

SINTESIS DIBENZIL TEREFTALAT MELALUI DEPOLIMERISASI PLASTIK POLI(ETILENA TEREFTALATE) SEBAGAI ALTERNATIF DAUR ULANG PLASTIK BEKAS

Suwardi, Crys Fajar Partana, Agus Salim, dan Dyah Anitasari

Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Negeri Yogyakarta, Karangmalang, Yogyakarta 55281, Indonesia

E-mail: sainswar@yahoo.com

Abstrak

Sintesis dibenzil tereftalat dilakukan melalui degradasi poli(etilena tereftalat) secara refluks dalam benzil alkohol pada temperatur 145-150 °C selama 20, 24, dan 28 jam menggunakan katalis zink asetat. Hasil degradasi dimurnikan dengan rekristalisasi dalam metanol dan kemudian titik leleh, spektra FTIR, RMN ¹H, dan pemisahan secara TLC ditentukan. Titik leleh produk degradasi selama 28 jam adalah 98-99°C. Berdasarkan spektra FTIR diketahui senyawa hasil degradasi memiliki gugus OH dari benzil alkohol pengotor (3431,1 cm⁻¹), C=O (1716,5 cm⁻¹), C-O (1272,9 cm⁻¹), CH alifatik (sekitar 2950 cm⁻¹), dan aromatik (sekitar 3050 cm⁻¹), benzen monosubstitusi (727,1 dan 696,3 cm⁻¹), dan benzen disubstitusi (383,8 cm⁻¹), sedangkan pada spektra RMN ¹H menunjukkan pergeseran kimia pada 8,2 ppm (s, 10 H aromatik monosubstitusi), 7,5 ppm (s, 9 H yaitu 4 H aromatik disubstitusi dan 5 H aromatik benzil alkohol), 5,4 ppm (s, 1 H yang berikatan dengan O pada benzil alkohol), 4,8 ppm (s, 4 H metilen), dan 2,9 ppm (s, 7 H dari pengotor lain). Pada lempeng TLC terlihat noktah tunggal pada hasil degradasi selama 28 jam, yang dapat menunjukkan senyawa tunggal. Berdasarkan hasil karakterisasi ini dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil degradasi adalah dibenzil tereftalat yang masih mengandung benzil alkohol dan pengotor lain.

Abstract

Synthesis Dibenzyl Terephthalate Through Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) as Alternative of Waste Plastics Recycling. Synthesis dibenzyl terephthalate were done through PET degradation by refluxing in benzyl alcohol at 145°C temperature for 20, 24, and 28 hours in the presence of zinc acetate catalyst. The result of degradation was purified by recrystallization in methanol and then melting point (mp), FTIR, ¹H NMR spectra, and TLC spot were determined. The melting point of product degradation for 28 hours was 98-99 °C. Based FTIR spectra known that compounds of product degradation have OH, C=O, C-O, CH, monosubstituted benzene, disubstituted benzene groups, while on ¹H NMR spectra showed chemical shift at 8.2 ppm (s, 10 H of monosubstituted benzene), 7.5 ppm (s, 9 H consist of 4 H disubstituted benzene and 5 H of aromatic benzyl alcohol), 5.4 ppm (s, 1 H from OH benzyl alcohol), 4.8 ppm (s, 4 H of methylene), and 2.9 ppm (s, 7 H of other traces). The single spot of TLC plate indicated that product degradation for 28 hours might be a single compound. Based these characterization concluded that compound of product degradation was dibenzyl terephthalate contains benzyl alcohol and other traces.

