

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Encinar, J. M., et al (2009) melakukan penelitian terhadap hasil pirolisis plastik HDPE dimana temperatur memiliki efek penting terhadap hasil produk. Pada temperatur lebih tinggi maka hasil gas akan semakin banyak, hasil minyak akan meningkat sampai batas tertentu kemudian menurun. Semakin tinggi temperatur, nilai kalor hasil gas akan semakin meningkat, untuk hasil padatan cenderung konstan, sedangkan untuk hasil minyak akan menurun.

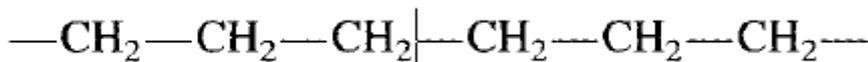
A. López *et al.* (2011), meneliti tentang pengolahan sampah plastik LDPE menjadi bahan bakar alternatif menggunakan proses pirolisis. Penelitian ini menggunakan variasi temoeratur 460°, 500°, 600°C. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa plastik LDPE yang terpirolisis pada temperatur 460°C menghasilkan 72% minyak hasil pirolisis, 26,9% gas hasil pirolisis, dan 1,1% padatan. Pada temperatur 500°C menghasilkan 65,2% minyak hasil pirolisis, 34% gas hasil pirolisis, dan 0,8% padatan. Dan pada temperatur 600°C menghasilkan 42,9% minyak hasil pirolisis, 56,2% gas hasil pirolisis, dan 0,9% padatan. Hal ini dipengaruhi oleh semakin tingginya temperatur yang menyebabkan pemecahan lanjut dari ikatan rantai karbon sehingga menghasilkan ikatan karbon dengan rantai yang lebih pendek.

Jude A. Onwudili *et al.* (2009), meneliti tentang pengaruh temperatur dan *residence time* terhadap produk pirolisis HDPE pada temperatur 470°C - 495°C. Pada temperatur pemanasan pada pirolisis yang lebih tinggi, hasil minyak mengalami penurunan, karena adanya reaksi sekunder yang menyebabkan meningkatkan hasil gas.

Ueno et al. (2010), telah mempelajari pola degradasi PE pada suhu yang lebih tinggi untuk mengukur sesi yang berbeda pada temperatur yang berbeda. Mereka menemukan, bahwa polietilen terurai hanya dengan dekomposisi utama di 590 °C sementara itu terurai melalui dekomposisi sekunder pada 800 °C. Hasil ini menunjukkan bahwa pemotongan rantai karbon meningkat seiring dengan meningkatnya suhu.

2.2 Plastik

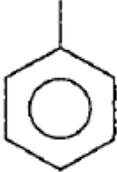
Kata plastik diambil dari bahasa Yunani, yaitu *plasticos* yang artinya mampu dibentuk dengan panas. Plastik merupakan salah satu jenis polimer sintetik yang dapat dilelehkan dan diubah menjadi bermacam-macam bentuk. Plastik dibentuk oleh molekul-molekul kecil atau monomer untuk membentuk suatu ikatan molekul yang lebih besar yang disebut polimer. Bahan polimer biasanya memiliki kekuatan, elastisitas, dan viskositas yang tinggi. Contohnya adalah *polyethylene* yang merupakan sebuah polimer yang terdiri dari rantai panjang berulang $-(CH_2)-$ (metil) dan seperti ditunjukkan pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur kimia *high density polyethylene*
Sumber: J. A. Brydson (1999)

Panjang dari rantainya bisa bervariasi, namun pada umumnya panjang rantainya adalah 1000 sampai 10000 dari kelompok metil yang saling berhadapan yang biasa disebut dengan *high polymer*. Untuk lebih jelasnya bisa dilihat pada tabel 2.1.

