

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Bajus dan Hájeková (2010), melakukan penelitian tentang pengolahan campuran 7 jenis plastik menjadi minyak dengan metode thermal cracking. Tujuh jenis plastik yang digunakan dalam penelitian ini dan komposisinya dalam persen berat adalah HDPE (34,6%), LDPE (17,3%), LLPE (17,3%), PP (9,6%), PS (9,6%), PET (10,6%), dan PVC (1,1%). Penelitian ini menggunakan temperatur dari 350 sampai 500 °C. Dari penelitian ini diketahui bahwa thermal cracking pada campuran 7 jenis plastik akan menghasilkan produk yang berupa gas, minyak dan sisa yang berupa padatan. Adanya plastik jenis PS, PVC dan PET dalam campuran plastik yang diproses akan meningkatkan terbentuknya karbon monoksida dan karbon dioksida di dalam produk gasnya dan menambah kadar benzene, toluene, xylenes, styrene di dalam produk minyaknya.

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.

Penelitian yang lain dilakukan oleh Sarker dkk. (2012). Pada penelitian ini, sampah plastik LDPE diolah menjadi kerosin dengan metode thermal cracking pada tekanan atmosfer dan dengan temperatur antara 150 °C dan 420 °C. Proses depolimerisasi dilakukan tanpa penambahan katalis. Dari penelitian ini diperoleh hasil bahwa kerosin yang didapat sekitar 30% dari hasil pirolisis. Bahan bakar yang diperoleh dari proses ini mempunyai kandungan sulfur yang rendah dan nilai kalor yang baik.

2.2 Plastik

Sebutan plastik diambil dari bahasa Yunani, yaitu *plasticos*, yang berarti mampu dibentuk atau dicetak 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 $-(CH_2)-$ (metal).

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 bias dilihat pada table 2.1.

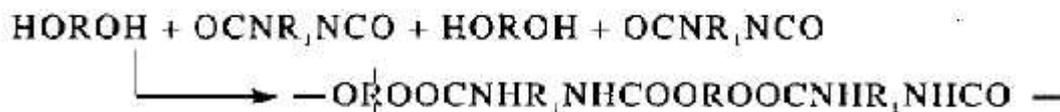
Tabel 2.1 Contoh Struktur Ikatan Polimer

<i>Polymer</i>	<i>Repeating unit</i>
Poly(vinyl chloride) Polystyrene	$\begin{array}{c} -CH_2 - CHCl - \\ -CH_2 - CH - \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Polypropylene	$\begin{array}{c} -CH_2 - CH - \\ \\ CH_3 \end{array}$
Nylon 66 Acetal resin	$\begin{array}{c} - (CH_2)_4CONH(CH_2)_6NHOC - \\ -CH_2 - O - \end{array}$

Sumber: J. A. Brydson 1995

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

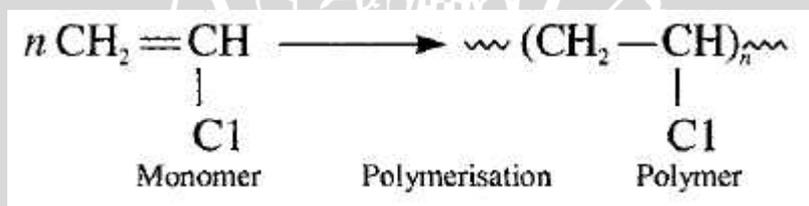
Pada *addition polymerization* monomer yang memiliki ikatan ganda dipaksa untuk memutuskan ikatan gandanya sehingga menghasilkan valensi bebas yang mampu saling mengikat pada molekul yang sama. Seperti contohnya adalah *polyvinyl chloride* yang dihasilkan dari *vinyl chloride* rangkap dua. Seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Polimerisasi *polyvinyl chloride*

Sumber: J. A. Brydson 1995

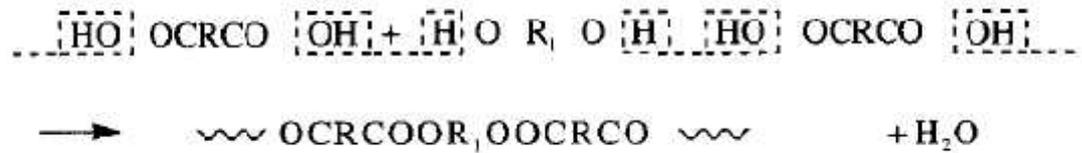
Yang kedua adalah *condensation polymerization*, dalam kasus ini kelompok asam bereaksi dengan kelompok basa dengan menyisihkan air untuk membentuk sebuah rantai ester. Yang membedakannya dengan *addition polymerization* adalah selama reaksi beberapa molekul kecil akan terpisah. Selain itu monomer tidak harus memiliki ikatan rangkap dua. Untuk lebih jelasnya bias dilihat pada gambar 2.2 yaitu pembentukan *glycol*.



