Y, berat

jenis (30°C) 0.916, bilangan asam 43.62 mg KOH/g , asam lemak bebas 21.4, bilangan penyabunan 202.91 mg/KOH g dan bilangan iodine 136.21 $\text{g}^{12}/_{100}\text{g}$.

II. METODOLOGI

Bahan-bahan utama dalam penelitian ini adalah biji karet, heksameten-1,6-diisocianat (HMDI), kloroform, aquadest, asam asetat, fenofalein (pp), KOH 0,1 N, KI 15 %, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N, indikator amilum 1%, n-heksan. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, timbangan analitik, alat soklet, *rotary evaporator*, oven, hotplet, spektrofotometer infra merah (IR) dan *thermal thermogravimetric analysis* (TGA). Proses ekstraksi biji karet dimulai dari proses pembersihan biji karet, selanjutnya dikupas dan dikeringkan pada suhu kamar, dihaluskan menjadi serbuk dan diekstrak menggunakan soklet dengan pelarut n-heksan pada suhu 80°C selama 4 jam. Untuk memisahkan minyak biji karet dan n-heksan digunakan *rotary evaporator* pada suhu 60°C selama 30 menit [7].

Penentuan bilangan hidroksi dan bilangan iod

Bilangan hidroksi ditentukan dengan menimbang 2 gram sampel ditambahkan 4 mL reagen asetilasi, kemudian dipanaskan sampai suhu 98 °C selama 2 jam, didinginkan pada temperatur kamar. Aquades ditambahkan sebanyak 6 mL, dibilas tutup dan dinding botol, kemudian didiamkan selama 24 jam. Indikator pp 1% sebanyak 3-4 tetes ditambahkan dan dititrasi dengan larutan KOH 0,5 N. Cara yang sama dilakukan untuk blanko. Bilangan iod ditentukan dengan menimbang sekitar 0,03-0,04 gram minyak biji karet, kemudian dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer. Ditambahkan 10 mL kloroform dan 30 mL larutan hanus. Sampel disimpan selama 30 menit di tempat gelap. Setelah itu ditambahkan 10 mL larutan KI 15 % dan 100 mL aquadest. Dititrasi dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N sampai terjadi perubahan warna menjadi kekuning-kuningan. Ditambahkan 1-2 mL larutan amilum dan dititrasi kembali dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N sampai larutan berubah menjadi jernih. Cara yang sama dilakukan untuk blanko.

Pembuatan membran PU

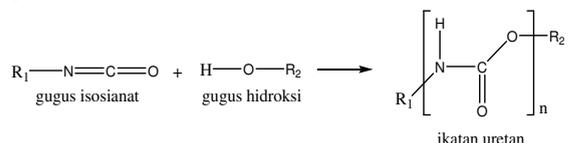
Larutan *dope* poliuretan dihasilkan dengan mereaksikan minyak biji karet dengan HMDI. Komposisi minyak bijik karet sebagai sumber –OH 5 ml dan komposisi HMDI sebagai sumber gugus -NCO bervariasi 1, 3, 4, 5 dan 7 gram, dengan suhu polimerisasi 90-100°C selama 60

menit. Untuk mendapatkan membran yang berupa lembaran, maka larutan *dope* tersebut dicetak di dalam cawan petri, kemudian *dicuring* dalam oven dengan suhu 165-170°C selama 8 jam. Setelah lembaran membran terbentuk, maka dilepas dalam air yang mengalir dengan bantuan spatula[6].

Karakterisasi gugus fungsi membran PU menggunakan spektrofotometer infra merah (IR) dan analisa termal menggunakan *thermal thermogravimetric analysis* (TGA).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