Keywords: degradation, poly(ethylene terephthalate), dibenzyl terephthalate, softdrink bottles

1. Pendahuluan

Plastik poli(etilena tereftalat) (PET) telah menjadi kebutuhan yang penting bagi kehidupan manusia. Bahan ini biasanya dimanfaatkan sebagai fiber dan pengemas. Disamping itu juga menjadi bagian pokok pada komponen eksterior dan interior bodi mobil. Komponen plastik banyak menawarkan banyak keuntungan

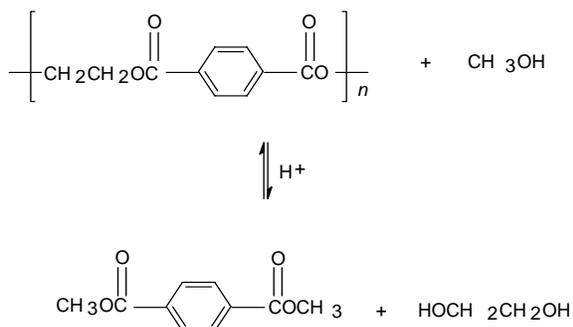
dibanding bahan lain seperti baja, paduan logam non-ferro, keramik dan gelas. Plastik bobotnya ringan, yang menyebabkan komponen lebih ringan, mobil lebih ringan. Plastik dapat dicetak dengan mudah menjadi bentuk yang rumit. Banyak produk plastik, khususnya yang digunakan untuk pengemas, memiliki periode pemakaian yang pendek dan segera dibuang. Karena ada sebagian daerah yang kekurangan lahan untuk penimbunan, suatu usaha pemberian insentif untuk

pendaur ulang limbah telah diberikan untuk mengurangi limbah yang ditimbun. Sedangkan produk kertas sekitar 20% dan wadah aluminium 30% telah didaur ulang, hanya 1 % plastik buangan yang didaur ulang. Terdapat beberapa faktor yang memberikan sumbangan terhadap kecilnya daur ulang plastik saat ini. Harga plastik daur ulang tidak kompetitif dibandingkan plastik “asli” yang dibuat dari petrokimia. Faktor kontribusi lain melibatkan problem pemilahan (*sorting*) produk limbah plastik menjadi katagori yang bervariasi. Jika pemilahan ini tidak dilakukan, produk yang dibuat dari campuran plastik yang digunakan akan rendah mutunya [1].

Menurut Donahue dkk. [2] usaha untuk mempraktekkan sintesis polimer di laboratorium adalah sebuah tantangan bagi mahasiswa terutama karena faktor keselamatan. Banyak reaksi polimerisasi memerlukan kondisi ketat (*harsh condition*) seperti temperatur dan tekanan tinggi dan reaktor yang khusus. Banyak prosedur menggunakan bahan kimia yang berbahaya dan toksik seperti fosgen, isosianat, dan benzoil peroksida. Disamping itu, katalis yang mahal, atmosfer inert, dan kondisi *anhydrous* sering esensi untuk keberhasilan sintesis.

Penelitian depolimerisasi PET terakhir adalah hidrolisis PET dengan kalium *tert-butoksida* atau kalium *hidroksida* yang direfluks dalam pentanol untuk menghasilkan asam tereftalat [1].

Perusahaan kimia *Du Pont Chemical* telah melakukan reaksi transesterifikasi PET terkatalisis asam dengan metanol (metanolisis) pada temperatur dan tekanan tinggi untuk menghasilkan dimetil tereftalat dan etilen glikol seperti terlihat pada Gambar 1 sebagai salah satu cara daur ulang plastik PET secara kimia. Pada saat ini, daur ulang PET secara fisik lebih bergairah secara ekonomi daripada proses daur ulang secara kimia dan akibatnya daur ulang secara kimia tidak dipraktekkan secara luas [2].



Gambar 1. Reaksi transesterifikasi PET dengan methanol

Solvolisis atau daur ulang PET secara kimia telah menjadi subyek kajian yang menarik bagi sejumlah ilmuan dan perusahaan industrial sebagai stok berharga bagi proses kimia. Diantara metoda daur ulang poliester, daur ulang secara kimia adalah sangat menarik karena spektrum agen pendegradasi yang lebar dan variasi produk yang beragam. Diantara metoda solvolisis PET, tiga proses yang memiliki arti penting secara komersial adalah glikolisis, metanolisis, dan hidrolisis [3].

