

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa membran komposit polisulfon-selulosa asetat berpendukung mempunyai kinerja yang baik untuk proses pemisahan zat warna tekstil secara proses ultrafiltrasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Mulder, M. 1996. *Basic Principle of Membrane Technology*. Kluwer, Amsterdam.
- Mulder, M. and Wang. 1991. *Desalination*, 95, 155- 169.
- Pratomo, Heru. 2001. *Laporan Penelitian: Pembuatan dan Karakterisasi Membran Komposit Polisulfon-Selulosa Asetat untuk Proses Ultrafiltrasi*. FMIPA UNY, Yogyakarta.
- Riley, R. L., H. K. Lonsdale and C. R. Lyons. 1971. *J. Applied Polymer Science*, 15, 1267-1276.
- Zendy, Corina. 1997. *Pengaruh Lapisan Pendukung Polyester Terhadap Karakteristik Membran Sellulosa Asetat*. Skripsi Sarjana. Institut Teknologi Bandung, Bandung.

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

Oleh:

Suwardi, Crys Fajar Partana, dan Agus salim
Staf Pengajar FMIPA UNY

Abstract

Synthesis dibenzyl terephthalate were done through PET softdrink bottles 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

PENDAHULUAN

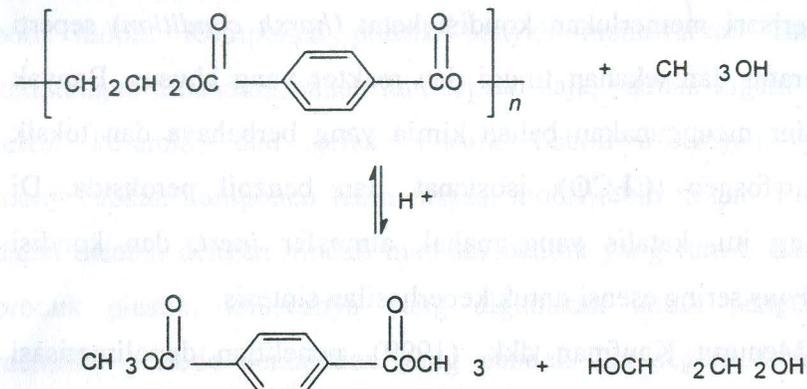
Plastik poli(etilena tereftalate) (PET) telah menjadi kebutuhan yang penting bagi kehidupan manusia. Bahan ini biasanya dimanfaatkan sebagai fiber dan pengemas. Di samping itu juga menjadi bagian pokok pada komponen eksterior dan interior

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 yang dibuang didaur ulang. Terdapat beberapa faktor yang memberikan sumbangan terhadap kecilnya daur ulang plastik saat ini. Dalam banyak hal, harga plastik daur ulang tidak kompetitif dengan 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 (Kaufman D., et al., 1999: 1525).

Menurut Donahue *et al.* (2003), 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 (Cl_2CO), isosianat, dan benzoil peroksida. Di samping itu, katalis yang mahal, atmosfer *inert*, dan kondisi *anhydrous* sering esensi untuk keberhasilan sintesis.

Menurut Kaufman dkk. (1999), penelitian depolimerisasi PET terakhir adalah hidrolisis PET dengan kalium *tert-butoksida* atau *kalium hidroksida* yang direfluks dalam pentanol untuk menghasilkan asam tereftalate. Perusahaan kimia *Du Pont Chemical* telah melakukan reaksi transesterifikasi PET terkatalisis asam dengan metanol (metanolisis) pada temperatur dan tekanan tinggi untuk menghasilkan dimetil tereftalate 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 (Donahue, et al., 2003: 79).



Gambar 1. Reaksi Transesterifikasi PET dengan Methanol

Solvolisis atau daur ulang PET secara kimia telah menjadi subyek kajian yang menarik bagi sejumlah ilmuwan dan perusahaan industrial sebagai stok berharga bagi proses kimia. Di antara metoda daur ulang poliester, daur ulang secara kimia adalah sangat menarik karena spektrum agen pendegradasi yang lebar dan variasi produk yang beragam. Di antara metoda solvolisis PET, tiga proses yang memiliki arti penting secara komersial adalah glikolisis, metanolisis, dan hidrolisis (Spychaj, 2005: 1).

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 monoetilena glikol (MEG) dan asam tereftalate murni (PTA) atau dimetil tereftalate (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 sehingga menentukan mudah tidaknya untuk dipilin (*spinning*). 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 dalam pemrosesan menjadi botol akan diperoleh botol dengan kenampakan yang terang. 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 (Nadkarni, 1999: 1).