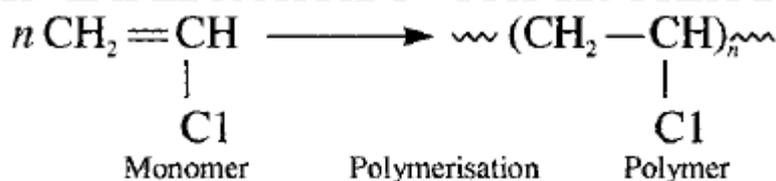
Tabel 2.1 Contoh Struktur Ikatan Polimer

Polymer	Repeating unit
Poly(vinyl chloride)	$\text{---CH}_2\text{---CHCl---}$
Polystyrene	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 
Polypropylene	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CH ₃
Nylon 66	$\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{CONH(CH}_2\text{)}_4\text{NHOC---}$
Acetal resin	$\text{---CH}_2\text{---O---}$

Sumber: J. A. Brydson (1999)

Pada dasarnya terdapat tiga cara untuk menghasilkan polimer sintesis dari material awal yang simpel, yaitu *addition polymerization*, *condensation polymerization*, *rearrangement polymerization*.

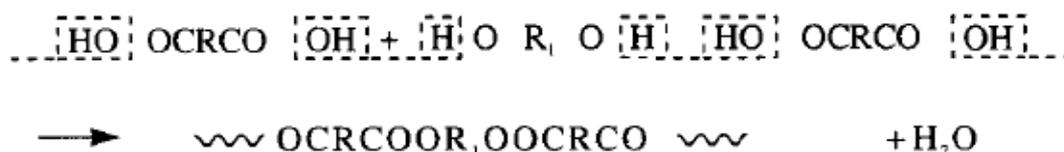
Pada *addition polymerization* monomer yang memiliki ikatan ganda dipaksa untuk memutuskan ikatan gandanya sehingga menghasilkan valensi bebas yang mampu saling mengikat pada molekul yang sama. Seperti contohnya adalah *polyvinyl chloride*. Seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.2.



Gambar 2.2 Polimerisasi *polyvinyl chloride*

Sumber: J. A. Brydson (1999)

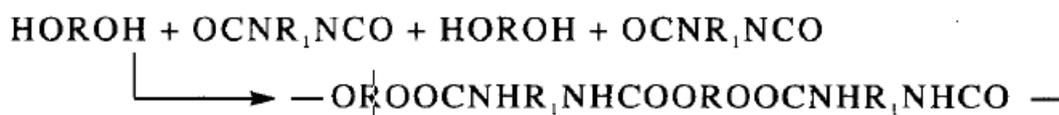
Yang kedua adalah *condensation polymerization*, dalam kasus ini kelompok asam bereaksi dengan kelompok basa dengan menyisihkan air untuk membentuk sebuah rantai ester. Yang membedakannya dengan *addition polymerization* adalah selama reaksi beberapa molekul kecil akan terpisah. Selain itu monomer tidak harus memiliki ikatan rangkap dua. Untuk lebih jelasnya bisa dilihat pada gambar 2.3 yaitu pembentukan *glycol*.



Gambar 2.3 Polimerisasi *glycol*

Sumber: J. A. Brydson (1999)

Dan yang terakhir adalah *rearrangement polymerization* merupakan proses antara *condensation polymerization* dan *addition polymerization*. Pada cara ini tidak ada molekul yang tersisihkan dan energi kinetiknya cenderung sama hingga akhir proses. Contohnya pada gambar 2.4 yaitu pembentukkan *polyurethanes*.



Gambar 2.4 Polimerisasi pembentukkan *polyurethanes*

Sumber: J. A. Brydson (1999)

Pada dasarnya terdapat berbagai macam plastik yang sering digunakan., seperti contohnya pada botol-botol minuman kemasan, peralatan makan seperti piring, bahkan

pada perangkat elektronik yaitu isolator pembungkus tembaga pada kabel. Namun jika didasarkan pada pengaruh panasnya plastik dibedakan menjadi dua jenis, yaitu *thermoplastics* dan *thermosetting*.

Thermosetting merupakan polimer yang bereaksi selama proses untuk membentuk struktur silang yang tidak bisa dilelehkan dan diproses kembali. *Thermosetting* biasanya tersedia dalam bentuk cair atau setengah polimer padat cetakan bubuk.

Thermoplastic merupakan polimer yang terdiri dari molekul-molekul rantai panjang dan tiap sisinya memiliki rantai yang tidak terikat dengan molekul lain. Sehingga polimer jenis ini bisa dengan mudah dilelehkan dan dipadatkan dengan proses pemanasan dan pendinginan, sehingga tiap potongan yang dihasilkan dalam proses dapat digunakan kembali. Secara umum tidak ada perubahan kimia yang terjadi selama pembentukannya.

