

REVIEW PAPER

DEPOLIMERISASI PET PASCA KONSUMSI MELALUI GLIKOLISIS DENGAN KATALIS

Ardhana Rahmayanti

Teknik Lingkungan, Universitas Nahdlatul Ulama Sidoarjo
E-mail: ardhana.rahma@gmail.com

Abstrak

Polietilena tereftalat (PET) merupakan polyester yang banyak digunakan sebagai wadah atau bahan kemasan khususnya air mineral dan minuman ringan. Daur ulang diperlukan untuk mengatasi limbah PET pasca konsumsi karena PET sukar didegradasi secara alami. Daur ulang secara kimia merupakan metode yang tepat untuk mendepolimerisasi. Glikolisis merupakan metode yang sering digunakan karena prosesnya yang mudah. Optimasi parameter glikolisis terhadap laju reaksi dalam upaya peningkatan produk glikolisis telah banyak dilakukan seperti penggunaan katalis. Katalis logam asetat seperti seng asetat merupakan katalis yang menunjukkan aktifitas yang baik dalam reaksi glikolisis, namun katalis bersifat non-biodegradable dan beracun. Katalis logam oksida juga banyak dikembangkan tetapi katalis ini juga bersifat racun, korosif dan dapat menimbulkan polusi yang parah. Katalis yang lebih ramah lingkungan seperti garam natrium saat ini mulai banyak dikembangkan untuk meminimalisir dampak yang ditimbulkan teradap lingkungan.

Kata kunci: *depolimerisasi, glikolisis, polietilena tereftalat (PET), katalis, bis (2-hidroksi etilena) tereftalat*

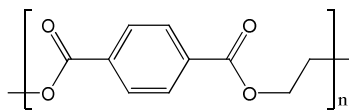
Abstract

Polyethylene terephthalate (PET) is a polyester which is widely used as a container or packaging material, especially mineral water and soft drinks. Recycling is necessary to overcome the post-consumer PET waste PET difficult because degraded naturally. Chemical recycling is an appropriate method for depolymerisation. Glycolysis is the method that is often used as the process was easy. Optimization parameters of glycolysis on the rate of reaction in the efforts to improve the products of glycolysis has been done as the use of catalysts. Metal acetate catalysts such as zinc acetate is a catalyst which shows good activity in the reactions of glycolysis, but the catalyst is non-biodegradable and toxic. The metal oxide catalysts are also many well developed but these catalysts are toxic, corrosive and can cause severe pollution. More environmentally friendly catalysts such as sodium salt today began much developed to minimize the impact to the environment.

Keywords: depolymeritation, glycolysis, polyethylene terephthalate (PET), catalyst, bis(hydroxyethylene) terephthalate (BHET)

1. PENDAHULUAN

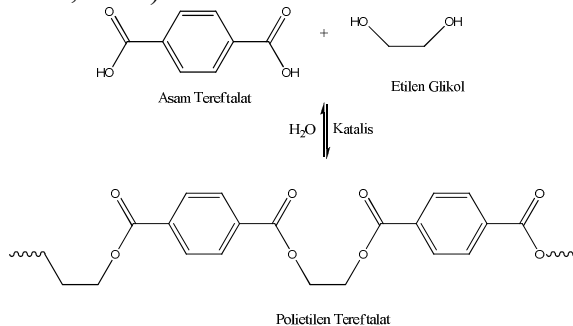
Polietilena Tereftalat (PET) merupakan polyester termoplastik yang secara luas digunakan dalam berbagai aplikasi seperti, serat tekstil, serat, film dan produk yang dicetak (Sprektima, 2009). Karena PET memiliki kekuatan mekanik yang tinggi, transparan, bersifat tidak beracun, dan tidak berpengaruh pada rasa dan permeabilitas yang dapat diabaikan untuk karbon dioksida (Awaja dan Pavel, 2005).



