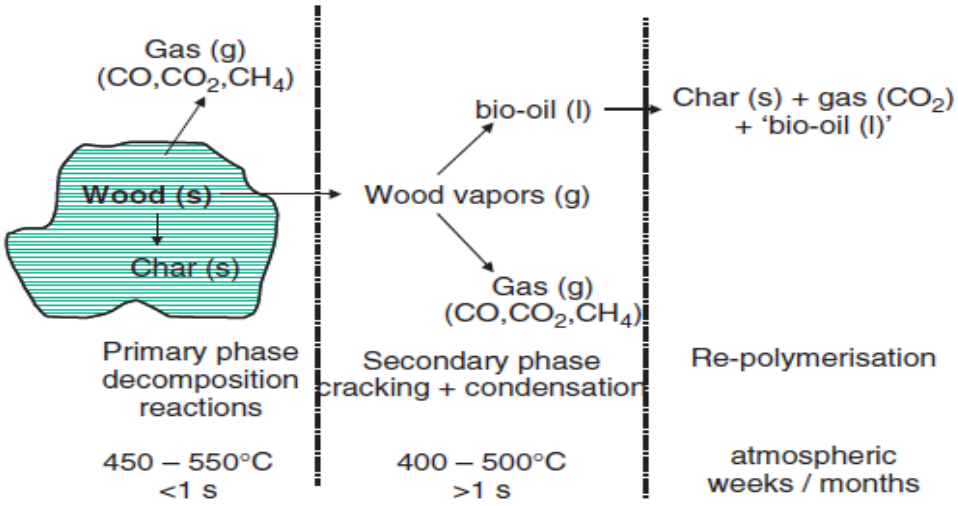
BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pirolisis

Pirolisis adalah proses pemisahan ikatan kimia yang terdapat pada biomassa menggunakan energi panas dengan sedikit atau tanpa oksigen. Pemisahan ikatan kimia menggunakan energi panas dapat disebut juga dekomposisi termal. Pada proses pirolisis, rantai hidrokarbon biomassa yang panjang dan rumit dipecah menjadi rantai yang lebih pendek dan sederhana sehingga menghasilkan produk berupa arang aktif (*char*), minyak pirolisis (*tar*) dan gas yang tidak terkondensasi.

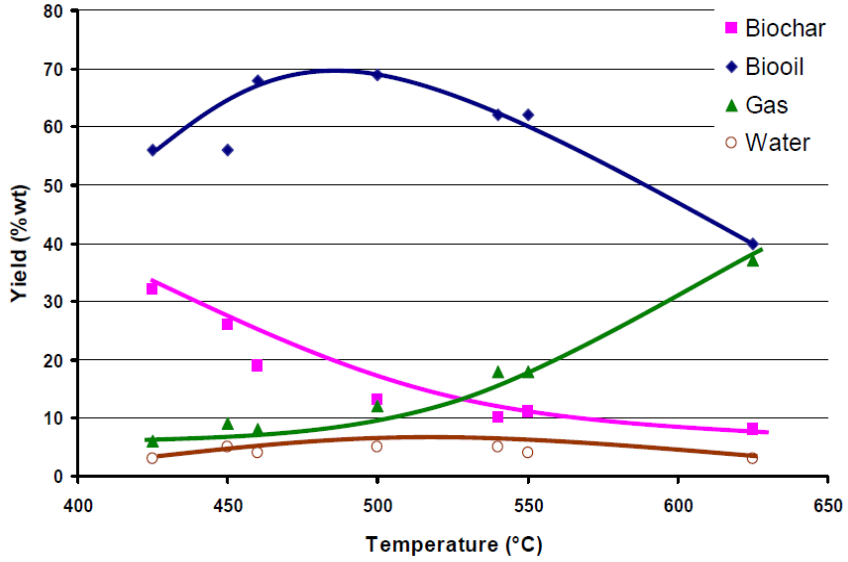


Gambar 2.1 Representasi jalur reaksi pirolisis dengan biomassa kayu
Sumber : Jahirul et al (2012)