Dan beberapa contoh *thermoplastic* antara lain:

1. PET (*Polyethylene Terephthalate*)

Merupakan plastik yang telah tersedia bertahun-tahun. Pada awalnya sebagai material cetak PET kurang diminati karena prosesnya yang rumit. Namun sekarang plastik ini lebih dikenal karena fungsinya sebagai pengganti kaca botol minuman.

2. PVC (*Polyvinyl Chloride*)

Plastik ini tersedia dalam dua bentuk lentur dan tak lentur. Memiliki sifat yang tahan terhadap berbagai cuaca, isolator listrik yang baik, dan memiliki permukaan yang bagus. PVC lentur bersifat lentur karena senyawanya mengandung *plasticizer* untuk melembutkan resin dan biasa digunakan untuk pelapis kawat dan jas hujan. PVC tak lentur adalah material yang kuat dan keras, biasanya digunakan pada pipa air.

3. HDPE (*High Density Polyethylene*)

Plastik ini dihasilkan dengan proses *blow molding*, dimana resin diubah menjadi botol, plastik ini biasanya digunakan pada botol susu dan botol jus.

4. LDPE (*Low Density Polyethylene*)

Merupakan plastik yang paling banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Dibentuk melalui polimerisasi radikal bebas dengan dua sampai delapan panjang atom karbon kelompok cabang alkil. Biasanya digunakan sebagai plastik kantong sampah.

5. PP (*Polypropylene*)

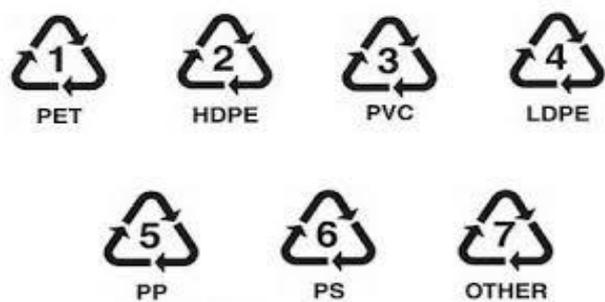
Merupakan plastik dengan ketahanan panas yang baik (distorsi panas 200° F-250° F pada tekanan 66 psi) memiliki ketahanan terhadap air, larutan, dan larutan asam.

Dan juga memiliki resistivitas listrik yang baik pula. Plastik ini biasa digunakan pada tutup botol air mineral.

6. PS (*Polystyrene*)

Plastik ini memiliki ciri keras, kaku, memiliki dimensi yang stabil, kemampuan proses yang baik. Sebagian besar kristal *polystyrene* merupakan *injection-molded*. Biasa digunakan pada peralatan makan.

Gambar 2.5 adalah macam-macam kode plastik berdasarkan jenisnya. Gambar-gambar tersebut sering kita jumpai pada barang-barang sehari-hari yang berupa plastik.



Gambar 2.5 Macam-macam kode plastik
Sumber: Feng Gao (2010)

2.2.1 High Density Polyethylene (HDPE)

HDPE adalah material *thermoplastic* yang terdiri dari atom carbon dan atom hidrogen yang membentuk produk dengan berat molekul yang tinggi dan tahan terhadap berbagai bahan kimia. HDPE biasanya berupa botol untuk susu dan jus, mainan, ataupun kantong plastik. HDPE adalah salah satu jenis plastik dengan jumlah terbanyak di dunia dan memiliki cabang rantai karbon yang panjang. Plastik jenis ini memiliki kepadatan dalam kisaran $935\text{-}965\text{ kg/m}^3$. Umumnya HDPE memiliki rantai hidrokarbon antara C_1 sampai C_{60} .

Adapun keuntungan dari HDPE adalah:

1. Tahan terhadap zat kimia,
2. Tahan terhadap kondisi lingkungan,
3. Tahan terhadap gaya tarik,
4. Tahan terhadap temperatur dan mampu digunakan dalam jangka waktu yang lama.