Sumber utama limbah PET dihasilkan pada tahap proses yang bervariasi dalam produksi poliester fiber dan filamen, dan limbah botol bekas-pakai. Garmen yang telah digunakan yang terbuat dari poliester fiber dan filamen akan menjadi sumber limbah PET yang potensial. Terdapat dua perbedaan utama dalam karakteristik limbah poliester dari fiber dan botol. Berat molekul limbah fiber lebih rendah daripada botol. Viskositas intrinsik limbah fiber berkisar antara 0,55 – 0,65, sedangkan untuk limbah botol berkisar 0,70 – 0,80. Perbedaan lain adalah dalam struktur kimia dari polimer. PET dengan *grade* fiber adalah homopolimer yang dibuat dari monoetilen glikol (MEG) dan asam tereftalat murni (PTA) atau dimetil tereftalat (DMT), kecuali untuk fiber khusus seperti poliester yang mudah diwarnai (*dyeable*) dan tahan api. PET *grade* botol adalah kopolimer yang didasarkan pada MEG, PTA dan komonomer dengan jumlah kecil (2 – 12%) seperti asam isofthalat (IPA), sikloheksana dimetanol (CHDM) dan sebagainya. Berat molekul atau viskositas intrinsik dari polimer memiliki efek besar pada viskositas lelehannya dan kemampuan *spinning*-nya. Perbedaan viskositas lelehan dan kemampuan ekstensibilitas dari jenis limbah PET mempengaruhi proses daur ulang dan opsi produk yang berharga untuk pemanfaatan limbah fiber dan botol. PET dengan *grade* botol adalah kopolimer yang dimodifikasi untuk mengurangi kemampuan pengkristalan polimer, sedemikian sehingga untuk mencapai pemrosesan menjadi botol dengan kejernihan yang baik. Modifikasi secara kimia akan mempengaruhi sifat-sifat fiber, seperti *modulus* dan *dyebilitas*, bila limbah dengan *grade* botol didaur ulang menjadi fiber atau filamen. Pilihan daur ulang limbah PET dapat digolongkan menjadi tiga rute yaitu pemrosesan kembali tekstil, daur ulang secara fisik dan daur ulang secara kimia [4]. Daur ulang PET secara fisik melibatkan pelelehan kembali limbah padat dalam *extruder* untuk pembuatan pelet menjadi butiran atau untuk pemrosesan lelehan langsung menjadi produk yang bernilai tambah. Dalam proses daur ulang PET secara kimia, limbah PET didepolimerisasi secara kimia menjadi monomer dasar atau oligomer. Pilihan yang berbeda bagi daur ulang secara kimia adalah (a) perolehan kembali monomer dasar yaitu MEG, PTA, atau DMT, (b) glikolisis PET dengan MEG menjadi monomer, BHET dan oligomer lain, diikuti polikondensasi menjadi PET untuk peletisasi atau *spinning* lelehan secara langsung menjadi fiber (c)

dekomposisi PET dengan PEG dan reaksi dekomposisi produk dengan maleat anhidride untuk membentuk poliester tak jenuh untuk komposit yang diperkuat fiber, (d) dekomposisi PET dengan glikol diikuti dengan reaksi dari produk yang diterminasi hidroksil dengan asam dikarboksilat, untuk menghasilkan polioli poliester untuk busa poliuretan atau produk elastomerik [4-6].

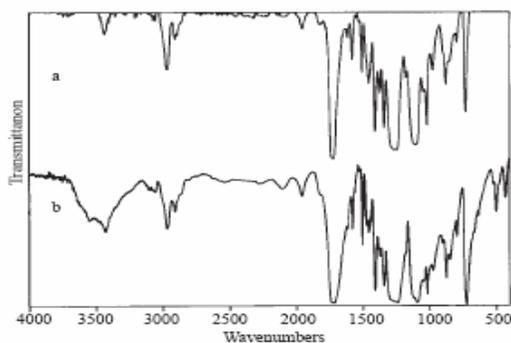
Tiga metode yang dikembangkan untuk dekomposisi limbah PET menjadi asam terftalat adalah hidrolisis dengan air bertekanan, hidrolisis asam dalam keberadaan asam anorganik, dan penyabunan dengan alkali [4].

