

Sintesis Carbonnanotube dari Limbah Botol Plastik Air Mineral (Polietilen Tereftalat) dengan Katalis Nikel Menggunakan Metode Pirolisis

Praswasti PDK Wulan¹, dan Roselina Simbolon²

^{1,2}Program Studi Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik,
Universitas Indonesia, Depok 16424, Jawa Barat-Indonesia
wulan@che.ui.ac.id, praswasti.pdk.wulan@gmail.com

Abstrak

Di Indonesia salah satu sumber terbesar limbah *Polyethylene Terephthalate* (PET) adalah botol air mineral. Konsumsi air mineral di Indonesia pada tahun 2012 meningkat menjadi 19,88 triliun liter per tahun. Limbah PET merupakan sampah yang tidak dapat terurai secara biologis, sehingga menjadi ancaman kestabilan ekosistem lingkungan. Salah satu cara yang dikembangkan untuk menangani masalah ini adalah teknologi nano. Carbonnanotube (CNT) adalah bahan yang dapat digunakan dalam bidang komposit, elektronik, pertahanan dan filter molekuler. Hambatan utama untuk aplikasi industri terletak pada biaya prekursor. Limbah PET mempunyai kandungan karbon dan hidrogen tinggi serta kandungan energi tinggi sehingga menyajikan alternatif berbeda untuk sumber karbon. Percobaan ini memberikan solusi untuk dua hal yaitu pemanfaatan limbah plastik dan produksi massal material nano karbon. Dalam percobaan ini, PET limbah diubah menjadi gas hidrokarbon. Metode Pirolisis digunakan untuk sintesis CNT. Persiapan nikel sebagai prekursor katalis dilakukan dengan metode dekomposisi urea. Suhu operasi pada sintesis CNT dari limbah PET yang dipilih pada suhu 800°C dan 850°C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nanokarbon dari limbah PET yang dihasilkan pada suhu 800°C, tekanan 1 atm dan laju alir gas argon 90 ml/ menit adalah *spongy carbon nanobeads*. Peningkatan suhu operasi menjadi 850°C menunjukkan bahwa nanokarbon yang dihasilkan berbentuk *bamboo-shape like CNT* dan sedikit CNT terbentuk.

Kata kunci: carbonnanotubes (CNT), nikel, pirolisis, nanokarbon, polietilen tereftalat (PET).

1 Pendahuluan

Polietilen Tereftalat atau PET merupakan suatu resin polimer plastik termoplast dari kelompok poliester. Dalam beberapa waktu terakhir ini PET merupakan salah satu jenis plastik yang paling cepat pertumbuhan pemakaiannya. Kecepatan pertumbuhan PET disebabkan oleh kebaikan fungsi plastik ini sebagai pengemas bahan yang paling baik untuk air dan botol minuman ringan. Akan tetapi, limbah PET merupakan limbah *nonbiodegradable* (tidak dapat terurai secara biologis). Salah satu sumber limbah PET terbesar adalah botol air mineral. Menurut Direktur Ecoton, Prigi Arisandi, tahun 2011, konsumsi air kemasan di Indonesia mencapai 17,3 miliar liter, meningkat 23% dibandingkan tahun 2010. Konsumsi air kemasan dengan kapasitas tersebut, akan membutuhkan kemasan botol plastik sampai 500.000 ton per

tahun. Konsumsi air kemasan pada tahun 2012, diperkirakan akan meningkat lagi menjadi 19,88 miliar liter per tahun [1]. Hal tersebut akan semakin meningkatkan kapasitas limbah PET semakin meningkat. Meningkatnya jumlah limbah PET, menjadi hal yang dapat mengancam kestabilan ekosistem lingkungan. Oleh karena itu, perlu dikembangkan teknologi pengolahan limbah PET.

Salah satu cara yang telah dikembangkan untuk menangani permasalahan tersebut adalah melalui teknologi nano [2]. Salah satu produk nanoteknologi adalah nanokarbon. Sejak ditemukan oleh Iijima pada tahun 1991[3], perkembangan teknologi nanokarbon mulai menarik perhatian para peneliti karena mempunyai sifat mekanik, magnetik dan elektronik yang unik [4]. Karena keunikan sifat-sifat tersebut maka nanokarbon mempunyai keunggulan dan potensi yang besar untuk diaplikasikan diberbagai bidang diantaranya transistor, penyimpanan hidrogen, elektroda pada peralatan display [5].