Proses pirolisis zat organik sangat rumit dan terdiri dari reaksi bersama dan terus menerus saat zat organik dipanaskan dalam lingkungan non reaktive. Pada proses ini dekomposisi termal mulai pada temperatur 350 ^{o}C – 550 ^{o}C dan naik hingga 700 -800 ^{o}C tanpa adanya oksigen. Rantai panjang senyawa karbon, hidrogen, dan oksigen pada biomassa pecah menjadi molekul yang lebih kecil dalam bentuk gas, uap yang mampu terkondensasi (*tar* dan minyak), dan padatan arang dibawah kondisi pirolisis. Laju dan banyaknya komponen tersebut tergantung oleh parameter proses antara lain temperatur reaktor, laju pemanasan, konfigurasi reaktor, dan bahan umpan. Pada Gambar 2.2 Proporsi relatif dari produk akhir pirolisis biomassa. Termasuk tiga macam produk secara bersamaan (*three lumped* produk), mulai dengan urutan yang pertama , Lanzetta dan Blasi menemukan

bahwa pada awal proses pirolisis (250 ^{o}C – 300°C), sebagian besar volatil (uap, gas) dilepaskan dengan kecepatan 10 kali lebih cepat daripada langkah selanjutnya

Perbandingan relatif produk akhir setelah pirolisis biomassa pada jarak temperatur tertentu ditunjukan pada Gambar 2.2. Namun proses pirolisis tidak dapat dibatasi oleh jalur reaksi tunggal karena struktur dan koposisi sifat biomassa yang sangat bervariasi.



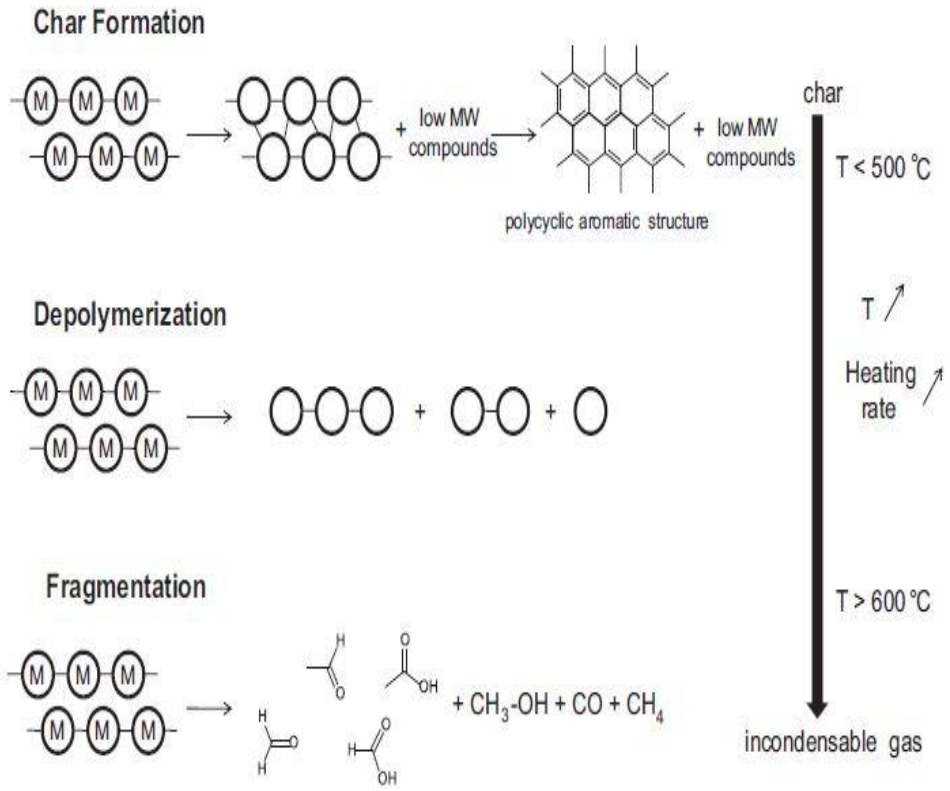
Gambar 2.2 Proporsi relatif dari produk akhir pirolisis biomassa
Sumber : Jahirul et al (2012)

2.2 Mekanisme Pada Pirolisis

Selama biomassa dipanaskan, ikatan kimia yang berabeda pada polimer terputus yang menghasilka zat - zat volatil dan terjadi reaksi rekombinasi dalam kandungan residu. Reakasi ini disebut reaksi primer. Setelah susunan tersebut , beberapa senyawa volatil tidak stabil dan dapat mengalami perubahan tambahan yang disebut reaksi sekunder.