Dimetil tereftalat (DMT) adalah bahan baku utama untuk produksi PET. Selama tahun 1960 dan 1970, proses metanolisis tekanan tinggi telah dikembangkan untuk daur ulang limbah PET melalui regenerasi DMT. Proses melibatkan depolimerisasi limbah dalam jumlah besar metanol dalam keberadaan katalis pada tekanan tinggi (20 – 25 kg/cm²) dan temperatur 180^oC selama 3 hingga 5 jam [4,7].

Untuk membantu dalam identifikasi hingga pemilahan dan daur ulang produk plastik, Masyarakat Industri Plastik mengembangkan suatu kode identifikasi plastik. Kode ini terdiri dari sebuah angka dari 1-7 yang ditempatkan dalam segitiga anak panah lengkung. Meskipun pengkodean ini sifatnya sukarela. Kode 1 menunjukkan bahwa bahan plastik tersebut dari poli(etilene tereftalat) [4].

Spektrum PET ditunjukkan pada Gambar 2. Puncak-puncak khas terlihat pada bilangan gelombang (cm⁻¹), 1724 untuk gugus C=O, 1400 – 1600 untuk gugus C=C, 2967 – 2909 untuk C-H alifatik, dan 3060 untuk C-H aromatic ulur [8].

Mengingat depolimerisasi plastik PET oleh *Du Pont Chemical* tidak mungkin dilakukan di laboratorium dan untuk pengembangan Praktikum Kimia Fisik, maka penelitian daur ulang plastik ini akan dilakukan melalui



Gambar 2. Spektrum FTIR: a) poli(etilena tereftalat), b) PET terancangkok n-vinylimidazole (n-VI)

depolimerisasi plastik PET untuk menghasilkan monomer blok pembangun menggunakan kondisi yang relatif tidak ketat. Penelitian ini diharapkan dapat memperkecil masalah yang melekat dalam sintesis polimer seperti keharusan kondisi tekanan dan temperatur polimerisasi yang tinggi serta reaktor khusus.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai mata praktikum dalam Praktikum Kimia Fisik dan sehingga kelak mahasiswa dapat bekerja dengan sampel riil yaitu botol minuman ringan yang mudah didapat serta membangkitkan kesadaran bahwa daur ulang plastik dapat dilakukan tidak hanya secara fisik tetapi dapat juga secara kimia serta menemukan bahwa botol minuman ringan bukanlah bahan inert seperti yang terpikir semula

2. Metode Penelitian

Sampel dalam penelitian ini adalah botol minuman ringan sebagai sumber PET. Metode yang dipergunakan meliputi sintesis dibenzil tereftalat secara alkoholisis (dalam benzil alkohol), penentuan spektra FTIR dan RMN ¹H serta pencatatan noktah (*spot*) pada lempeng TLC.

Prosedur sintesis dibenzil tereftalat dilakukan sebagai berikut bahwa Plastik PET dari botol minuman ringan seberat 3,057 g yang telah dipotong-potong dimasukkan ke dalam labu alas bulat 100 ml yang telah berisi batang magnet yang dilapisi teflon, 30 ml benzil alkohol, dan 0,601 g zink asetat. Setelah kondenser pendingin air dipasang, campuran diaduk dan direfluks selama 20, 24, dan 28 jam. Campuran hasil dicuci dengan air terdistilasi 100 ml dan air didekantasi dari campuran. Setelah penambahan 50 ml metanol ke dalam campuran hasil, lalu didinginkan dalam *ice bath* untuk menghasilkan kristal putih dibenzil tereftalat belum murni yang dikumpulkan melalui filtrasi isap. Produk ini dilarutkan dalam 100 ml metanol panas dan filtrasi panas dilakukan untuk menghilangkan pengotor yang tak larut. Filtrat diuapkan hingga tinggal separo pada *hot plate* dan dibiarkan mendingin pelan-pelan sampai temperatur kamar. Setelah pendinginan lanjut dalam *ice bath*, produk yang telah dianggap murni dikumpulkan melalui filtrasi isap dan dibiarkan sampai kering di udara.