Beberapa metode dikembangkan untuk memperoleh nanokarbon dengan kualitas unggul diantaranya laser ablation [6], pirolisis [7], *Chemical Vapour Deposition* (CVD) dan *CO high pressure* [8], dan irradiasi *microwave* [9]. Pirolisis merupakan metode yang sering digunakan karena prosesnya yang sederhana dalam menghasilkan nanokarbon dengan kualitas yang baik, biaya produksi murah, dan dapat diproduksi dalam skala besar [10]. Pirolisis atau thermal cracking merupakan dekomposisi termal yang terjadi pada suhu tinggi tanpa kehadiran oksigen [11]. Proses sintesis nanokarbon dari limbah PET diawali dengan pirolisis limbah PET menjadi gas hidrokarbon, yang disebut dengan proses gasifikasi [12].

Pada tahun 1997, Kukovitskii et al., telah dilakukan sintesis material nanokarbon dari polimer polietilen (PE) sebagai sumber karbon dengan katalisi pelat nikel melalui metode katalitik pirolisis yang menghasilkan material nanokarbon jenis SWCNT (*Single Walled Carbon Nanotube*). SWCNT terbentuk pada tekanan total 4 atm, suhu 420-450°C, dan waktu reaksi 50-60 menit dengan dialiri gas helium sebagai *carrier gas*. Neeraj et al. (2012) melakukan penelitian untuk menghasilkan nanokarbon dari limbah polipropilen (PP). Penelitian tersebut menghasilkan material nanokarbon jenis MWCNT, melalui metode CVD pirolisis menggunakan nikel sebagai katalis. MWCNT diperoleh pada variasi suhu 600,700 dan 800°C dengan dialiri gas argon dan hidrogen sebagai *carrier gas* selama satu jam.

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, maka akan dilakukan pengembangan penelitian dalam menghasilkan nanokarbon dengan kualitas yang lebih baik dan dengan biaya produksi yang relatif murah. Penelitian yang akan dilakukan adalah sintesis nanokarbon dari limbah PET dengan katalis pelat nikel melalui metode pirolisis.

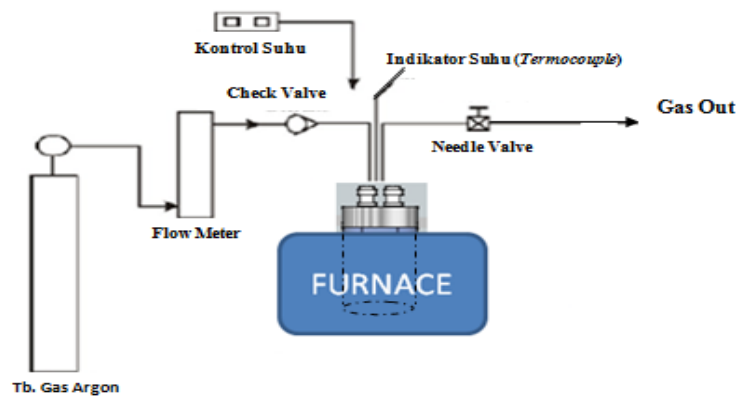
Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah untuk memperoleh sumber karbon yang murah bagi pembuatan material nano dengan mengidentifikasi gas hasil gasifikasi limbah PET. Di samping itu penelitian ini mengidentifikasi jenis nanokarbon yang dihasilkan dari sintesis CNT dengan parameter suhu reaksi.

2 Metodologi

Tahapan awal dalam penelitian ini adalah tahap gasifikasi limbah PET menjadi gas hidrokarbon. PET ditimbang sebanyak 10 gram, dan ditempatkan didalam reaktor gasifikasi. Kemudian limbah PET dipirolisis pada suhu 400°C, tekanan 1 atm, dan

laju alir gas argon 90 ml/menit sebagai *carrier gas*. Hasil dari gas hidrokarbon yang terbentuk akan dianalisa dengan GC-TCD.