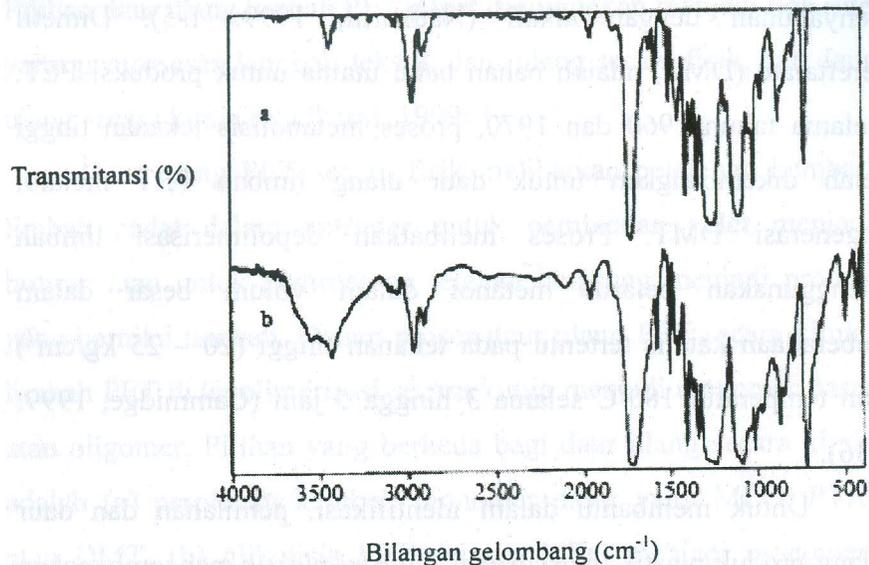
Daur ulang PET secara fisik melibatkan pelelehan kembali limbah padat dalam ekstruder untuk pembuatan pelet menjadi butiran atau untuk pemrosesan lelehan langsung menjadi produk yang bernilai tambah. Dalam proses daur ulang PET secara kimia, limbah PET didepolimerisasi secara kimia menjadi monomer dasar 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 produk dengan asam dikarboksilat yang diterminasi hidroksil, untuk menghasilkan polioli poliester sebagai bahan pembuatan busa poliuretan atau produk elastomerik (Nadkarni, 1999: 1-5).

Tiga metode yang dikembangkan untuk dekomposisi limbah PET menjadi asam tereftalat adalah hidrolisis dengan air bertekanan, hidrolisis asam dalam keberadaan asam anorganik, dan

penyabunan dengan alkali (Nadkarni, 1999: 1-5). Dimetil tereftalate (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 menggunakan pelarut metanol dalam volum besar dalam keberadaan katalis tertentu pada tekanan tinggi (20 – 25 kg/cm²) dan temperatur 180°C selama 3 hingga 5 jam (Cammidge, 1999: 236).

Untuk membantu dalam identifikasi, 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 di dalam segitiga anak panah lengkung. Pengkodean ini sifatnya sukarela. Kode 1 menunjukkan bahwa bahan plastik tersebut dari poli(etilena tereftalate) (Nadkarni, 1999: 1-5).

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 (Unal & Oya, 2003: 403-415).



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

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

bagaimana mendepolimerisasi botol plastik PET melalui reaksi transesterifikasi dengan dibenzil alkohol dan katalis zink asetat pada temperatur relatif rendah dan tekanan atmosfer.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai mata praktikum dalam Praktikum Kimia Fisik. Mahasiswa akan dapat bekerja dengan sampel *real* yaitu botol minuman ringan yang mudah didapat. Di samping itu, mahasiswa dapat menyadari 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.

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: 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 pendingin air dipasang, campuran diaduk dan direfluks selama 20, 24, dan 28 jam. Hasil

refluks tersebut selanjutnya dicuci dengan air terfiltrasi sebanyak 100 ml dan kemudian air didekantasi sehingga diperoleh suatu produk. Setelah penambahan 50 ml metanol ke dalam produk ini, lalu didinginkan dalam *ice bath* sehingga diperoleh 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 diwarnai sampai kering di udara.