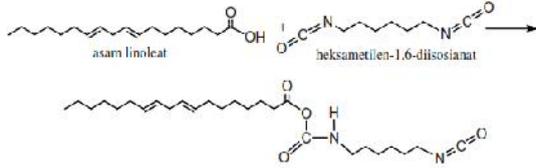
Biji karet yang digunakan diambil dari perkebunan warga di Desa Gunong Kleng, Kecamatan Meureubo, Kabupaten Aceh Barat, Provinsi Aceh. Proses ekstraksi minyak biji karet dimulai dengan pengupasan biji karet, 1 Kg biji karet menghasilkan 612,40 gram daging biji dan 387,60 kulit biji karet. Setelah pengeringan untuk mengurangi kadar air dalam daging biji, maka daging biji karet berkurang menjadi 411,85 gram. 411,85 gram daging biji karet kemudian diekstrak menggunakan n-heksan pada suhu 80°C selama 4 jam, hasil ekstrak dipisahkan dengan pelarutnya menggunakan *rotary evaporator* pada suhu 60°C selama 30 menit dan menghasilkan minyak biji karet sebanyak 167,86 gram, 40.76% dari berat daging biji kering. Minyak biji karet yang dihasilkan berwarna kuning dengan berat jenis 0.9108 g/ml pada 30°C. Penentuan bilangan iod dan bilangan hidroksi secara titrasi. Bilangan iod dan bilangan hidroksi minyak biji karet yang dihasilkan berturut-turut yaitu 154,05 $\text{g}^{12}/_{100}\text{g}$ dan 40,33 mg/g . penentuan bilangan iod dan bilangan hidroksi adalah untuk mengetahui jumlah ikatan rangkap dan jumlah gugus OH pada minyak yang akan dimanfaatkan untuk pembuatan membran PU. Dengan bilangan hidroksi 40,33 mg/g menunjukkan adanya gugus –OH pada minyak biji karet yang dapat dimanfaatkan untuk pembuatan membran PU[8,9], seperti yang terlihat pada Gambar 1 yaitu reaksi antara gugus –NCO dan gugus –OH untuk pembentukan uretan.



Gambar 1. Reaksi pembentukan uretan

Pembentukan poliuretan dengan bahan dasar minyak biji karet dan HMDI, adalah dengan memanfaatkan gugus –OH pada minyak dan gugus –NCO pada HMDI, seperti yang terlihat pada Gambar 2 reaksi asam linoleat dengan HMDI karena asam linoleat merupakan asam lemak

terbanyak pada minyak biji karet, yaitu sekitar 35-38%. Variasi komposisi HMDI yang digunakan untuk pembuatan membran PU dapat dilihat pada Tabel 1.

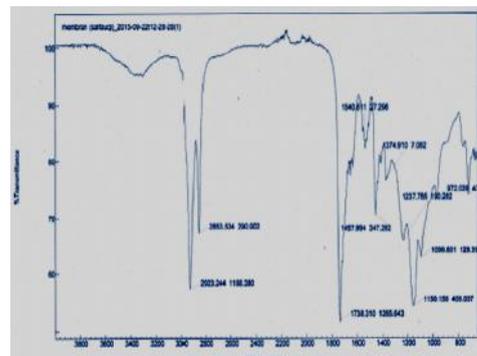


Gambar 2. Reaksi asam linoleat dengan HMDI



Gambar 3. Membran PU dengan komposisi 5:4 $\frac{v}{w}$, suhu polimerisasi 90-100°C dan suhu *curing* 165-170°C

polimerisasi 90-100°C dan suhu *curing* 165-170°C menunjukkan hasil yang lebih bagus dari pada variasi lainnya, membran PU yang dihasilkan bersifat homogen, kering (tidak berminyak), elastis dan berwarna kuning kecoklatan, seperti yang terlihat pada Gambar 3. Analisa gugus fungsi dengan IR untuk melihat terbentuknya uretan, hasil analisa IR pada Gambar 4 menunjukkan bahwa spektrum yang dihasilkan oleh membran PU dengan komposisi optimum, terlihat bahwa terbentuknya gugus -NH dari uretan pada bilangan gelombang 3300-3400 cm^{-1} dan gugus C=O pada 1738 cm^{-1} [4,10-12]



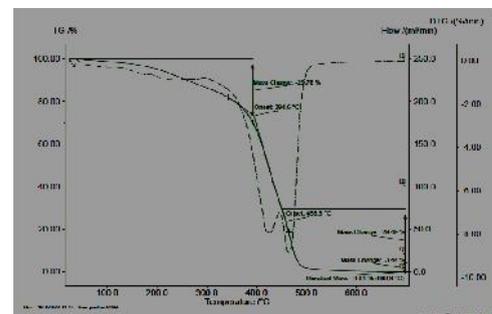
Gambar 4. Spektrum IR membran PU dari minyak biji karet