2.2.1 Mekanisme primer

Komponen utama penyusun biomassa adalah biopolimer, perubahan primer menghasilkan sifat umum dan dapat dijelaskan dengan 3 jalur reaksi, berdasarkan sifat dari masing masing senyawa kimia yang terputus. 3 jalur reaksi tersebut antara lain pembentukan char, depolimerisasi dan fragmentasi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Jalur reaksi pirolisis primer (M; monomer; MW: *molecular weight*)
Sumber : Collard dan Blin (2014)

a. Pembentukan Char

Pembentukan char terdiri dalam perubahan biomassa menjadi padatan sisa yang disebut char yang menghasilkan struktur polisiklik aromatik. Jalur reaksi ini secara umum dihasilkan oleh reaksi pembentukan kembali inter dan intramolekular. Yang menghasilkan derajat retikulasi yang lebih tinggi dan pada stabilitas termal yang tinggi dari residu. Langkah utama pada jalur ini adalah pembentukan gugus benzena dan kombinasi dari gugus struktur polisiklik. Semua reaksi rekombinasi secara umum disertai oleh pelepasan air atau gas yang tidak terkondensasi.

b. Depolimerisasi

Depolimerisasi terdiri dalam pemecahan ikatan antara monomer dari polymer. Setelah masing masing pecah, terjadilah 2 rantai stabil yang baru. Depolimerisasi menyebabkan penurunan derajat polimerisasi rantai hingga diproduksinya zat volatil.

c. Fragmentasi

Fragmentasi terdiri dalam sambungan dari banyak ikatan kovalen pada polimer. Bahkan didalam unit monomer. Dan menhasilkan bentuk gas tidak terkondensasi dan beragam senyawa organik rantai pendek yang terkondensasi pada temperatur lingkungan

2.2.2 Mekanisme sekunder

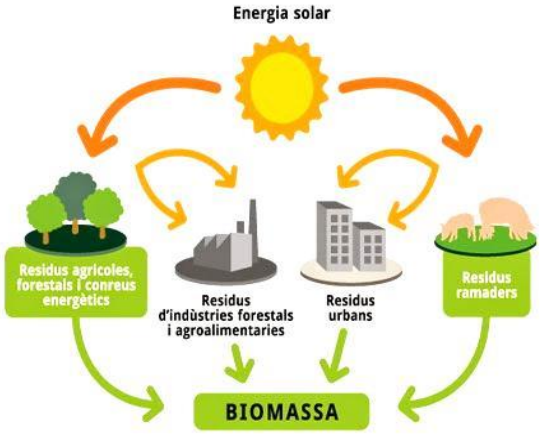
Saat pelepasan senyawa volatil yang tidak setabil; pada kondisi temperatur reaktor, mereka dapat mengalami reaksi sekunder seperti cracking atau rekombinasi. Didalam reaksi pemutusan terjadi pemecahan ikatan kimia pada senyawa volatil, yang menghasilkan molekul ringan. Pada hasil pemutusan ikatan kimia yang sama dalam bentuk polimer, senyawa volatil memiliki kesamaan pada produk yang dihasilkan dari fragmentasi dan reaksi pemutusan. Dan terkadang sulit untuk menentukan siapa yang menjadi penghasil utama dari bentuk senyawa ringan. Proses rekombinasi ada kombinasi dari senyawa volatil yang akan menghasilkan senyawa dengan molekul yang lebih berat, yang terkadang sudah tidak berwujud gas lagi pada kondisi reaktor. Saat rekombinasi terjadi didalam pori pori polimer, reaksi tersebut dapat menyebabkan pembentukan dari char sekunder. Pada rekombinasi, reaksi ini dapat menyebabkan pembentukan deposit pada permukaan katalitik. Dapat dikatakan bahwa distribusi pembentukan char dan senyawa volatil terjadi dipengaruhi oleh laju pemanasan polimer. Dengan laju pemasnasan rendah (100 ^{0}C), ikatan kimia terlemah mengalami pemisahan, sedangkan yang lainnya masih stabil. Jadi struktur polimer hanya sedikit terpengaruh. Beberapa peneletian telah mengatakan bahwa pembentukan senyawa volatil meningkat seiring dengan pnurunan ukuran partikel.