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

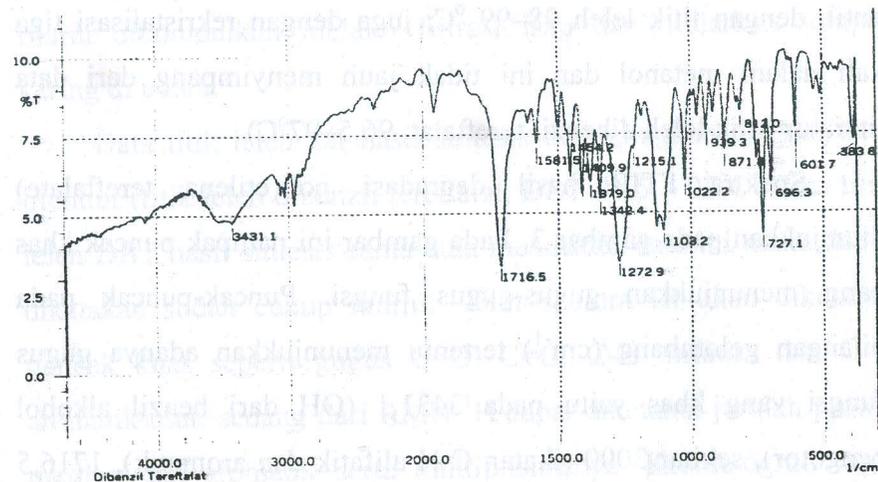
HASIL DAN PEMBAHASAN

Data hasil degradasi poli(etilena tereftalate) dari botol minuman ringan sebagai sumbernya ditunjukkan dalam tabel 1. Berdasarkan tabel ini ternyata produk tertinggi dicapai pada waktu degradasi selama 24 jam, dengan titik leleh serbuk hasil degradasi tersebut 89–90°C dengan warna masih 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, karena dapat menghasilkan kristal putih dengan titik leleh 98–99 °C, juga dengan rekristalisasi tiga kali dalam metanol dan ini tidak jauh menyimpang dari data literatur (titik leleh dibenzil tereftalat, 96,5–97°C).

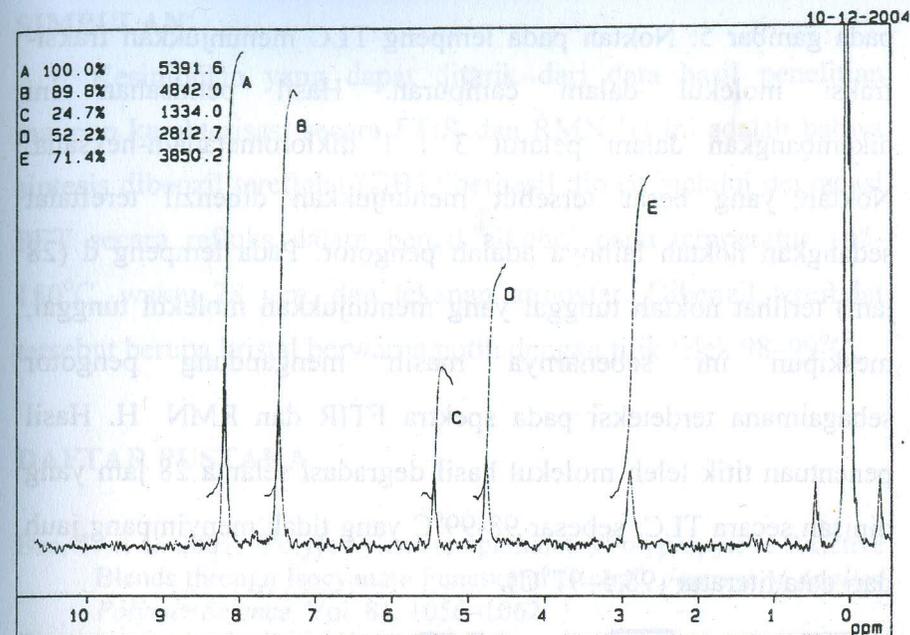
Spektra FTIR hasil degradasi poli(etilena tereftalate) ditunjukkan pada gambar 3. Pada gambar ini nampak puncak khas yang menunjukkan gugus-gugus fungsi. Puncak-puncak pada bilangan gelombang (cm^{-1}) tertentu menunjukkan adanya gugus fungsi yang khas yaitu pada 3431,1 (OH dari benzil alkohol pengotor), 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).