Data titik leleh zat hasil sintesis dibandingkan dengan data literatur (titik leleh dibenzil tereftalat, DBT 96,5 – 97^oC). Jika titik leleh DBT hasil sintesis sama atau mendekati data ini maka dapat dikatakan sudah cukup murni. Dari spektra FTIR akan diketahui puncak khas seperti gugus C=O, C=C, C-H alifatik, dan C-H aromatic ulur, sedang dari RMN ¹H dapat diketahui jumlah proton metilen dan aromatik serta multiplisitasnya. Kromatografi lapis tipis diperlukan

untuk mengetahui fraksi molekuler yang ada dalam zat hasil sintesis.

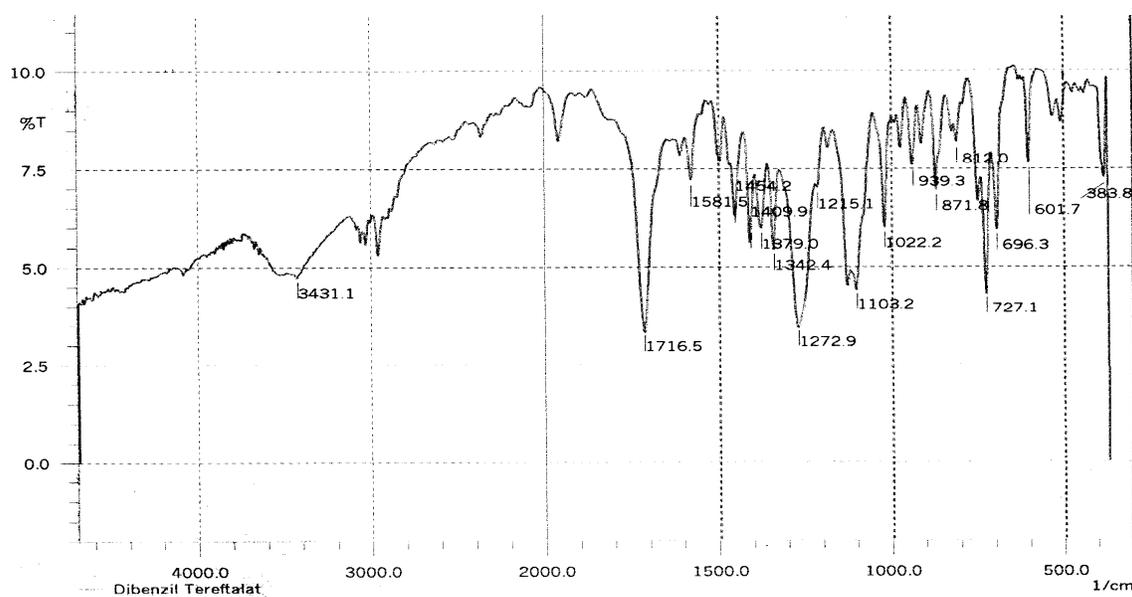
3. Hasil dan Pembahasan

Data hasil degradasi poli(etilena tereftalat) dari botol minuman ringan sebagai sumbernya ditunjukkan dalam Tabel 1. Berdasarkan tabel ini ternyata produk tertinggi dicapai pada waktu degradasi 24 jam, dengan titik leleh serbuk hasil degradasi tersebut 89 – 90 °C dan berwarna putih kecoklatan meskipun telah dilakukan rekristalisasi tiga kali dalam metanol. Berat yang tinggi ini masih disumbang oleh pengotor mengingat warna hasil yang masih nampak kecoklatan. Yang menarik adalah hasil degradasi pada waktu 28 jam yang dapat menghasilkan kristal putih dengan titik leleh 98 – 99 °C, dan dengan rekristalisasi tiga kali dalam metanol tidak jauh menyimpang dari data literatur (titik leleh dibenzil tereftalat, 96,5 – 97 °C).