2.3 Nitrogen

Nitrogen (N_2) adalah gas tidak berwarna pada suhu kamar. Memiliki titik didih $195.8^\circ C$ (pada 1 atm) dan berat molekul 28.01 g mol^{-1} . Merupakan senyawa yang sangat stabil dikarenakan ikatan N-N rangkap tiga dan distribusi elektron yang simetris dalam molekul, yang mencegah perkembangan polaritas dalam ikatan N-N. (Greenwood dan Earnshaw, 1984). Untuk memecah ikatan N-N rangkap tiga yang sangat kuat dibutuhkan energi aktivasi yang sangat besar (Sille'n, 1966). N_2 adalah senyawa yang paling berlimpah dalam atmosfer bumi (78,1% volume atau 75,5% massa). Nitrogen (N) memiliki dua isotop yang stabil, ^{14}N dan ^{15}N , yang memberikan kontribusi 99,63% dan 0,37%, dengan komposisinya (Greenwood dan Earnshaw, 1984).

Nitrogen merupakan salah satu gas inert, yaitu gas yang tidak bereaksi dengan material lain pada temperatur dan tekanan normal. Dan dapat mengurangi jumlah kandungan oksigen ketika dilepaskan di tempat tertutup (*Design & Safety Handbook*). Gas inert (nitrogen) biasa digunakan untuk menurunkan kandungan oksigen yang terperangkap pada suatu perangkat yang dapat mengakibatkan bahaya ledakan ataupun pengkorosian material.

Dalam proses pirolisis sendiri nitrogen merupakan salah satu faktor yang sangat berpengaruh. Karena nitrogen merupakan gas inert, sehingga mampu menurunkan kadar oksigen dalam reaktor pirolisis. Sehingga zat tidak stabil yang dihasilkan pada saat terjadi dekomposisi *thermal* pada plastik tidak berikatan dengan unsur oksigen dan meminimalisir terjadinya proses pembakaran bahan baku plastik dengan oksigen.

2.4 Pirolisis Plastik

Pirolisis plastik adalah proses dekomposisi *thermal* pada bahan polimer yang dipanaskan hingga temperatur tinggi guna memecah struktur makromolekular polimer menjadi molekul yang lebih kecil dan untuk menghasilkan berbagai hidrokarbon. Hasil pirolisis plastik terbagi menjadi fraksi gas, fraksi cair, dan sisa padatan. Hasil dari minyak pirolisis terdiri dari paraffin, naphthene, aromatic, oksigen, sulfur, dan nitrogen, kandungan komponen tergantung pada bahan yang digunakan (Hilal Toraman, 2014). Ini adalah teknologi konversi *thermal* serbaguna yang dibedakan menjadi beberapa jenis, tergantung pada produk yang diinginkan. (De Wild PJ, Reith H, Heeres, HJ, 2012).

Proses pirolisis material polimer yang terjadi secara umum menggunakan mekanisme degradasi tergantung pada energi ikatan karbon tiap polimer. Pada tabel 2.2 dijelaskan

tentang nilai energi ikat yang dimiliki tiap ikatan karbon ataupun ikatan antara karbon dan unsur lain dalam proses degradasi polimer.