Tabel 1. Data Hasil Degradasi Poli(etilena tereftalate) 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 tereftalate)

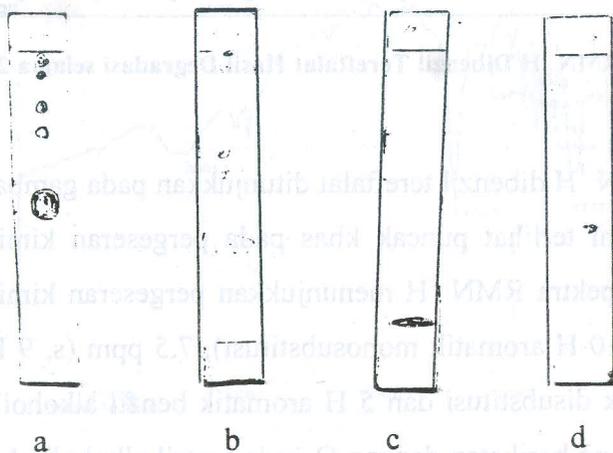


Gambar 4. Spektra RMN ¹H Dibenzil Tereftalat Hasil Degradasi selama 28 jam

Spektra RMN ¹H dibenzil tereftalat ditunjukkan pada gambar 4. Pada gambar ini terlihat puncak khas pada pergeseran kimia tertentu. Puncak 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).

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. Hasil penentuan titik leleh molekul hasil degradasi selama 28 jam yang dipisah secara TLC, sebesar 98-99°C yang tidak menyimpang jauh dari data literatur (96,5–97°C).



Gambar 5. Kenampakan noktah pada lempeng TLC pada pemisahan molekul hasil degradasi poli(etilena tereftalate) 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

SIMPULAN

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 pada temperatur 145-150°C, waktu 28 jam, dan tekanan atmosfer. Dibenzil tereftalat tersebut berupa kristal berwarna putih dengan titik leleh 98–99°C.

DAFTAR PUSTAKA

- Bae, T. et al. 2001. "Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene Reactive Blends through Isocyanate Functional Group". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 1056–1062.
- Cambridge, A. N. 1999. "An Undergraduate Experiment in Polyester (PET) Synthesis". *Journal of Chemical Education*, Vol. 76, No. 2.
- Collins, S., Peace, S. K., Richards, R. W. 1999. "Transesterification in Poly(ethylene terephthalate). Molecular Weight and End Group Effects". *Macromolecules*.
- Donahue, C. J., Exline J. A., Warner C. 2003. "Chemical Recycling of Bottles: The Synthesis of Dibenzyl Terephthalate from the Plastic Polyethylene Terephthalate". *Journal of Chemical Education*, Vol. 80, No. 1.
- Kaufman, D. et al. 1999. "New Compounds from Old Plastic: Recycling PET Plastics via Depolymerization". *Journal of Chemical Education*, Vol. 76, No. 11.

Nadkarni, V. *Polyester Waste Recycling: Sources, Processing Methods and End Uses*.

Spychaj, T. *State of the Art and New Initiatives in (Poly(ethylene terephthalate) Feedstock Recycling in Polandi*.

Unal, H. I., Oya, S. 2003. "Graft Copolymerization of N-Vinylimidazole on Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers in a Swelling Solvent Using Azobisisobutyronitrile as Initiator". *Turk J Chem*, Vol. 27, 403-415.

KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS UNTUK PENENTUAN KADAR HESPERIDIN DALAM KULIT BUAH JERUK

Oleh:

Sri Handayani, Sunarto, dan Susila Kristianingrum
Staf Pengajar FMIPA UNY

Abstract

This research with the title Thin Layer Chromatography for Determination of Hesperidins Content in Orange Peel has been done in organic chemistry laboratory. The aim of this research is to select the solvent mix for the best hesperidins standard peak result and to determinate the content (in relative percentage) of some orange peel.

Hesperidins isolation from orange peel conduct by soaks the orange peel piece in 10% Calcium hydroxide solution for a night in room temperature. The mixture than filtered and neutralized with hydrochloric acid to obtain hesperidins contain filtrate. Hesperidins analyzed by thin layer chromatography. Characterization of hesperidins did by compare the sample chromatogram with standard chromatogram. The yield (in relative percentage) determinate by compare the sample peak area with hesperidins standard peak area. The solvent mix selected before by attempt some solvent mix for eludate hesperidins standard solution.

The result of this research shown that hesperidins can analyzed using thin layer chromatography method, with the best solvent was chloroform : methanol mixture (2 : 3). Hesperidins content in extract solution of some strain orange peel is; Baby Egypt 0,1380%, Baby Pacitan 0,0615%, Mandarin Lokam 0,0018%, Santang 0,0049%, and Sunkist Nevel 0,0360%. The hesperidins content in orange peel of Mandarin Pakistan, Medan super, Nipis, Sunkist, Peras, and Purut was 0,0000. The hesperidins content in these orange peel was too low to be detected.

Keywords: Hesperidins, Orange peel, thin layer chromatography.