Gambar 1. Unit berulang PET

PET murni dianggap sebagai salah satu polimer buatan paling penting dalam dua dekade terakhir karena pertumbuhan yang cepat dalam penggunaannya. PET sendiri dianggap sebagai bahan yang sangat baik untuk banyak aplikasi dan secara luas digunakan sebagai wadah cairan (botol) karena sifatnya yang memiliki kekuatan tarik dan kekuatan dampak yang baik, begitu juga dengan ketahanan kimia, kecerahan, kemampuan proses, kemampuan warna dan stabilitas termal yang wajar (Awaja dan Pavel, 2005). Karakteristik PET secara lebih rinci ditunjukkan pada Tabel 1.

Sintesis PET dilakukan melalui esterifikasi asam tereftalate (TPA) dengan etilen glikol (EG) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2 atau melalui transesterifikasi dimetil tereftalat (DMT) dengan EG (Imran *et al.*, 2010)



Gambar 2. Polimerisasi PET
(Welle, 2011)

Tabel 1. Sifat Fisik dan Kimia dari PET

Sifat	Analisa	Nilai (Satuan)
Berat molekul (dari unit berulang)	-	192 (g mol ⁻¹)
Berat molekul rata-rata	-	30.000-80.000 (g mol ⁻¹)
Densitas	-	1.41 (g cm ⁻³)
Temperatur transisi glass	DSC	69-115 (°C)
Titik teleh	DSC	265 (°C)
Panas fusi	DSC	166 (J/g)
Kekuatan saat putus	Tensile	50 (MPa)
Kuat tarik	Tensile	1700 (MPa)
Regangan	Tensile	4 (%)
Kekuatan dampak	ASTM D256-86	90 (J m ⁻¹)
Penyerapan (setelah 24 Jam)	air	0.5 (%)

(Awaja dan Pavel, 2005)

2. PET PASKA KONSUMSI

PET merupakan bahan kemasan yang paling baik di dunia untuk air dan minuman ringan (Welle, 2011). PET paska konsumsi tidak menimbulkan dampak secara langsung terhadap lingkungan. Sifat PET yang resisten terhadap agen atmosfer dan biologis menyebabkan PET memberikan efek tidak baik terhadap lingkungan (Al-Sabagh *et al.*, 2014) dan dianggap sebagai bahan berbahaya. PET merupakan plastik *non-degradable* dalam kondisi normal karena tidak ada organisme diketahui dapat mengkonsumsi suatu molekul yang relatif besar (Awaja dan Pavel, 2005). Proses daur ulang merupakan cara terbaik untuk menurunkan jumlah PET paska konsumsi, sehingga daur ulang PET pasca-konsumsi mendapatkan perhatian besar.

3. DEPOLIMERISASI PET

PET merupakan bahan penting yang digunakan dalam produksi kemasan minuman ringan dan air mineral. Selama penggunaannya PET terkonversi menjadi limbah industri yang tidak layak digunakan kembali dalam aplikasi yang sama karena adanya degradasi termal yang dimungkinkan terjadi selama proses penggunaan. Oleh karena itu konversi limbah PET ke poliester tak jenuh dapat dilakukan sehingga diperoleh bahan yang

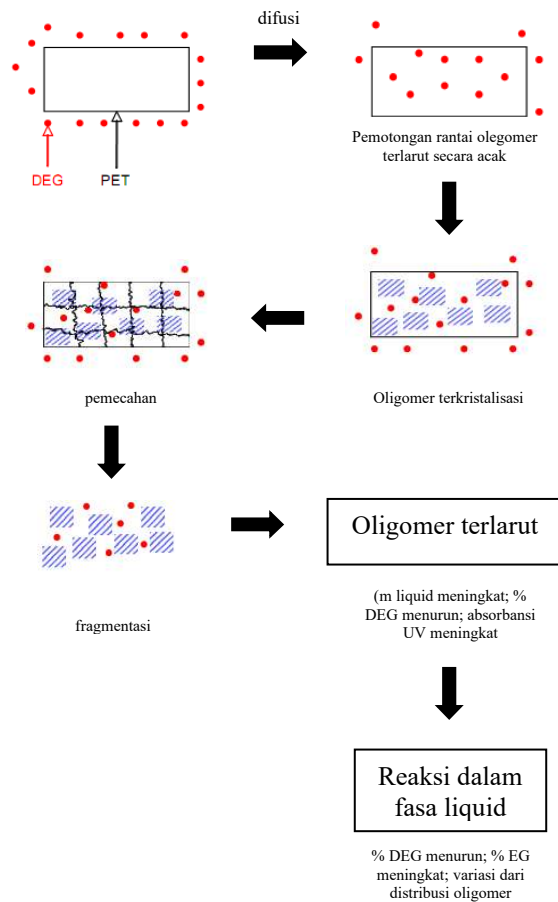
memiliki nilai tambah (Abdelaal *et al.*, 2011).