Distribusi senyawa volatil sangat dioengaruhi oleh temperatur pada reaktor. Raksi depolimerisasi terjadi diantara temperatur 250 dan 500. Reksi fragmentasi yang terjadi pada temperatur ini hanya terfokus pada sedikit ikatan kimia. Pembentukan optimum liquid diperoleh pada proses dimana temperatur reaktor secara umum antara 450 dan 550 ^{0}C. dengan menaikkan temperatur reaktor diatas 550 ^{0}C semakin banyak reaksi fragmentasi yang terjadi, yang menghasilkan pembentukan dari senyawa dengan berat molekul yang rendah, beberapa diantaranya tidakter kondensasi. Mengenai reaksi sekunder, aktifitas tertentu berpengaruh pada cracking senyawa volatil diatas 600 ^{0}C. dengan kemunculan PAH, sifat reaksi rekombinasi , secara umum diamati pada temperatur lebih tinggi $\geq$ 800 ^{0}C. reaksi sekunder kemungkinan juga terjadi dimana waktu tahan senyawa volatil diperpanjang.

2.3 Biomassa

Biomassa adalah sebuah sebutan yang diberikan untuk zat yang tersisa dari hewan maupun tumbuhan seperti limbah pertanian, limbah perhutanan, kotoran hewan serta limbah organic lainnya. Biomassa merupakan salah satu sumber energi alternatif yang ramah lingkungan. Energi yang terkandung dalam biomassa berasal dari matahari. Melalui fotosintesis,

karbondioksida diudara ditransformasi menjadi molekul karbon lain (misalnya gula dan selulosa) dalam tumbuhan. Sedangkan hewan memperoleh energi dari tumbuhan yang dimakannya atau dari memakan hewan lain. Energi kimia yang tersimpan dalam dalam tanaman dan hewan (akibat memakan tumbuhan atau hewan lain) atau dalam kotorannya dikenal dengan nama bio-energi (Yulistiani, 2009).

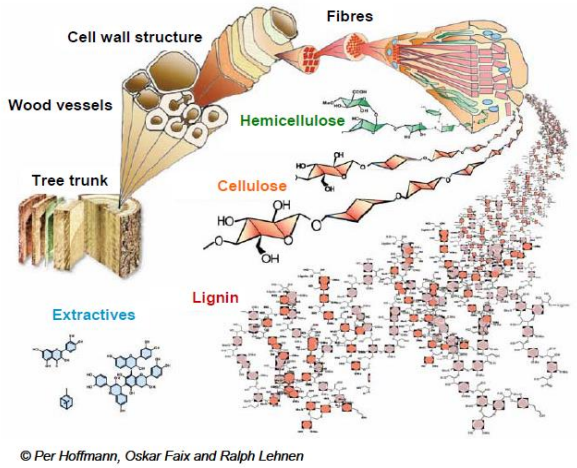


Gambar 2.4 Sumber-sumber biomassa
Sumber: Buku Panduan Energi yang Terbarukan (2010)

Biomassa merupakan salah satu bentuk energi baru terbarukan (EBT) yang tersedia dalam jumlah besar dan sangat cocok untuk dikembangkan di Indonesia. Indonesia tergolong sebagai negara agraris, dimana sangat melimpahnya lahan pertanian dan hutan yang ada di Indonesia menyebabkan banyaknya limbah pertanian dan hasil hutan di Indoneisa yang belum termanfaatkan dengan baik. Biomassa tersusun atas selulosa, hemiselulosa dan lignin. Struktur tersebut yang akan terurai atau terdekomposisi pada saat dilakukanya proses pirolisis.