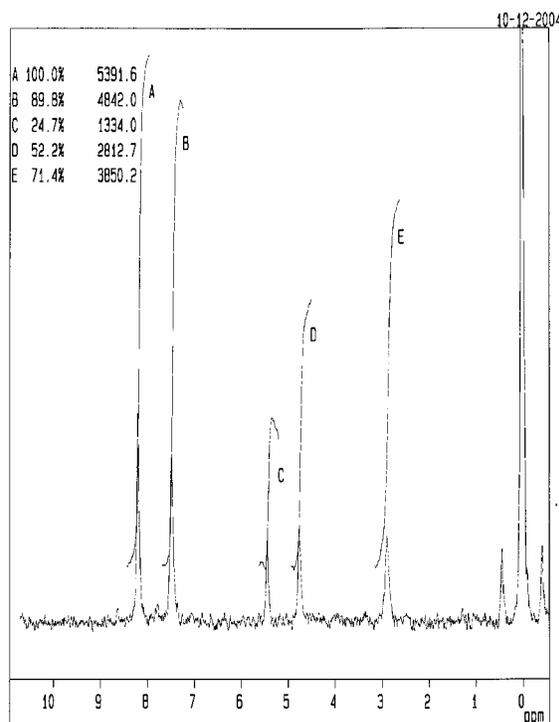
Spektra FTIR hasil degradasi poli(etilena tereftalat) ditunjukkan pada Gambar 3. Pada gambar ini nampak puncak khas yang menunjukkan gugus-gugus fungsi. Puncak-puncak pada bilangan gelombang (cm^{-1}) tertentu menunjukkan adanya gugus fungsi yang khas yaitu pada 3431,1 (OH dari benzil alkohol pengotor), sekitar 3000 (ikatan C-H alifatik dan aromatik), 1716,5 (gugus C=O), 1581,5 (intensitas lemah, ikatan C=C pada aromatik), 1272,9 (ikatan C-O ester), 727,1 (monosubstitusi benzen) dan 383,8 (disubstitusi benzen). Spektra RMN¹H dibenzil tereftalat ditunjukkan pada Gambar 4. Pada gambar ini terlihat puncak khas pada pergeseran kimia tertentu. Puncak spektra RMN¹H menunjukkan pergeseran kimia pada 8,2 ppm (s, 10 H aromatik monosubstitusi), 7,5 ppm (s, 9 H yaitu 4 H aromatik disubstitusi dan 5 H aromatik benzil alkohol), 5,4 ppm (s, 1 H yang berikatan dengan O pada benzil alkohol), 4,8 ppm (s, 4 H metilen), dan 2,9 ppm (s, 7 H dari pengotor lain).

Tabel 1 Data hasil degradasi poli(etilena tereftalat) pada temperatur 145 - 150°C

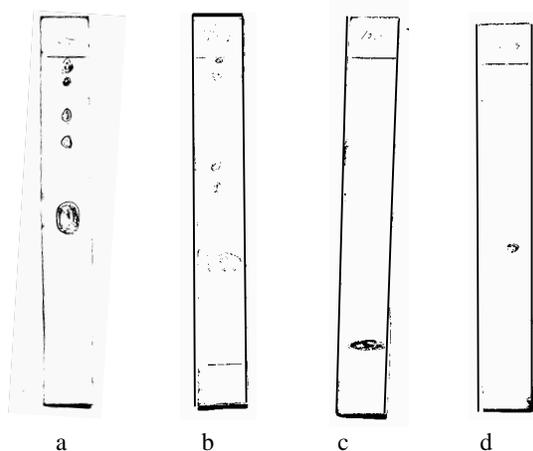
| NO | Waktu reaksi (jam) | Berat sampel botol, (g) | Berat katalis Zink asetat, (g) | Berat hasil degradasi, (g) | Titik leleh °C | Bentuk dan warna hasil |
|----|--------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | 20 | 3,057 | 0,601 | 0,4421 | 90 – 91 | serbuk putih kecoklatan |
| 2 | 24 | 3,044 | 0,606 | 0,5281 | 89 - 90 | serbuk putih kecoklatan |
| 3 | 28 | 3,037 | 0,604 | 0,2571 | 98 - 99 | serbuk putih |