Daur ulang termal, mekanik, dan kimia adalah tiga proses utama untuk mendaur ulang polimer (Cata *et al.*, 2007). Dari ketiga teknik tersebut, daur ulang kimia merupakan metode daur ulang yang paling menarik, karena dalam daur ulang kimia dapat dihasilkan monomer dari polimer yang didaur ulang (Imran *et al.*, 2010). Beberapa proses depolimerisasi kimia menggunakan solvolisis. Solvolisis atau yang lebih dikenal sebagai pemecahan melalui pelarut merupakan reaksi substitusi nukleofilik dimana nukleofil adalah molekul dari pelarut (Carey, 2000) seperti metanolisis (Kurokawa *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2002), hidrolisis (Das *et al.*, 2007), glikolisis (Pardal dan Tersac, 2006), aminolisis (Sukhla dan Harad, 2006), dan amonolisis (Dutt *et al.*, 2011) yang tergantung pada agen depolimerisasi dan kondisi reaksi. Metanolisis, hidrolisis, dan glikolisis merupakan proses yang telah dikomersialisasikan, sementara aminolisis dan amonolisis dipelajari pada skala laboratorium (Imran, *et al.*, 2010). Daur ulang kimia dari PET dapat dilakukan dengan depolimerisasi total ke dalam bentuk monomer atau depolimerisasi parsial ke dalam bentuk oligomer (Awaja dan Pavel, 2005)

1.1 Glikolisis

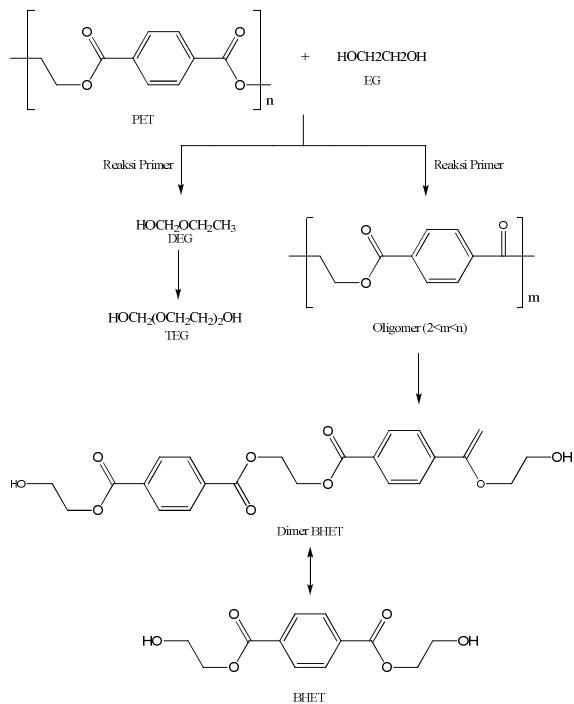
Glikolisis PET pertama kali ditemukan pada pertengahan 1960-an (Shukla *et al.*, 2008). Glikolisis dideskripsikan sebagai proses depolimerisasi melalui transesterifikasi antara gusur ester PET dengan diol, biasanya dengan adanya etilen glikol akan menghasilkan monomer bis(2-hidroksietil tereftalat) (BHET). Pada proses ini ikatan ester akan putus dan diterminasi oleh gugus hidroksil (Fonseca *et al.*, 2010). Dalam glikolisis, PET dan glikol dipanaskan dalam reaktor yang menyebabkan berat molekul polimer tersebut tereduksi. Produk reaksi biasanya berupa monomer BHET (Ghaemy dan Mossaddeg, 2005) atau poliester tak jenuh yang didapatkan melalui

polimerisasi kembali atau esterifikasi (Barboza *et al.*, 2009). Depolimerisasi PET melalui glikolisis ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Depolimerisasi PET oleh dietilen glikol (DEG) melalui glikolisis (Pardal dan Tersac, 2006).