2.4 Komponen Biomassa

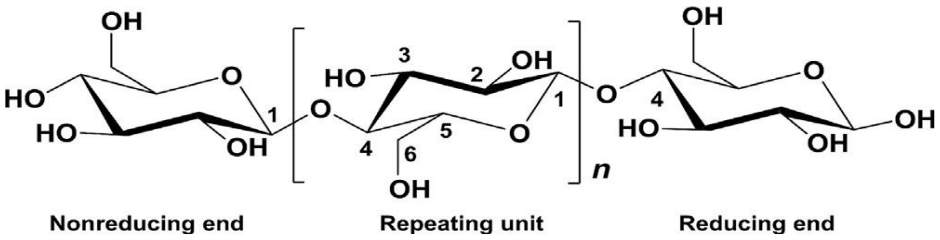
Biomassa terdiri dari tiga biopolimer utama yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin seperti yang dapat diliat pada Gambar 2.5. Dekomposisi ketiga bahan ini sebagian besar berperan atas pembentukan produk padat, cair, dan gas yang diamati.



Gambar 2.5 Komposisi kimia pada kayu, ilustrasi struktur lignuselulosa.
Sumber : Wild (2011)

1. Selulosa

Selulosa adalah polimer linier sederhana yang terdiri dari unit selubung selobiosa dengan derajat polimerisasi (dp) yang sering kali melebihi 2000. Di dinding sel tanaman, beberapa rantai selulosa disatukan dalam mikrofibril yang memberi kekuatan pada tanaman. Hemiselulosa adalah biopolimer bercabang yang mengandung tulang punggung polisakarida, yang biasanya merupakan pengulangan xylobiose

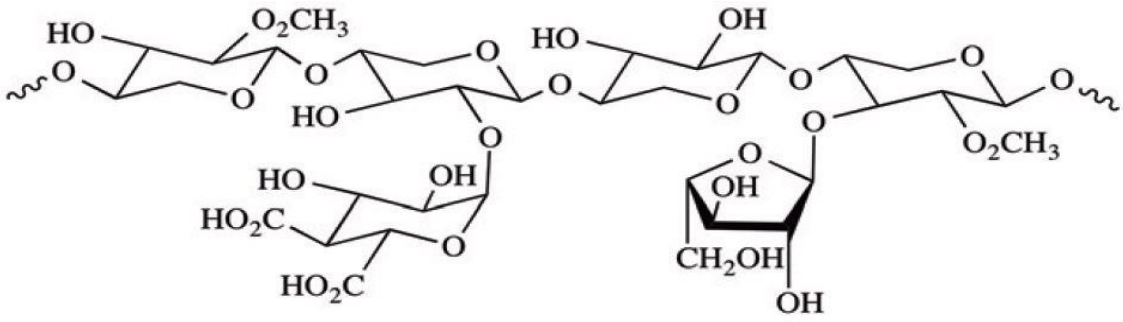


Gambar 2.6 Struktur kimia selulosa
Sumber : Hallac dan Ragauskas (2011)

2. Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan polisakarida dimana unit-unitnya tersusun atas monosakarida. Hemiselulosa adalah heteropolimer denagan berbagai monomer gula dimana rantai molekulnya lebih pendek dari selulosa. Derajat polimerisasi berkisar antara 50 sampai 200, oleh karena itu derajat polimerisasi lebih kecil dari pada selulossa sehngga lebih mudah terurai jika dibandingkan dengan selulosa, serta hemiselulosa mudah terlarut dalam larutan alkali.