Gambar 2.2 polimerisasi *glycol*

Sumber: J. A. Brydson 1995

Dan yang terakhir adalah *rearrangement polymerization* merupakan proses antara *condensation polymerization* dan *addition polymerization*. Pada cara ini tidak ada molekul yang tersisihkan dan energy kinetiknya cenderung sama hingga akhir proses. Contohnya pada gambar 2.3 yaitu pembentukkan *polyurethanes* oleh interaksi *diols* (*di-alcohols*, *glycols*) dengan *di-isocyanates*.



Gambar 2.3 polimerisasi pembentukan *polyurethanes*

Sumber: J. A. Brydson 1995

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. *Thermoseting* biasanya tersedia dalam bentuk cair atau setengah polimer padat cetakan bubuk.

1. *Acrylics*

Acrylics memiliki ketahanan jangka panjang terhadap sinar matahari dan cuaca. Memiliki sifat keras, kaku dan transparan. *Acrylics* memiliki ketahanan terhadap panas hingga 200 F.

2. *Phenolics*

Phenol-formaldehyde atau yang biasa dikenal dengan bakelit merupakan salah satu material sintetis tertua yang tersedia. Bersifat keras, kuat, namun rapuh dan juga memiliki ketahanan listrik yang baik. Umumnya digunakan sebagai saklar listrik dan *blade* kipas angin.

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 pembentukan.

Dan beberapa contohnya 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 200-250 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 2.4 Macam-macam produk plastik
Sumber: anonymous1, 2013

Gaines dan Shen (1980) memperkirakan energi yang terkandung dalam berbagai resin plastik. Empat perkiraan energi yang diketahui adalah *net heat of feed combustion*, *net processing energy*, *total energy input*, dan *product heat of combustion*. Gaines dan Shen mendefinisikan istilah sebagai berikut: "*net heat of feed combustion* adalah jumlah panas pembakaran dari semua bahan baku yang masuk ke dalam rangkaian proses, yang diawali dengan minyak dan gas. *Net processing energy* adalah total bahan bakar yang dibutuhkan untuk menyelesaikan semua langkah dari proses manufaktur dikurangi panas pembakaran dari bahan bakar produk sampingan yang tidak terbakar dalam proses. *Total energy input* adalah jumlah panas pembakaran bahan baku dan *net processing energy*. Dan merupakan total energi yang terkandung di dalam produk akhir. *Product heat of combustion* didefinisikan sebagai jumlah panas pembakaran dari semua proses produk dan produk sampingan bukan bahan bakar. Ini adalah energi yang akan diperoleh jika produk akhir terbakar.

Tabel 2.2 Nilai Panas Pada Berbagai Jenis Plastik

	Net Heat of Combustion (Btu/lb)	Net Processing Energy (Btu/lb)	Total Energy Input (Btu/lb)	Product Heat of Combustion (Btu/lb)
Thermosets				
Epoxy	24,700	24,000	48,700	11,400
Polyester	24,700	24,000	48,700	11,400
Urea and Melamine*	24,700	24,000	48,700	11,400
Phenolics*	24,700	24,000	48,700	11,400
Other Thermosets*	24,700	24,000	48,700	11,400
Thermoplastics				
LDPE	28,100	10,400	38,500	20,000
HDPE	27,300	9,200	36,500	20,050
Polypropylene	28,000	6,200	34,200	20,000
ABS and SAN*	24,570	8,280	32,850	18,045
Polystyrene	23,600	10,700	34,300	17,800
PBT/PET	24,700	24,000	48,700	11,400
Nylon	27,700	62,700	90,400	13,200
PVC	12,600	13,000	25,600	7,700
Other Thermoplastics*	27,300	9,200	36,500	20,050
Polyurethane Foam*	21,840	7,360	29,200	16,040

*Assumed to approximately the same as polyester.

*Assumed to be 90% of the estimated values for HDPE.

*Assumed to be the same as HDPE.

*Assumed to be 80% of the estimated values for HDPE.