Penelitian mengenai glikolisis dengan berbagai parameter terhadap laju reaksi telah banyak dilakukan. PET dapat didaur ulang dengan berbagai metode. Glikolisis dapat dilakukan baik pada tekanan atmosfer maupun dibawah tekanan tertentu (Abdelal *et al.*, 2011). Glikolisis mempunyai keuntungan signifikan jika dibandingkan dengan metanolisis atau hidrolisis, terutama karena glikolisis menghasilkan BHET yang dapat digunakan sebagai bahan baku produksi baik untuk unit PET berbasis DMT atau berbasis TPA, sementara DMT dan TPA tidak bisa digunakan secara bergantian. Skema reaksi depolimerisasi dari glikolisis ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Skema Depolimerisasi PET melalui glikolisis (Imran, *et al.*, 2010)

Keuntungan lain yang signifikan dari glikolisis adalah hilangnya glikol dari depolimerisasi pelarut tidak diperlukan, sedangkan dalam metanolisis atau hidrolisis hilangnya glikol harus dilakukan (Imran, *et al.*, 2010).

1.2 Glikolisis PET dengan Katalis

Laju reaksi glikolisis tanpa katalis berjalan sangat lambat sehingga perkembangan katalis dalam reaksi glikolisis telah banyak dipelajari dalam dua decade terakhir. Logam asetat digunakan dalam depolimerisasi PET dalam pelarut etilen glikol dalam atmosfer nitrogen selama 10 jam. Glikolisis berlangsung pada titik didih etilen glikol sehingga menghasilkan monomer bis(hidroksi)etil tereftalat (BHET) (Ghaemy dan Mosaddegh, 2005). Abdelaal, *et al.*, 2011 juga menggunakan magnesium asetat sebagai katalis dalam penelitiannya.

Botol PET didepolimerisasi melalui glikolisis dengan pelarut dietilena glikol (DEG) dengan katalis seng asetat, natrium karbonat dan natrium dikarbonat digunakan sebagai katalis sebanyak 0,5% dari berat

total PET dengan menggunakan energi mikrowave sehingga didapatkan produk berupa poliuretan. Katalis natrium bikarbonat menunjukkan aktifitas paling baik dalam reaksi ini (Aiensa-art *et al.*, 2011). Reaksi glikolisis dengan garam logam diantaranya seng asetat, natrium karbonat, natrium bikarbonat, natrium sulfat dan potassium sulfat juga dilakukan oleh Fonseca *et al.* pada tahun 2010. Reaksi dilakukan dengan perbandingan rasio 100:1 (PET:katalis) dengan adanya glikol. Dalam reaksi ini seng asetat merupakan katalis paling baik dengan % hasil mencapai 70%. Cakic *et al.*, 2012 juga menggunakan seng asetat sebagai katalis dengan berbagai jenis glikol dalam penelitiannya. Viana *et al.* pada tahun 2011 telah mempelajari kinetika reaksi penggunaan katalis seng asetat. Suhu depolimerisasi 180-190 °C memberikan hasil yang hampir 100%. Namun katalis logam berat bersifat non-biodegradable dan beracun. Katalis yang lebih ramah lingkungan natrium bikarbonat pada variasi suhu (165-196°C), ukuran partikel (0.14-3 mm), laju adukan (50-800 rpm) rasio PET: katalis (100:1) telah diteliti dan menghasilkan BHET. Hasil terbaik didapatkan pada suhu 196 °C selama 1jam sebanyak 80% (Fonseca *et al.*, 2011). Katalis ramah lingkungan natrium bikarbonat telah diteliti oleh Fonseca *et al.* pada 2010, katalis ini menunjukkan hasil yang bagus. Optimasi variable operasi dalam proses glikolisis dengan menggunakan katalis ini telah dilakukan untuk mendapatkan hasil yang lebih baik. Glikolisis dengan etilen glikol pada lingkungan atmosfer nitrogen selama 10 jam dengan menggunakan katalis natrium bikarbonat pada suhu 198 °C menghasilkan BHET sebanyak 60,6% (Rahmayanti *et al.*, 2015).