Tabel 2.2 Energi Ikatan Unsur Karbon Polimer

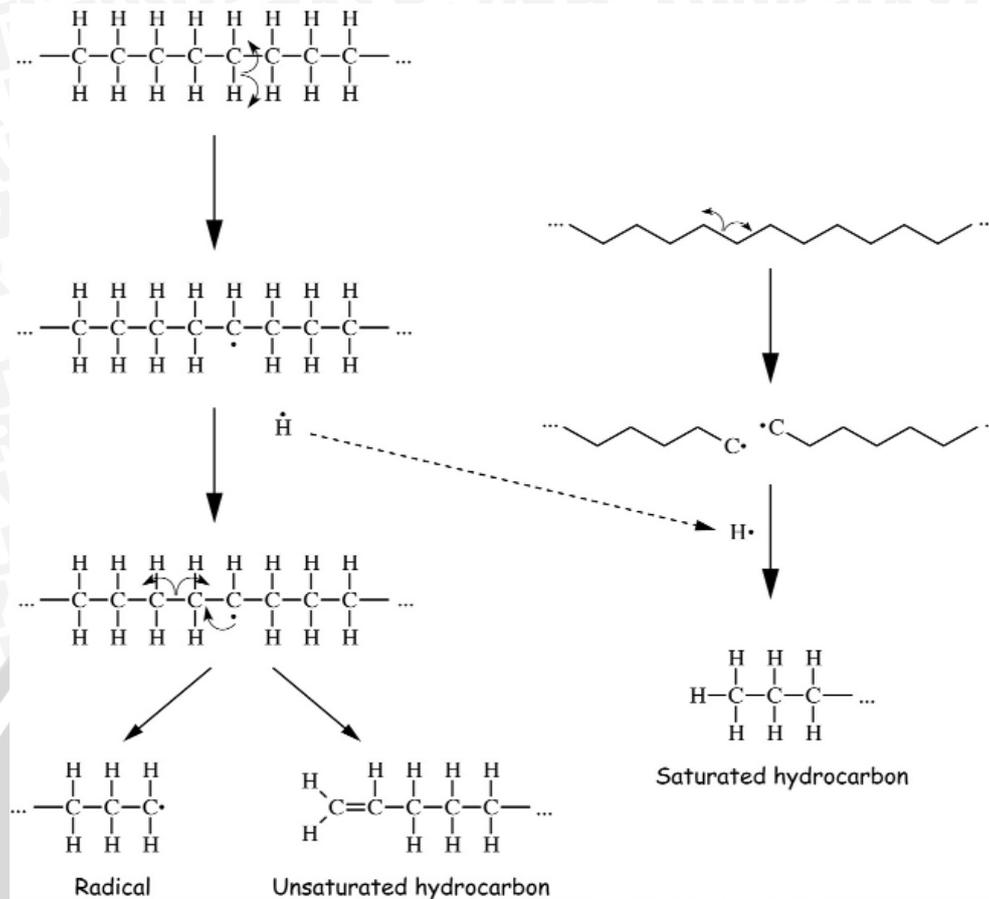
Bond	Energy [in kJ/mol]
C-I	240
C-S	260
C-Br	270
C-N	300
C-Cl	330
C-O	350
C-C	350-380
C-H	410
C-F	450
C=C	611
C=O	732
C≡C	835

Sumber: Stauffer (2003)

Proses pirolisis material polimer yang terjadi secara umum menggunakan mekanisme dekomposisi yang berbeda-beda tergantung pada jenis polimernya. *Random scission*, yaitu rantai hidrokarbon akan terputus secara acak karena tiap ikatan C-C memiliki ikatan yang sama kuat dan akan menghasilkan bentuk alkana, alkena, dan alkadina dengan ukuran yang lebih kecil. *Side Group Scission*, bagian yang menempel pada inti rantai karbon akan terpecah dan menghasilkan *polyene*. *Depolymerisation*, merupakan proses yang terjadi pada polimer untuk kembali ke bentuk monomernya (Stauffer, 2003).