Tahap selanjutnya adalah tahap preparasi katalis untuk katalis pada sintesis nanokarbon. Pelat nikel dipotong-potong dengan ukuran 2,5 x 3,5 cm (=2 gram). Pelat nikel sebagai prekursor akan *dicoating* dengan endapan nikel yang diperoleh dari reaksi dekomposisi urea. Skema penelitian seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema rancangan alat penelitian sintesis nanokarbon dengan katalis nikel melalui metode pirolisis

Prekursor nitrat dilarutkan dalam *demineralized water*. Kemudian, larutan nikel nitrat dipanaskan menggunakan *hot plate*, hingga suhu larutan mencapai suhu 90°C. Suhu larutan Larutan nikel nitrat yang telah dipanaskan pada suhu 90°C, ditambahkan larutan urea sebagai *precipitating agent* nikel. Selama penambahan urea, suhu tetap dijaga pada 90°C sambil terus diaduk menggunakan *magnetic stirrer*.

Tahap terakhir adalah tahap sintesis CNT. Pada tahap ini limbah PET sejumlah 10 gram akan dipirolisis pada suhu 800°C, tekanan 1 atm, dan laju alir gas argon 90 ml/menit sebagai *carrier gas*. Nanokarbon yang dihasilkan akan dianalisa dengan metode FESEM-EDS, TEM dan XRD.

3 Hasil dan Pembahasan

Pembentukan gas hidrokarbon mulai terjadi di menit ke-20 pada suhu 350°C. Pembentukan gas hidrokarbon hasil gasifikasi limbah PET ditandai dengan munculnya asap putih pada bagian atas atau keluaran reaktor seperti pada Gambar 2. Gas produk hasil gasifikasi limbah PET dari analisa GC-TCD dapat ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1 menunjukkan bahwa komposisi hasil gas hidrokarbon yang terbentuk dari proses gasifikasi PET, meliputi metana, etilena, propana, propilena, dan butana, dengan % komposisi berturut-turut 2,86 % ; 6,41 %; 0,04 %; 77,94 %; dan 12,74. Dari hasil analisa GC-TCD diatas, dapat diketahui bahwa propilena (C₃H₆) merupakan gas hidrokarbon dengan komposisi terbesar. Setelah menit ke-30, gas hidrokarbon sudah tidak terbentuk lagi.



Asap putih menunjukkan pembentukan gas hidrokarbon

Gambar 2 Pembentukan Gas Hidrokarbon dari Hasil Gasifikasi Limbah PET (T = 350°C, P = 1 atm, Laju Alir Argon = 90 ml min, and t = 20 min)

Tabel 1. Hasil gas hidrokarbon dari gasifikasi limbah PET

No.	Waktu retensi (menit)	Komponen	Peak Area	% Komposisi
1.	1,291	Metana	16364	2,86
2.	3,532	Etilena	52569	6,41
3.	4,49	Propana	549	0,04
4.	7,73	Propilena	266241	77,94
5.	8,4365	Butana	135002	12,74
				100



Lar. nikel nitrat berwarna hijau bening sebelum penambahan lar. urea

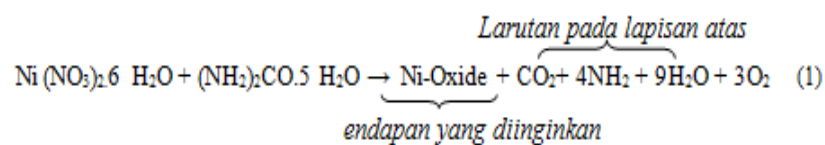
Lar. nikel nitrat berwarna hijau pekat dan berbuih setelah penambahan lar. urea

Gambar 3. Perubahan fisik pada larutan nikel nitrat sebelum dan sesudah penambahan larutan urea

Pada proses preparasi katalis dengan metode dekomposisi urea, perubahan fisik larutan campuran nikel nitrat dan urea ditandai dengan perubahan warna larutan, dari warna hijau tua bening menjadi hijau muda berbuih, seperti pada Gambar 3.

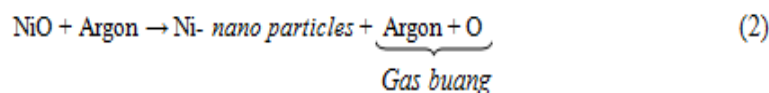
Setelah larutan nikel nitrat berada pada kondisi jenuh seiring dengan penambahan urea, maka akan terlihat butiran-butiran endapan yang turun. Endapan yang turun ke dasar larutan merupakan endapan nikel. Pada prinsipnya, dekomposisi urea merupakan proses penguraian senyawa-senyawa yang terkandung di dalam urea. Senyawa-senyawa tersebut berfungsi sebagai zat presipitasi untuk membentuk endapan. Endapan yang terbentuk akan digunakan sebagai *precursor* katalis.