Sumber : J. A. Brydson 1995

Plastik merupakan bahan yang serbaguna dan sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Namun dibalik kegunaannya, plastik juga menimbulkan berbagai masalah bagi lingkungan karena sifat plastik yang tidak dapat terurai dalam tanah. Para pakar lingkungan telah melakukan berbagai penelitian dan tindakan. Pendaauran ulang sampah plastik menjadi produk plastik *lower grade* lainnya merupakan salah satu cara untuk menanggulangi menumpuknya sampah plastic, seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.2. Namun cara tersebut ternyata dianggap belum efektif. Sehingga menuntun para ilmuwan untuk menemukan proses alternatif yaitu mendaur ulang bahan baku plastik dimana material sampah plastik diproses dan dikembalikan menjadi minyak yang diketahui sebahai bahan baku untuk membuat plastik. Dan sudah diketahui juga sebelumnya melalui tabel 2.1 bahwa pada sampah plastik mengandung energi.



Gambar 2.3 Struktur Ikatan Nitrogen
Sumber: anonymous2, 2010

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

Pada penelitian yang dilakukan oleh Khaghanikavkani E, dkk (2013) menyatakan bahwa perubahan waktu tinggal gas pirolisis pada pirolisis plastik HDPE disebabkan adanya perubahan laju aliran nitrogen sehingga membuat perubahan yang signifikan dalam distribusi nomer karbon. Laju alir nitrogen yang lebih rendah menyebabkan waktu tinggal gas pirolisis yang lebih lama dan menyebabkan pemutusan lanjut rantai polimer sebagai akibat dari reaksi sekunder. Sehingga menghasilkan proporsi nomer karbon rendah (C₈-C₂₀) yang tinggi dengan laju nitrogen yang rendah.

2.4 Pirolisis Plastik

Pirolisis plastik adalah proses degradasi *thermal* bahan polimer yang dipanaskan hingga temperatur tinggi guna memecah struktur makromolekular polimer menjadi molekul yang lebih kecil (monomer) dan untuk menghasilkan berbagai hidrokarbon. Hasil pirolisis plastik terbagi menjadi fraksi gas, fraksi cair (minyak pirolisis), 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 termal 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. Terdapat tiga jenis degradasi *thermal* yang terjadi pada polimer, yaitu *random scission*, *side group scission*, dan *depolymerization*. 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.

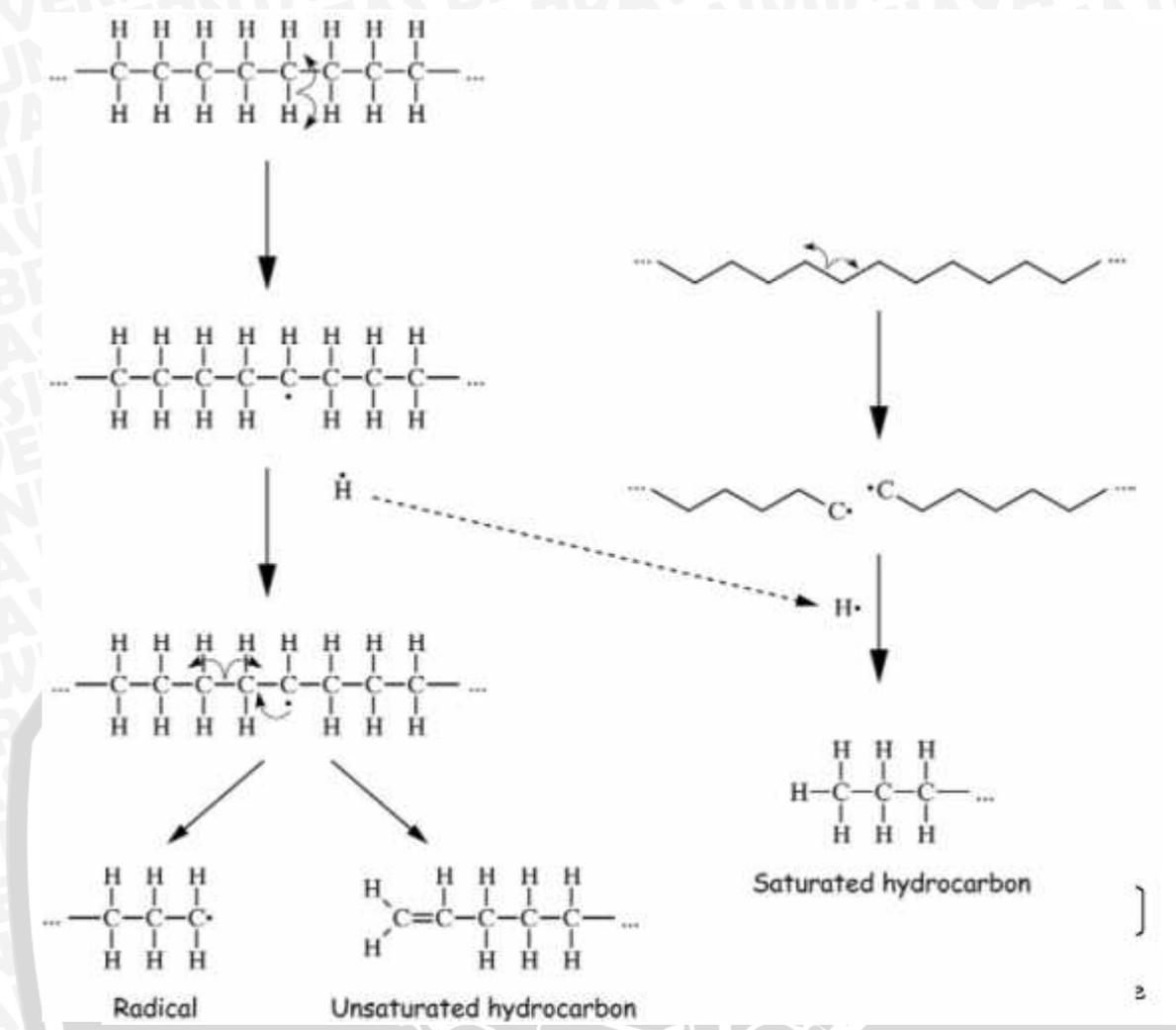
Tabel 2.3 Energi Ikatan Unsur Karbon Polimer