1. *Random scission*

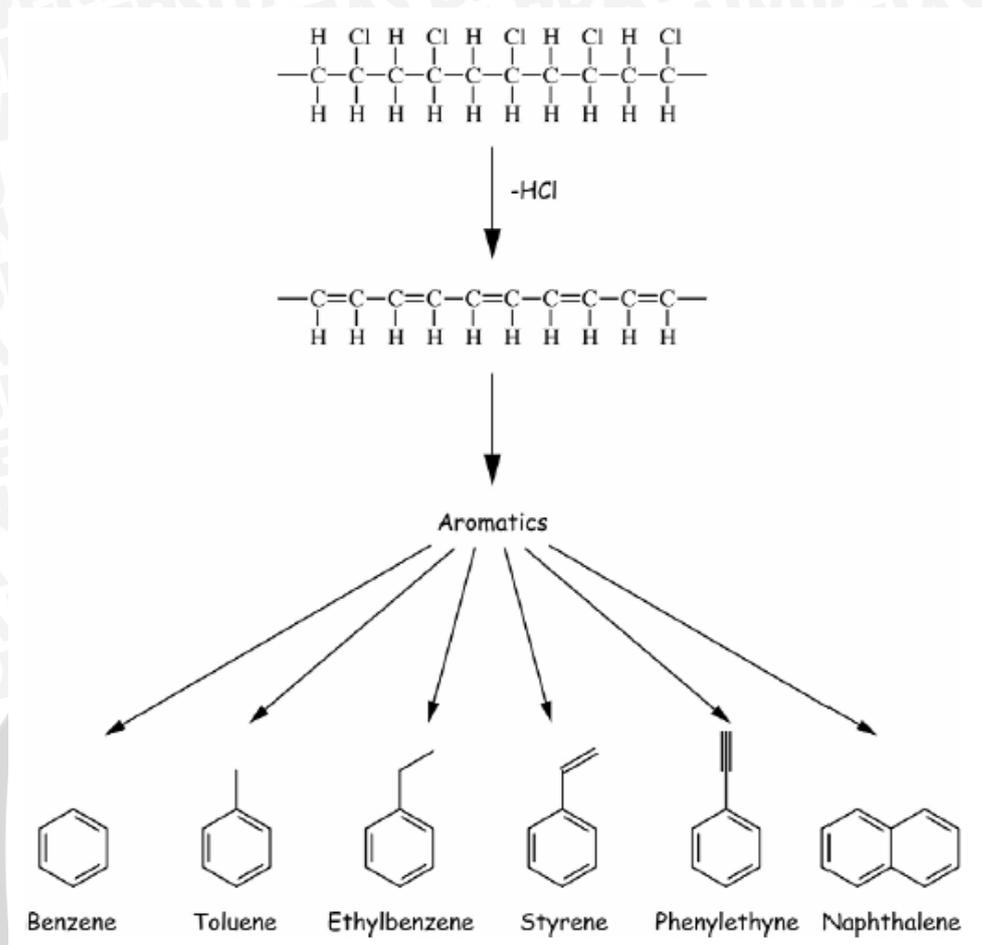
Rantai hidrokarbon akan terputus secara acak karena tiap ikatan C-C memiliki ikatan yang sama kuat dan akan menghasilkan bentuk alkana, alkena, dan alkadina dengan ukuran yang lebih kecil. Plastik yang mengalami degradasi ini adalah *polyethylene* yang memiliki energi ikatan C-H 410 KJ/mol dan C-C 380KJ/mol, sehingga ikatan C-C pada rantai karbon polimer akan terputus secara acak dan mengalami degradasi.



Gambar 2.6 Mekanisme *random scission polyethylene*
Sumber: Stauffer (2003)

2. Side Group Scission

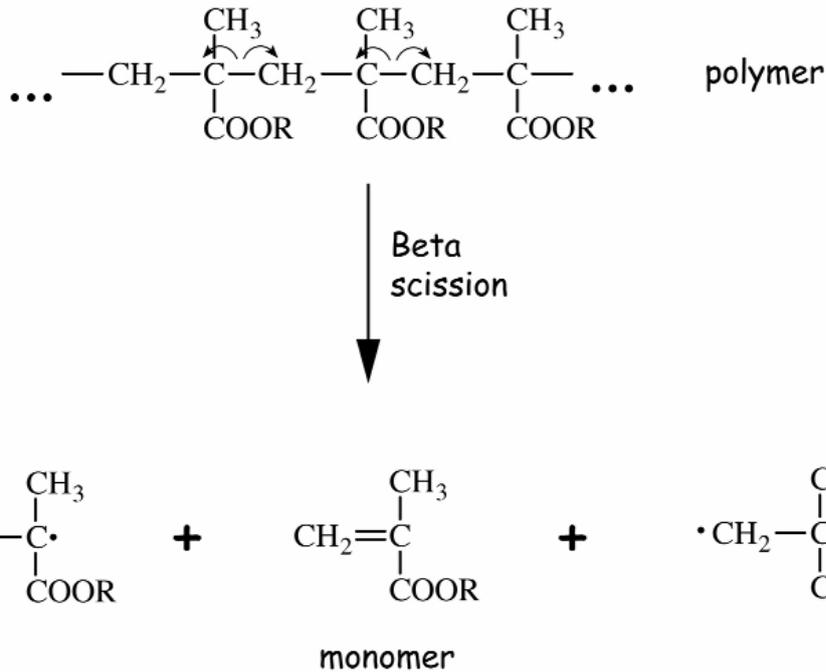
Pada *side group scission*, kelompok unsur yang berada pada sisi inti rantai karbon akan terpecah dan menghasilkan *polyene (polyunsaturated)* disebabkan oleh energi ikatan C–Cl lebih kecil dibandingkan dengan energi ikatan C–C. Pada gambar 2.7 menunjukkan degradasi yang dialami *polyvinil chloride (PVC)*. Proses pirolisis akan menghasilkan hubungan ikatan rangkap pada ikatan karbon. Sehingga senyawa aromatik kemungkinan besar akan terbentuk. Dan ikatan rantai akan terputus secara acak pada ikatan C–C. Hasil lain yang diperoleh adalah HCl dalam bentuk uap.