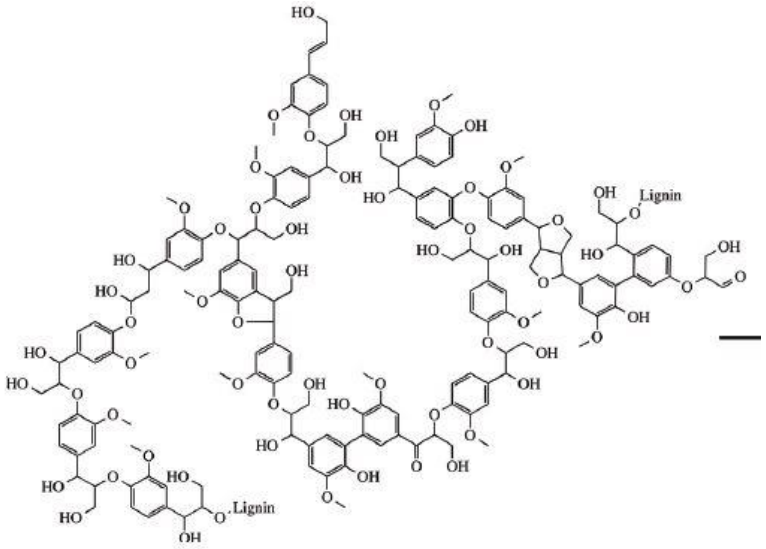
Hemiselulosa tersusun dari pentosan ($C_5H_8O_4$) dan heksosan ($C_6H_{10}O_5$). Berat kandungan hemiselulosa sekitar 20-30% dari berat kering kayu. .



Gambar 2.7 Struktur kimia hemiselulosa
Sumber : Talmadge et al (2014)

3. Lignin

Lignin merupakan polimer kompleks kayu dari *phenylpropane* dan merupakan bagian dalam dari dinding sel tanaman. Lignin berbentuk polimer 3 dimensi dari 4-*propenyl phenol*,4-*propenyl*-2- *methoxy phenol*, dan 4-*propenyl*-2,5- *dimethoxyl phenol*.



Gambar 2.8 Struktur kimia lignin
Sumber : Talmadge et al (2014)

Lignin tidak mudah di larutkan meskipun di dalam asam sulfur. (Basu, 2010, p. 38) Kandungan lignin pada jenis kayu keras sekitar 18-25% sedangkan pada kayu lunak sekitar 35% pada berat kering

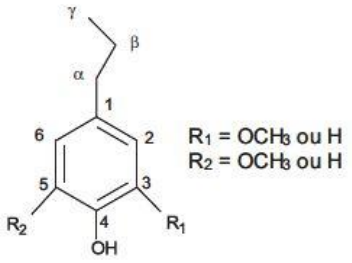
2.5 Kayu Mahoni

Salah satu biomassa yang jumlah ketersediaannya cukup banyak di Indonesia adalah kayu Mahoni. Tanaman Mahoni (*Swietenia Mahagoni*) merupakan tanaman yang memiliki

nilai ekonomis tinggi dan banyak dimanfaatkan kayunya sebagai bahan furnitur, mabel, barang – barang ukiran dan kerajinan tangan. Berdasarkan data potensi mahoni di Jawa dan di luar Jawa mencapai 45.259.541 batang dan sebanyak 9.479.192 batang yang siap tebang, atau setara dengan 2,4 juta m3 (Sukadaryati, 2006).Adapun komposisi makromolekul dari kayu mahoni adalah sebagai berikut : Kadar air 10,36 %, hemiselulosa 23,48%, Selulosa 42,86 %, Lignin 23,75 %, Pentosa 14,37 % (Batubara, 2009).