Pada umumnya, metode dekomposisi urea digunakan untuk mengendapkan logam nikel. Reaksi dekomposisi urea dari campuran larutan nikel nitrat dan urea, dapat ditunjukkan pada Persamaan (1) dan (2) :



dengan penambahan gas Argon pada kondisi suhu operasi sintesis nanokarbon,

reaksi yang terjadi adalah :



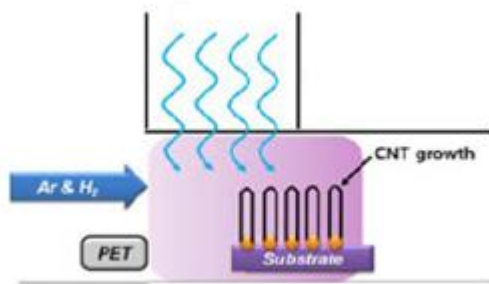
Setelah itu larutan dibiarkan hingga dapat dipastikan bahwa sudah terdapat dua lapisan yang terpisah, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Endapan yang sudah terbentuk dipisahkan dari larutan atasnya. Endapan tersebut akan digunakan sebagai *coating* katalis pelat nikel.



Gambar 4. Terbentuknya endapan pada campuran larutan nikel nitrat dan urea

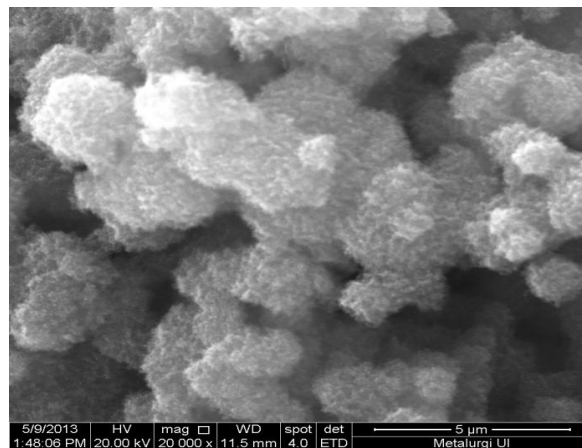
Tujuan dari *coating* pelat nikel adalah untuk memastikan katalis dapat membentuk gulungan sebagai tanda pertumbuhan nanokarbon. Mekanisme pertumbuhan nanokarbon pada permukaan substrat katalis, dapat dilihat pada Gambar 5. Gambar 5. menunjukkan bahwa nanokarbon akan terbentuk apabila inti katalis membentuk gulungan pada permukaan katalis.

Sintesis nanokarbon berlangsung selama 1 jam, pada suhu 800°C, tekanan 1 atm, dan laju alir 90 ml/menit. Hasil FESEM-EDS menunjukkan bahwa nanokarbon yang terbentuk adalah *spongy carbon nanobeads*, seperti yang terlihat pada Gambar 6. Mekanisme pertumbuhan *spongy carbon nanobeads* dapat dilihat pada Gambar 7.

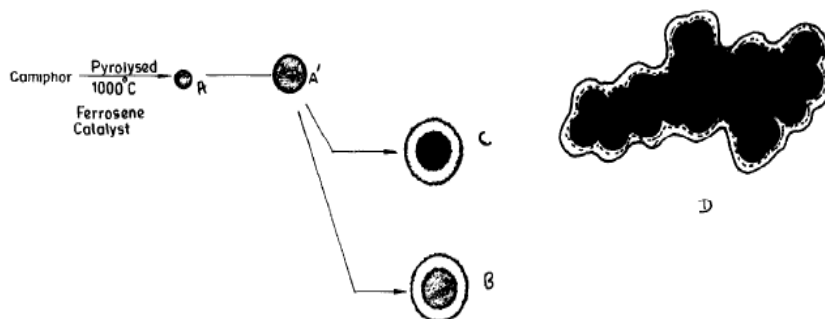


Gambar 5. Mekanisme Pertumbuhan Nanokarbon Pada Permukaan Katalis [10]

Carbon dengan ukuran kecil mulai terbentuk pada permukaan katalis (A). Konsentrasi karbon meningkat hingga keadaan jenuh. Selanjutnya konsentrasi karbon meningkat dan ukuran karbon membesar (A'). Keadaan ini mendorong atom karbon untuk terakumulasi dipermukaan logam, sehingga mengawali pertumbuhan lapisan grafitik pada rongga carbon nanobeads (B). Munculnya rongga pada carbon nanobeads, disebut spongy carbon nanobeads. Graphitic shell semakin menebal dibagian rongga spongy carbon nanobeads (C). Jumlah spongy carbon nanobeads semakin banyak, membentuk kumpulan, yang diselimuti graphitic shell pada bagian rongganya (D) [14].