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)

1. *Random scission*

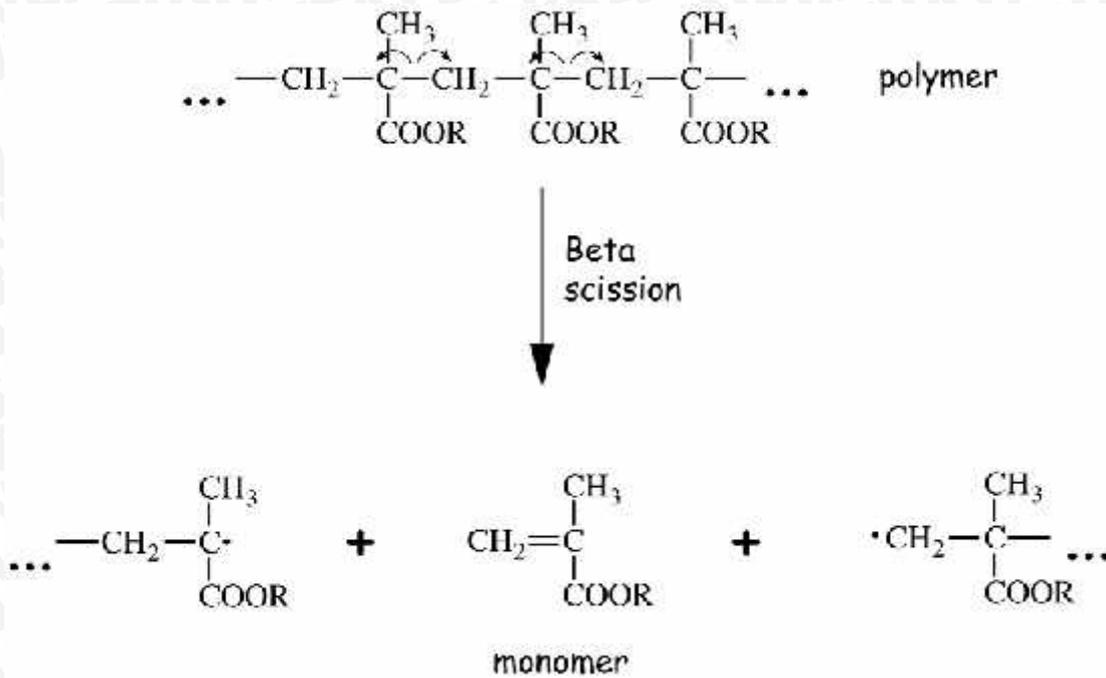
Random scission, yaitu rantai hidrokarbon akan terputus secara acak karena tiap ikatan C-C memiliki ikatan yang sama kuat dan akan menghasilkan bentuk alkana, alkena, dan alkadina dengan ukuran yang lebih kecil. Plastik yang mengalami degradasi ini adalah *polyethylene* yang memiliki energi ikatan C-H 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 2.6 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.