Tabel 1. Variasi komposisi pada pembuatan membran PU

No	Komposisi		Polimerisasi		Curing		Keterangan visual membran PU
	MBK (ml)	HMDI (gram)	T (°C)	t (menit)	T (°C)	t (menit)	
1	5	1	90-100	60	165-170	480	homogen, tidak kering, mudah sobek, kuning kecoklatan, bergelombang
2	5	3	90-100	60	165-170	480	homogen, sedikit tidak kering, sedikit elastis, kuning kecoklatan, bergelombang
3	5	4	90-100	60	165-170	480	homogen, kering, elastis, kuning kecoklatan, bergelombang
4	5	5	90-100	60	165-170	480	homogen, kering, sedikit kaku, kuning kecoklatan, bergelombang
5	5	7	90-100	60	165-170	480	homogen, kering, kaku, kuning kecoklatan, bergelombang

MBK = Minyak biji karet
HMDI = Heksametilen-1,6-diisocyanat

Tabel 1 menunjukkan bahwa dengan variasi komposisi HMDI menghasilkan membran PU yang berbeda karakteristiknya. Komposisi HMDI 1 gram menghasilkan membran PU yang tidak kering (berminyak) hal itu disebabkan karena masih banyak sisa minyak yang tidak bereaksi, sedangkan apabila komposisi HMDI berlebih akan menghasilkan membran PU yang kering, sedikit kaku dan tidak elastis. Sehingga perlu dicari komposisi yang sesuai antara HMDI dan minyak biji karet agar menghasilkan membran PU yang optimum. Komposisi yang sesuai antara minyak biji karet dan HMDI yaitu 5:4 $\frac{v}{w}$ dengan suhu



Gambar 5. Kurva TGA dan DTG membran PU dari minyak biji karet

Analisa termal membran PU menggunakan *thermal thermogravimetric analysis* (TGA), TGA digunakan untuk mengukur perubahan berat sampel yang dipengaruhi oleh suhu, hasil TGA terlihat pada Gambar 5 yang menunjukkan bahwa terjadi dua tahap dekomposisi pada 394,5°C dan 458,6°C, hasil itu juga terlihat dengan DTG yang menghasilkan dua tahap degradasi yang berbeda 420°C dan 460°C. Suhu degradasi awal tergantung pada stabilitas termal dari titik terlemah dalam struktur makromolekul yaitu dekomposisi ikatan uretan menjadi isosianat dan alkohol, pembentukan amina primer dan gugus olefin pada rantai poliester. Suhu degradasi berikutnya karena degradasi ikatan uretan dan unit yang paling termotabil, gugus aromatik dan kelompok ester dari segmen lunak dalam struktur makro molekul [10,12].

KESIMPULAN

Minyak biji karet yang dihasilkan dari biji buah karet dengan proses sokletasi menghasilkan rendemen 40.76 %, minyak biji karet yang dihasilkan memiliki berat jenis 0.9108 $\frac{g}{ml}$ pada 30°C, bilangan hidroksi 40,33 $\frac{mg}{g}$ dan bilangan iod 154,05 $\frac{g}{g}$. Pembuatan membran PU menggunakan beberapa variasi komposisi HMDI. Membran PU yang optimum pada komposisi minyak biji karet dan HMDI 5:4 $\frac{v}{w}$ dengan suhu polimerisasi 90-100°C dan suhu *curing* 165-170°C, menunjukkan hasil yang lebih bagus dari pada variasi lainnya, yaitu bersifat homogen, kering (tidak berminyak), elastis dan berwarna kuning kecoklatan. Hasil IR menunjukkan terbentuknya gugus -NH pada bilangan gelombang 3300-3400 cm^{-1} dan gugus C=O pada 1738 cm^{-1} , hasil TGA menunjukkan bahwa terjadi dua tahap dekomposisi pada 394,5°C dan 458,6°C, hasil itu juga terlihat dengan DTG yang menghasilkan dua tahap degradasi yang berbeda 420°C dan 460°C.