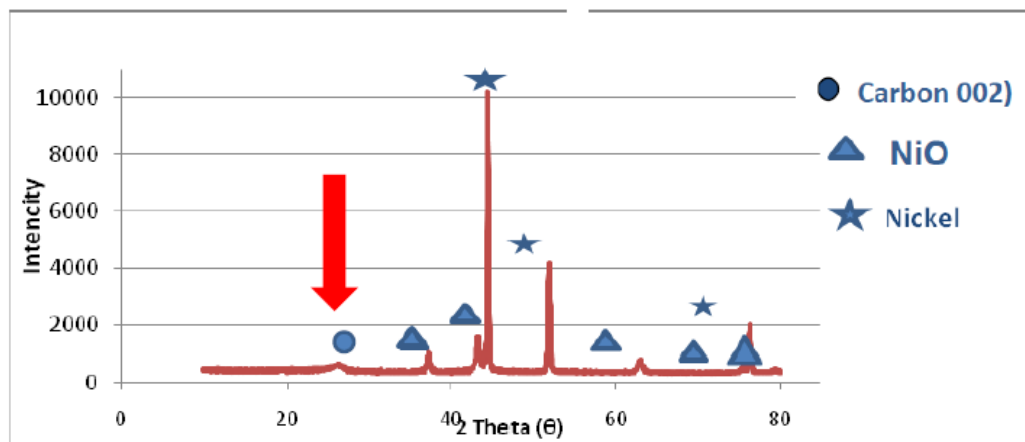


Gambar 6. Hasil FE-SEM EDX dari pertumbuhan nanokarbon



Gambar 7. Mekanisme pertumbuhan spongy carbon nanobeads. (A) Carbon naobeads berukuran kecil, (A') muncul rongga pada carbon nanobeads, (B) Ukuran carbon

nanobeads membesar dan mengawali pertumbuhan lapisan grafitik, (C) carbon nanobeads berkumpul dan lapisan grafitik menebal pada bagian rongganya [14]

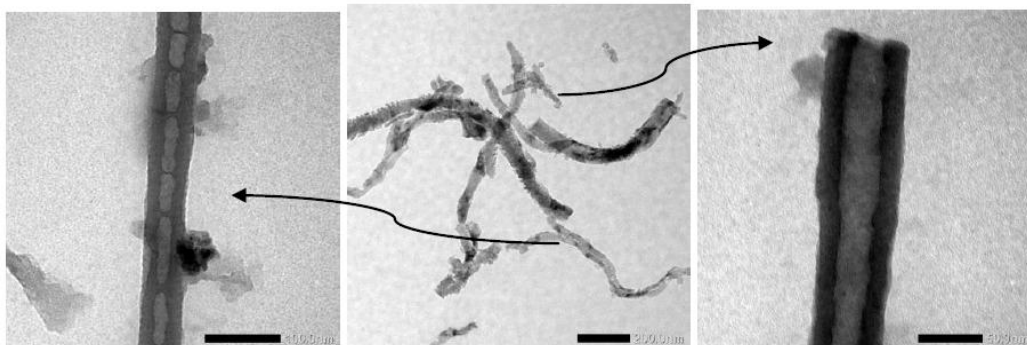


Gambar 8. Hasil XRD dari nanokarbon yang dihasilkan dari limbah PET

Hasil XRD yang dilakukan pada katalis yang telah ditumbuhi nanokarbon ditunjukkan pada Gambar 8. Berdasarkan hasil XRD pada Gambar 8, keberadaan nanokarbon ditunjukkan pada *peak* $2\theta = 26,32$. Hal ini sesuai dengan Jurnal Ji-Min Du, Dae-Joon Kang (2006) bahwa *peak* daerah tersebut $2\theta = 26,3$ menunjukkan *peak* nanokarbon terstruktur atau C (0 0 2).