Wang *et al.*, (2015) mengembangkan katalis baru dalam reaksi glikolisis yaitu natrium titanium tris(glicolat). Katalis ini menunjukkan aktivitas yang tinggi dalam reaksi. Katalis lain, seperti asam yang super padat dan logam oksida, NiO, Fe₂O₃ dan TiO₂, telah dipelajari dalam glikolisis PET (Wang, 2011), namun katalis ini beracun,

korosif dan/atau mengakibatkan polusi yang parah. Oleh karena itu, pengembangan katalis ramah lingkungan dan sangat efisien untuk PET glikolisis merupakan hal penting. Logam polioikso (POMs) $K_6SiW_{11}MO_{39}(H_2O)$ ($M = Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$) menunjukkan aktivitas katalitik yang baik dalam glikolisis (Geng *et al.*, 2015). Katalis padat seperti SO_4^{2-}/ZnO , SO_4^{2-}/TiO_2 dan $SO_4^{2-}/ZnO-TiO_2$ juga telah digunakan dalam glikolisis dan menunjukkan hasil yang baik, namun katalis ini perlu dikalsinasi terlebih dahulu dalam suhu tinggi sebelum digunakan (Zhu *et al.*, 2012). Yue *et al.* 2011 dan Yue *et al.*, 2013 menggunakan *ionic liquids* sebagai katalis dan menghasilkan BHET sebagai produk utama.

4. KESIMPULAN

Depolimerisasi PET pasca konsumsi dalam decade terakhir mengalami peningkatan, khususnya depolimerisasi secara kimiawi. Pengembangan katalis dalam depolimerisasi melalui glikolisis merupakan salah satu konsentrasi penelitian yang menarik dalam dua decade terakhir. Katalis logam asetat telah banyak diteliti dan secara umum menunjukkan hasil yang baik dimana seng asetat adalah katalis logam asetat dengan aktivitas terbaik. Namun katalis jenis ini merupakan katalis dengan logam yang kurang ramah lingkungan. Katalis lain yang dikembangkan adalah katalis logam oksida, namun katalis ini juga mengancam lingkungan karena bersifat racun dan korosif. Saat ini katalis yang lebih ramah lingkungan seperti natrium karbonat dan natrium dikarbonat telah banyak dikembangkan untuk meminimalisir ancaman terhadap lingkungan.

DAFTAR PUSTAKA

Abdelaal, M.Y., Sobahi, T.R., Makki, M.S.I., (2011). Chemical transformation of pet waste through glycolysis. *Construction and Building Materials*, 25: 3267-3271.

- Aiemsart, C., Phanwiroj, P., Potiyaraj, P. (2011). Thermal and Morphological Properties of Polyurethane Foams Prepared from Microwave-assisted Glycolyzed Products of PET Bottles Wastes. *Energy Procedia*, 9: 482-434.
- Al-Sabagh, A.M., Yehia, F.Z., Eissa, A.M.F., Moustafa, M.E., Eshaq, Gh., Rabie, A.M., Elmetwally, A.E. (2014). Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 110: 364-377
- Awaja, Firas dan Pavel, Dumitru. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41: 1453-1477.
- Barboza, E.S., Lopes, D.R., Amico, S.C., Ferreira, C.A., (2009). Determination of a recyclability index for the PET glycolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 53: 122-128
- Cakic, S.M., Ristic, I.V., Cinovic, M.M., Nikolic, N.C., Ilic, O.Z., Stojilkovic, D.T., B-Simendic, J.K. (2012). Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions. *Organic Coatings*, 74: 115-125.
- Carey, Francis, A. (2000). *Organic Chemistry*. 4th ed. North America: McGraw-Hill Companies
- Cata, A., Bandur, G., Balcu, I., Buzatu, D., Tanasie, C., Rosu, D. (2007). Preliminary Studies about PET Degradation, Rheological Determination on Glycolysis product Obtained with Propylene Glycol. *Chem. Bull. "POLITICA" Univ (Timisoara)*, 52 (66): 143-146
- Das, J., Halgen, A.B., Sahu, V., Parikh, P.A. (2007). Alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in presence of phase transfer catalyst. *Indian Journal of Chemical Technology*, 14: 173-177.
- Dutt, D., Soni, R.K., Chauhan, M., Chauhan, A. (2011). Degradation (SEM) study of hazardous PET waste flakes during aminolysis with