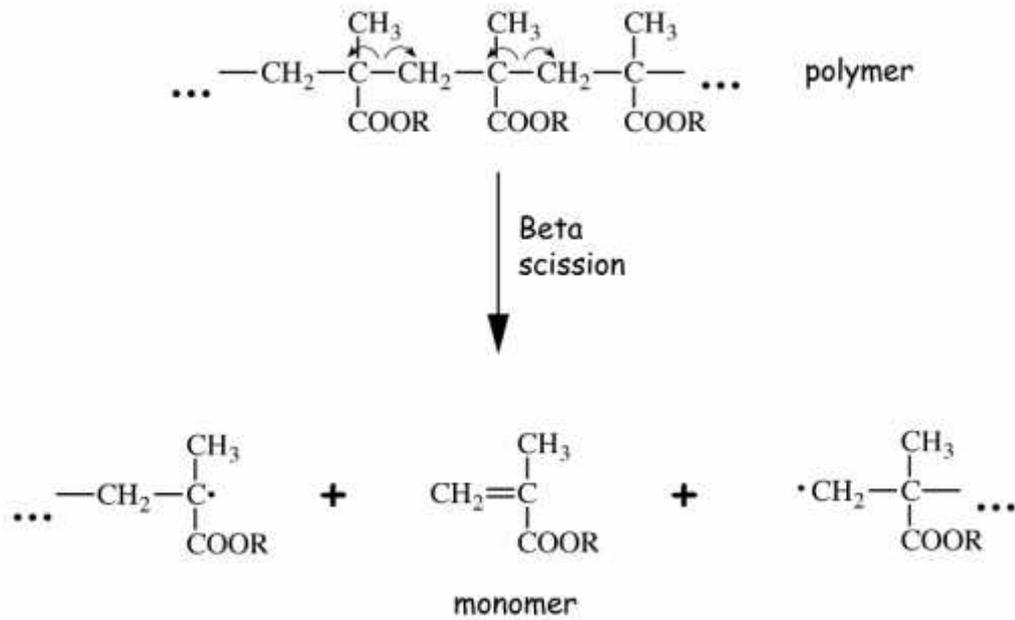


Gambar 2.7 Mekanisme *Group Side Scission*

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

Pada pirolisis plastik biasanya terjadi pada temperatur antara 500°C dan 800°C, tiga proses lainnya dianggap: dari 100°C sampai 300°C, fenomena ini lebih dianggap sebagai degradasi *thermal* dari pada proses pirolisis; antara 300°C sampai 500°C merupakan *mild pyrolysis*; dan di atas 800°C merupakan *vigorous pyrolysis*. (Stauffer, 2003).

2.5 Minyak Hasil Pirolisis Plastik HDPE

Minyak pirolisis merupakan salah satu zat yang dihasilkan dari proses pirolisis plastik dengan warna hitam pekat 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 kondesor pertama dan pada kondesor 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 tempertaur 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*. Namun harus dilakukan perlakuan lanjut untuk menyesuaikan kandungan aromatik pada minyak hasil pirolisis.

2.6 Pengujian *Physical Properties* Minyak Pirolisis

2.6.1 Massa jenis

Massa jenis atau massa jenis adalah pengukuran massa setiap satuan volume benda. 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 (kg/m^3)

m = massa (kg)

V = volume (m^3)

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 berifat *isolator*. Untuk mengetahui nilai kalor dari bahan bakar tersebut dihitung menggunakan rumus:

$$Q_s = Q_w + Q_c$$

$$Q_s = m_w \cdot c_w \cdot (T_2 - T_1) + C_c \cdot (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (2.2)$$

Dimana :

Q_s = Energi panas yang dihasilkan oleh sampel (kkal)

Q_w = Energi panas yang diserap oleh air (kkal)

Q_c = Energi panas yang diserap oleh kalorimeter (kkal)

m_w = massa air (kg)

c_w = kalor jenis air (kkal /kg.K)

T_2 = temperatur setelah reaksi (K)

T_1 = temperatur sebelum reaksi (K)

C_c = kapasitas kalor dari kalorimeter (kkal /K)

2.7 Hipotesa

Semakin tinggi kadar nitrogen pada reaktor pirolisis maka volume, massa, densitas, dan nilai kalor minyak pirolisis plastik HDPE akan semakin tinggi diakibatkan waktu tinggal yang singkat dari gas hasil pirolisis, sehingga waktu degradasi polimer pun menjadi singkat dan akan menghasilkan rantai karbon yang panjang.