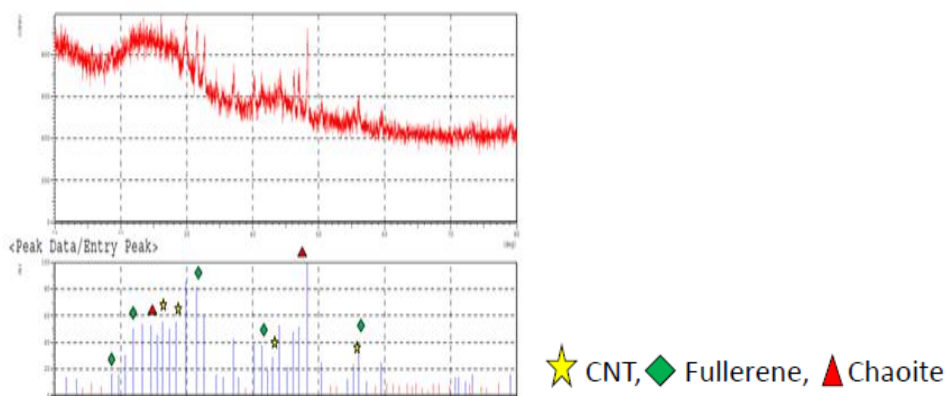
Pada badan nanokarbon, nikel oksida dan nikel masih terkandung dalam intensitas yang besar. Hal tersebut dapat dilihat pada *peak* dari nikel oksida dan nikel yang mendominasi kurva dari hasil karakterisasi XRD. Katalis nikel oksida ditunjukkan pada *peak* $2\theta = 37,32; 43,28; 62,94; 75,48; 79,4$. Sedangkan untuk katalis nikel dapat ditunjukkan pada *peak* $2\theta = 44,52; 51,88; 76,4$.

Peningkatan suhu reaksi menjadi 850 °C menunjukkan nikel sebagai katalis dalam keadaan *quasi-liquid*. Keadaan ini membuat nikel (Ni) mampu bergerak sepanjang struktur grafit membentuk CNT. Namun karena Ni sedikit meleleh, maka laju pergerakan logam nikel lebih lambat daripada laju pembentukan lapisan karbon. Laju pergerakan katalis seperti ini, menurut Chen, 2001 akan membentuk jenis CNT yang disebut *bamboo-shaped like* CNT. Sebagian kecil dari sampel terlihat telah terbentuk CNT seperti pada Gambar 9 dan 10.



Gambar 9 Hasil TEM pada suhu reaksi 850 °C

Hal ini dapat terjadi ketika suhu reaksi meningkat menjadi 850°C karbon yang terbentuk terakumulasi dan berdifusi pada bagian dalam Ni. Ni yang telah berdifusi pada mulanya berbentuk bulat. Lama kelamaan partikel Ni mengalami elongasi (perpanjangan) dan dikelilingi oleh lapisan karbon tipis. Elongasi ini terjadi pada saat waktu kontak dengan substrat 0.8s. Pada saat waktu kontak 0.87s, partikel Ni meninggalkan substrat dan membentuk tube yang berongga (Mukul dkk, 2011). Proses elongasi dan pembentukan tube yang berongga ini terjadi terus menerus bergerak keatas. Setelah proses reaksi selesai (keberadaan partikel Ni telah habis) maka terbentuklah *bamboo-shaped like* CNT. Ukuran partikel Ni yang bertindak sebagai katalis akan membatasi diameter CNT yang tumbuh.



Gambar 10 Hasil XRD pada Suhu Reaksi 850°C.

Gambar 10 menunjukkan bahwa suhu reaksi merupakan salah satu parameter pembentukan CNT. Oleh karena itu perlu penelitian lanjutan berupa variasi suhu reaksi, waktu reaksi, loading time katalis nikel di pelat untuk menghasilkan CNT dengan kualitas yang lebih baik. Selain itu terlihat bahwa penelitian ini memberikan solusi untuk pemanfaatan limbah palstik berbasis PET dan produksi nanomaterial karbon yang selama ini sering terhambat pada biaya sumber karbonnya

4 Kesimpulan

Percobaan ini belum menemukan CNT dengan kualitas yang baik. Sintesis nanokarbon dari limbah PET pada suhu 800°C, tekanan atmosferik, dan waktu operasi 1 jam menghasilkan spongy carbon *nanobeads*.