- hydrazine monohydrate. *International Journal of Advanced Engineering Applications*, 4 (6): 5-9.
- Fonseca, R. López, Ingunza, I. Duque, Rivasa, B. de, Arnaiz, S., Ortiz, J.I. Gutiérrez, (2010). Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability*, 95: 1022-1028.
- Fonseca, R.L., Ingunza, I.D., de Rivas, B., Giraldo, L.F., Ortiz, J.I.G. (2011). Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. *Chemical engineering journal*, 168: 312-320.
- Ghaemy, M., Mossaddegh, K. (2005). Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol, *Polymer Degradation and Stability*, 90: 570-576.
- Imran, Muhammad; Kim, Bo-Kyung; Han, Myungwan; Cho, Bong Gyoo; Kim, Do Hyun. (2010). Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*, 95: 1686-1693.
- Kurokawa, H., Ohsima, M., Sugiyama, K., Miura, H. (2003). Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. *Polimer Degradation and Stability*, 79: 529-533.
- Pardal, Francis dan Tersac, Gilles. (2006). Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 2840-2847.
- Pardal, Francis dan Tersac, Gilles. (2006). Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 2840-2847.
- Rahmayanti, A., Atmaja, L., Tamyix, M. (2015). Depolimerisasi Polietilena Tereftalat (PET) Melalui Glikolisis Menggunakan Katalis Natrium Bikarbonat.
- Shukla, S.R., Harad, Ajay M., Jawale, Laxmikant S. (2008). Recycling of Waste PET Into Useful Textile Auxiliaries. *Waste Management*, 28 :51-56
- Sprektima, Tarra (2009). Pemanfaatan Limbah Plastik Polietilena Tereftalat (PET) Sebagai Matrik Komposit dengan Bahan Penguat Kaca. *Skripsi S1. Jurusan Kimia, Universitas Sumatera Utara, Medan.*
- Sukhla, S.R. dan Harad, M.A. (2006). Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (8): 1850-1854.
- Viana, Mateus E., Riul, André, Carvalho, Gizilene M., Rubira, Adley F., Muniz, Edvani C. (2011). Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction, *Chemical Engineering Journal*, 173: 210-219.
- Wang, H., Yan, R., Li, Z., Zhang, X., Zhang, S. (2011). Fe-containing magnetic ionic liquid as an affective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Catalyst communication*, 11 (8): 763-767.
- Wang, S., Wang, C., Wang, H., Chen, X., Wang, S. (2015). Sodium titanium tris(glycolate) as a catalyst for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis and repolycondensation. *Polymer Degradation and Stability*, 114: 105-114
- Welle, Frank. (2011). Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview. *resource conservation and recycling*, 55: 865-875.
- Yue, Q.F., Wang, C.X., Zhang, L.N., Ni, Y., Jin, Y.X. (2011). Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts,

Polymer Degradation and Stability,
96: 399-403.

Yue, Q.F., Xiao, L.F., Zhang, M.L., Bai,
X.F. (2013). The Glycolysis of
Poly(ethylene terephthalate) Waste:
Lewis Acidic Ionic Liquids as High

Efficient Catalysts. *Polymers*, 5: 1258-
1271.

Zhu, M., Li, S., Li, Z., Lu, X., Zhang, S.
(2012). Investigation of solid catalysts
for glycolysis of polyethylene
terephthalate. *Chemical engineering
journal*, 185-186:168-177.