Gambar 2.7 Mekanisme *group side scission*
 Sumber: Stauffer (2003)

3. Depolymerization

Depolymerization, merupakan proses yang terjadi pada polimer untuk kembali ke bentuk monomernya. Seperti contohnya adalah polymethylmethacrylate (PMMA) yang memiliki perbedaan pada jenis ikatannya. Pada degradasi polimer PMMA ikatan C–H (410 kJ/mol) dan C=O (732 kJ/mol) tidak mungkin terpotong paling pertama, sehingga yang memungkinkan adalah ikatan C–O (350 kJ/mol) dan ikatan C–C (sekitar 350 kJ/mol). Namun dalam kasus ini ikatan C–C yang berikatan dengan empat ikatan karbon lain yang akan terpotong paling pertama dan menghasilkan mekanisme *depolymerization*.



Gambar 2.8 Mekanisme *depolymerization*
Sumber: Stauffer (2003)

Terdapat 3 jenis utama dari reaksi pirolisis yang berdasar pada temperatur pemanasan dan *heating rate*. Berikut adalah jenis-jenis pirolisis :

1. *Slow Pyrolysis*

Temperatur pemanasan sekitar 500°C dengan *heating rate* 0,1°C - 2°C per detik. *Residence time* lebih dari 5 detik.

2. *Flash Pyrolysis*

Temperatur pemanasan pada suhu 400°C - 500°C dengan *heating rate* >2°C per detik. *Residence time* sekitar 2 detik.

3. *Fast Pyrolysis*

Temperatur pemanasan diatas 550°C dengan *heating rate* hingga 200°C per detik. *Residence time* sekitar 1 detik

Pada proses pirolisis sering didengar istilah reaksi sekunder, reaksi sekunder adalah suatu reaksi yang terjadi karena tingginya temperatur pemanasan pada reaktor pirolisis. Produk yang dihasilkan pada reaksi primer berupa ikatan hidrokarbon dengan molekul yang berat terdegradasi lagi pada reaksi sekunder sehingga menghasilkan ikatan hidrokarbon dengan berat molekul ringan yang biasanya berupa gas.

2.5 Hasil Pirolisis

Produk akhir dari pirolisis dapat dibagi menjadi tiga kategori:

1. Gas
Adalah hasil pirolisis yang mudah menguap dan biasanya berwujud asap putih. Produk hasil pirolisis yang berupa gas memiliki rantai karbon C₁-C₄.
2. Cair
Zat yang dihasilkan dari proses pirolisis yang kebanyakan berupa minyak kuning kecoklatan. Produk hasil pirolisis yang berupa cairan ini memiliki rantai karbon C₅-C₁₅.
3. Residu
Hasil dari pirolisis berupa padatan yang umumnya berjumlah lebih sedikit daripada produk lainnya. Produk hasil pirolisis yang berupa padatan ini memiliki rantai karbon C₁₆-C₃₀.

2.5.1 Minyak Hasil Pirolisis Plastik

Minyak pirolisis merupakan salah satu zat yang dihasilkan dari proses pirolisis plastik dengan warna kuning kecoklatan. Secara umum hasil pirolisis plastik adalah hidrokarbon berkisar C₁-C₆₀. Dari penelitian yang dilakukan oleh Khaghanikavkani E, dkk (2013) menunjukkan bahwa pirolisis plastik menghasilkan hidrokarbon dengan kisaran C₁₀-C₃₅ dengan C₁₉ sebagai hasil konsentrasi tertinggi yang mewakili kumpulan minyak pada kondensor pertama dan pada kondensor kedua terkumpul fraksi yang lebih kecil berkisar C₈-C₁₅ dengan C₉ sebagai konsentrasi tertinggi (mendekati fraksi kerosene yang berkisar C₁₀-C₁₈).