Suhu reaksi mempunyai pengaruh yang sangat signifikan pada pertumbuhan CNT. Peningkatan suhu reaksi dari 800 °C menunjukkan 850 °C menunjukkan jenis CNT yang dihasilkan berupa *bamboo shaped like CNT* dan sedikit CNT.

Perlu dilakukan penelitian lanjutan berupa variasi kondisi operasi seperti agar dapat menghasilkan CNT dengan kualitas yang lebih baik.

5 Ucapan Terima Kasih

Pengarang mengucapkan terima kasih atas dukungan dana yang diberikan oleh Osaka Gas Foundation Of International Culture Exchange Tahun Anggaran 2012/2013.

6 Daftar Pustaka

- [1] Peringatan Hari Lahan Basah, Batasi Pemakaian Kantong dan Botol Plasti 2012. [www.surabaya.com/ m.voaindonesia.com/a/104335.html](http://www.surabaya.com/m.voaindonesia.com/a/104335.html) 14 Februari 2013
- [2] Nur , A., Jumari, A., Dyartanti, R.D., Paryanto. 2007. Carbon Nanotube Synthesis for Hydrogen Storage : A Review, *International Symposium Nanotechnology Catalysis*, Serpong
- [3] Iijima, S.. 1991. Helical Microtubes of Graphitic Carbon, *Nature*, 354; 56-58
- [4] Gullon IM, Vera J, Conesa JA, Gonzalez JL, Monino C.2006. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalyst in a floating catalyst reactor. *Carbon*. 260-271
- [5] Popov VN. 2004. *Carbon nanotubes: Properties and application*. Mater. Sci. Eng. R., 42: 61-102. Y.H.Chung.S.Jou. (2005). *Jurnal Fisika-Kimia : Carbon Nanotube from Catalyc Pyrolysis of Propylene*. 256-259
- [6] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., and Smalley, R. E. 1995. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser Vaporization. *Chemical Physics Letters* 243(1,2) : 49 – 54.
- [7] Kukovitskii, E.F., Chernozatonskii, L.A., L'vov, S.G. and Melnic, N.N. 1997. *Jurnal Fisika-Kimia: Carbon Nanotube of Polyethylene*. Rusia
- [8] Neeraj Mishra, Gobind Das, Alberto Ansaldo, Alessandro Genovese, Mario Malerba, Mauro Povia, Davide Ricci, Enzo Di Fabrizio, Ermanno Di Zitti, Madhuri Sharon, and Maheshwar Sharon. 2011. *Jurnal Analitik dan Aplikasi Pirolisis : Pyrolysis of Waste Polupropylene for The Synthesis of Carbon Nanotubes*. India
- [9] Welle, Frank.2011. *Twenty years of PET bottle to bottle recycling – An overview, Resource conservation and recycling*, 55, 865– 875
- [10] Jie Liu, Zhiwei Jiang, Haiou Yu, Tao Yang. 2011. *Jurnal Polymer Degradation and Stability: Catalytic Pyrolysis of Polypropylene to Synthesize Carbon Nanotubes and Hydrogen Through a Two-Stage Process*. Departemen Fisika-Kimia Institut Changchun : China
- [11] Eugene oh, Jaegeun lee, Seung-ho jung, Seungho Cho, Hye-jin Kim, Sung-hyun lee, Kun-hong lee, Kyong-hwa song, Chi-hoon choi, and Do suck han. 2012. *Turning Refuse Plastic Into Multi-walled Carbon Nanotube Forest*. Korea
- [12] Sabarodin, A dan Dewanto, A. 1998. *Pembuatan Minyak Bakar dari Sampah Plastik Sebagai Sumber Energi Alternatif*. Fakultas Teknik : UGM. Yogyakarta. Hal 9-12.
- [13] Michio, Inagaki, Katsumi Kaneko, Takashi Nishizawa. 2004. *Nanocarbons. Recent Research in Japan*. *Carbon*, 42:1401-1417
- [14] Suman Tripathi, Maheshwar Sharon, N. N. Maldar, Jayashri Shukla and Madhuri Sharon. 2012. *A Comparative Study of Carbon Nano Materials Synthesized from Karanja- Oil, Using Metal and Mixed Metal Catalysts*. Maharashtra, India.