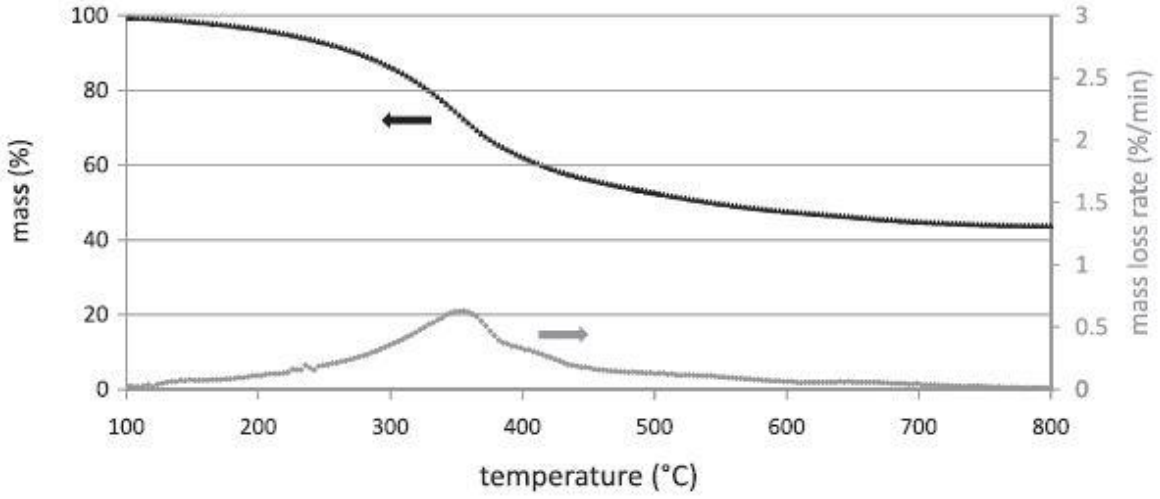
2.6 Perubahan Lignin

Lignin adalah polimer amorf yang terdiri dari 3 *phenylppane* : p-hydroxyphenyl(H), guaicyl(G) and syringyl(S). bagian bagian dari monomer sangat beragam dan tergantung oleh lignuselolosa. Salah satu penyusun lignin dap[at dilihat pada Unit-unit ini mengandung gugus hidroksil dalam posisi dari rantai alkil, berbeda dalam derajat metoksilasi gugus aromatik seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.9. Unit dihubungkan oleh eter dan karbon yang berbeda terhadap ikatan karbon. Yang paling umum adalah β-O-4, 4-O-5, α-O-4, β-β, β-5, β-1,5-5 [59,60]. Selain fungsi eter yang dibuat selama biosintesis lignin, rantai alkil juga mengandung kelompok beroksigen lainnya seperti fungsi alkohol, karbonil dan karboksilat (Collard dan Blin, 2014)



Gambar 2.9 Senyawa penyusun Lignin
Sumber : Collard dan Blin (2014)

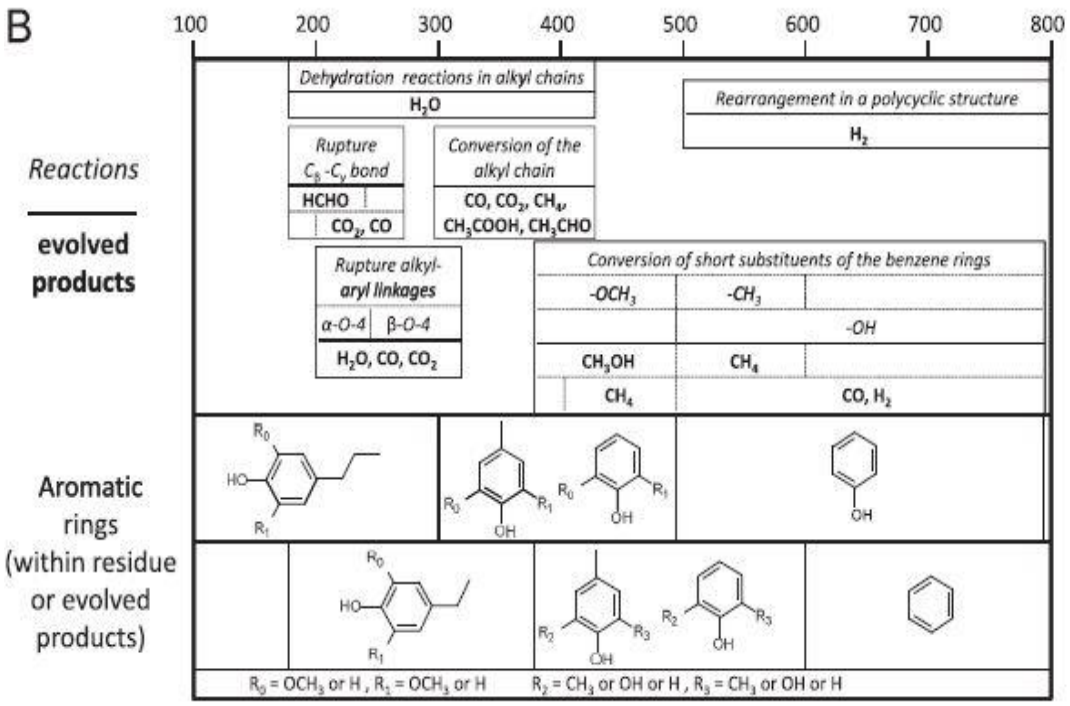
Fungsi kimia yang beragam memiliki stabilitas termal yang berbeda, langkah perubahan utama pada lignin terjadi pada temperatur tinggi dengan jarak 200 ^{0}C hingga 450 ^{0}C. dengan laju dekomposisi tertinggi pada temperatur 360 dan 400 ^{0}C yang dapat dilihat pada.