A. López *et al* (2011) juga meneliti kandungan minyak hasil pirolisis yang dipengaruhi oleh temperatur dan lamanya proses menyatakan bahwa pada minyak hasil pirolisis tersusun dari hidrokarbon tidak jenuh dan senyawa aromatik yang terdiri dari fraksi C₅-C₉, C₁₀-C₁₃, dan >C₁₃. Dan C₅-C₉ merupakan fraksi utama dari penelitian ini karena merupakan kisaran nomer karbon pada *gasoline*.

Semakin tinggi temperatur pemanasan maka produk yang dihasilkan dari pirolisis yang berupa minyak akan semakin meningkat. Hal ini dikarenakan semakin banyak pula ikatan hidrokarbon pada plastik yang terdekomposisi untuk menghasilkan produk yang khususnya berupa minyak.

2.6 Pengujian *Physical Properties* Minyak Pirolisis

2.6.1 Massa jenis

Massa jenis adalah pengukuran massa setiap satuan volume. Semakin tinggi massa jenis suatu benda, maka semakin besar pula massa setiap volumenya. Satuan SI massa jenis adalah kg/m^3 . Massa jenis berfungsi untuk menentukan suatu zat karena setiap zat memiliki massa jenis yang berbeda. Rumus untuk menentukan massa jenis adalah:

$$\rho = \frac{m}{V} \dots \dots \dots (2-1)$$

dimana :

ρ = massa jenis (gr/ml)

m = massa (gr)

V = volume (ml)

2.6.2 Nilai Kalor

Nilai kalor rendah (LHV, *Lower Heating Value*) adalah jumlah energi yang dilepaskan dalam proses pembakaran suatu bahan bakar dimana kalor laten dari uap air tidak diperhitungkan atau setelah terbakar temperatur gas pembakaran dibuat 150 °C. Pada temperatur ini air berada dalam kondisi fasa uap. Jika jumlah kalor laten uap air diperhitungkan atau setelah terbakar temperatur gas hasil pembakaran dibuat 25 °C maka akan diperoleh nilai kalor atas (HHV, *High Heating Value*). Pada temperatur ini air akan berada dalam kondisi fasa cair.

Nilai kalor bahan bakar dapat diketahui dengan menggunakan kalorimeter. Bahan bakar yang akan diuji nilai kalornya dibakar menggunakan kumparan kawat yang dialiri arus listrik dalam bilik yang disebut bom dan dibenamkan di dalam air. Bahan bakar yang bereaksi dengan oksigen akan menghasilkan kalor, hal ini menyebabkan suhu kalorimeter naik. Untuk menjaga agar panas yang dihasilkan dari reaksi bahan bakar dengan oksigen tidak menyebar ke lingkungan luar maka kalorimeter dilapisi oleh bahan yang berisifat *isolator*. Untuk mengetahui nilai kalor dari bahan bakar tersebut dihitung menggunakan rumus:

$$Q_s = Q_w + Q_c$$

$$Q_s = mw \cdot cw \cdot (T_2 - T_1) + Cc \cdot (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (2-2)$$

dimana :

Q_s = Energi panas yang dihasilkan oleh sampel (kalori)

Q_w = Energi panas yang diserap oleh air (kalori)

Q_c = Energi panas yang diserap oleh kalorimeter (kalori)

m_w = massa air (gram)

c_w = kalor jenis air (kalori/g.K)

T_2 = temperatur setelah reaksi (K)

T_1 = temperatur sebelum reaksi (K)

C_c = kapasitas kalor dari kalorimeter (kalori/K)

2.7 Hipotesa

Semakin tinggi temperatur pemanasan yang digunakan saat proses pirolisis maka volume, massa, nilai kalor yang didapatkan akan semakin besar pula nilainya, namun densitas minyak semakin menurun dikarenakan hasil minyak dengan volume yang sama pada temperatur tinggi menghasilkan ikatan hidrokarbon dengan berat jenis ringan.