REFERENSI

1. Mehdi, T. M., Sadeghi, M., Pourafshari, C. M. and Khosravi, A., *Gas Separation Properties of Poly (Ethylene Glycol)/Poly(Tetramethylene Glycol) Based Polyurethane Membrane*, Journal of Membrane Science, 415-416, 469-477, 2012.
2. Nunes, S.P. and Peinemann, K.V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley VCH-Verlag GmbH, Germany, 2001.
3. Wahyu, H., 2007, *Teknologi Membran*, <http://majarimagazine.com/2007/11/teknologi-membran>, akses 28 februari 2015.
4. Humberto, J. S. A. J., Assuncao, D. B., Meneguzzi, A., Arthur, C. F. and Dani, F. R. A., *Castor Oil and Commercial Thermoplastic Polyurethane Membrane Modified with Polyaniline: A Comparative Study*, Journal Materials Research, 16(4), 860-866, 2013.
5. Marlina, *Pemanfaatan Asam Lemak Bebas Teroksidasi dari Minyak Jarak untuk Sintesis Membran Poluretan*, Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan, 6(2), 67-70, 2007.
6. Setyawardhani, D. A., Distantina, S., Dewi, N. and Utami, M. D., *Pembuatan Biodiesel Berkualitas Baik Dengan Acid Pre-Treatment*, Ekuilibrium, 9(1), 11-15, 2010.
7. Novia, Yuliyati, H. and Yuliandhika, R., *Pemanfaatan Biji Karet Sebagai Semi Drying Oil Dengan Metode Ekstraksi Menggunakan Pelarut N- Heksana*, Jurnal Teknik Kimia, 16(4), 2009.
8. Stevens, M. P., *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, Inc University of Hartford, 468-474, 1989.
9. Brydson, *Plastic Material*, Hartnolds, Great Britain, 756 – 782, 1995.
10. Das, B., Konwar, U., Mandal, M. and Karak, N., *Sunflower Oil Based Biodegradable Hyperbranched Polyurethane As a Thin Film Material*, Industrial Crop and Products, 44, 396-404, 2012.
11. Saalah, S., Chuah, L. A., Min, M. A., Zah, M. A., Zah, M. S., Radiah, D. A. B., Basri, M. and Rose, E. J., *Waterborne Polyurethane Dispersions Synthesized from Jatropha Oil*, Journal Industrial Crops and Products, 64, 194-200, 2014.
12. Gurunathan, T., Mohanty, S. and Nayak, S. k., *Isocyanate Terminated Castor Oil-Based Polyurethane Prepolymer: Synthesis and Characterization*, Journal Progress in Organic Coatings, 80, 39-48, 2014.
13. Siahaan, S., Setyaningsih, D. dan Hariyadi, *Potensi Pemanfaatan Biji Karet (Hevea Brasiliensis Muell.Arg) Sebagai Sumber Energi Alternatif Biokerosin*, Jurnal Teknologi Industri Pertanian, 19(3), 145-151, 2011.
14. Bakare, I. O., Okieimen, F. E., Pavithran, C., Abdul, H. P. S. K. dan Brahmakumar, M., *Mechanical and Thermal Properties of Sisal Fiber-Reinforced Rubber Seed Oil-Based Polyurethane Composites*, Material and Design, 31, 4274-4280, 2010.
15. Wolińska, A. G., Muszynski, J. dan Jankowski, A., *Applications of Polyurethane Based Membranes in Peraporation Separation*, Journal Chem, Paper, 54(6a), 389-392, 2000.
16. Seo, E. H. and Na, K., *Polyurethane Membrane with Porous Surface for Controlled Drug Release in Drug Eluting Stent*, Journal Biomaterials Research, 2014.
17. Marlina, Surdia, N.M., Radiman, C.L., Achmad, *Pengaruh Variasi Konsentrasi Asam Sulfat pada Proses Hidroksilasi Minyak Jarak (Castor Oil)*, jurnal Matematika dan Sains, 9(2), 249-253, 2000