Gambar 3. Spektra FTIR hasil degradasi poli(etilena tereftalat)



Gambar 4. Spektra RMN ^1H dibenzil tereftalat hasil degradasi selama 28 jam.



Gambar 5. Kenampakan noktah pada lempeng TLC pada pemisahan molekul hasil degradasi poli(etilena tereftalat) pada temperatur 145 - 150°C selama a. 20 jam tanpa rekristalisasi, b. 24 jam sebelum rekristalisasi, c. 24 jam setelah rekristalisasi 3 kali, dan d. 28 jam setelah rekristalisasi 3 kali.

Hasil pemisahan molekul hasil degradasi secara TLC dengan pelarut pengembang diklorometana/n-heksana 3 : 1 diperlihatkan pada Gambar 5. Noktah pada lempeng TLC menunjukkan fraksi-fraksi molekul dalam campuran. Hasil pemisahan ini dikembangkan dalam pelarut 3 : 1 diklorometana/n-heksana. Noktah yang besar tersebut menunjukkan dibenzil tereftalat sedangkan noktah lainnya adalah pengotor. Pada lempeng d (28 jam) terlihat noktah tunggal yang menunjukkan molekul tunggal, meskipun ini sebenarnya masih mengandung pengotor sebagaimana terdeteksi pada spektra FTIR dan RMN ^1H . Namun demikian hasil penentuan titik leleh molekul yang dipisah secara TLC hasil degradasi selama 28 jam sebesar 98 - 99°C yang tidak menyimpang jauh dari data literatur (96,5 - 97°C).

4. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat ditarik dari data hasil penelitian maupun karakterisasi secara FTIR dan RMN ^1H ini adalah bahwa sintesis dibenzil tereftalat (DBT) berhasil dibuat melalui degradasi PET secara refluks dalam benzil alkohol dalam kondisi reaksi yaitu, temperatur 145-150°C, waktu 28 jam, dan tekanan atmosfer. Dibenzil tereftalat tersebut berupa kristal berwarna putih dengan titik leleh 98 - 99°C.

Daftar Acuan

- [1] D. Kaufman, G. Wright, R. Kroemer, J. Engel, *Journal of Chemical Education* 76 (1999) 1525.
- [2] C. J. Donahue, J. A. Exline., C. Warner, *Journal of Chemical Education* 80 (2003) 79
- [3] T. Szychaj, State of the Art and New Initiatives in Poly(ethylene terephthalate) Feedstock Recycling in Poland, Technical University of Szczecin, Polymer Institute <http://dtwws1.vub.ac.be/chis2/ISFR%202002%20CD/paper/A55.doc>, 2005
- [4] V. Nadkarni, Polyester Waste Recycling: Sources, Processing Methods and End Uses. <http://www.fiberjournal.com/issue/june99/polyester.html>, 1999.
- [5] T. Bae, K. Park, D. Kim, K. Suh, *Journal of Applied Polymer Science* 81 (2001) 1056.
- [6] S. Collins, S. K. Peace, R. W. Richards, *Macromolecules* 28 (1999) 1.
- [7] A. N. Cammidge, *Journal of Chemical Education* 76 (1999) 236.
- [8] H. I. Unal, S. Oya, *Turk. J. Chem.* 27 (2003) 403