Gambar 2.10 Analisis *thermogravimetric* reaksi pada lignin (kondisi 2 ^{0}C/min)
Sumber : Collard dan Blin (2014)

Reaksi yang terjadi berperan dalam pelepasan senyawa volatil yang kebanyakan disebebkan oleh ketidakstabilan dari rantai *prophyl*, beberapa sambungan antar monomer, dan substituen pada gugus aromatik. setelah langkah tersebut, senyawa volatil dilepas, dan terjadi proses pembentukan char yang diakibatkan oleh kerangka char yang tersus kembali dalam struktur aromatik polisiklik. Senyawa volatil yang dilepaskan oleh reaksi penyusunan kembali sebagian besar gas ringan yanfg tidak terkondensasi.

Pada kondisi atmosfir, gugus benzena sangat stabil dan konsentrasi dalam residu cenderung meningkat mel;alui reaksi. Oleh sebab itu gugus aromatik yang akan terbentuk sudah ada pada lignin. Perubahan pertama pada lignin dan senyawa volatil ringan yang dilepaskan tiap proses diilustrasikan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Reaksi utama perubahan dan evolusi dari struktur kimia gugus aromatik (dalam residu dan produk yang telah berubah) seiring bertambahnya temperatur
Sumber : Collard dan Blin (2014)

2.6.1 Perubahan Rantai Alkil dan Pemecahan Beberapa Sambungan antar Unit (150-420 ^{0}C)

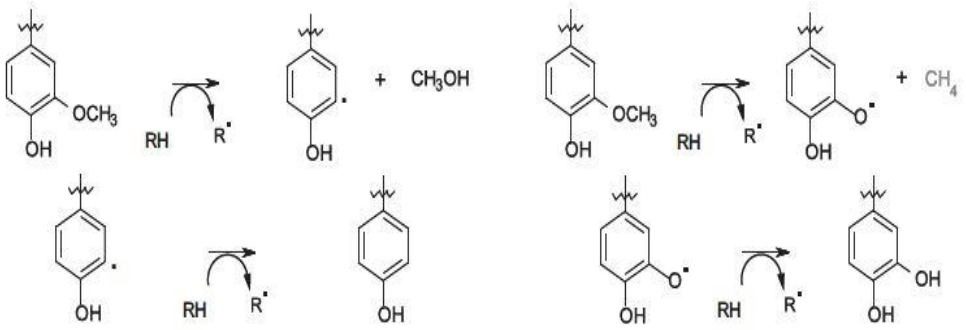
Pada temperatur 180 ^{0}C rantai propil mulai berubah, kelompok hidroksil mengalami proses dehidrasi. Selama hidroksil terletak pada carbon C_γ. Fragmentasi antara atom C_β dan C_γ yang menimbukan pelepasan formaldehid juga terjadi. Saat Carbon C_γ tersisipi pada fungsi carbonil dan carboksil, reaksi yang sama mungkin terjadi, pada temperatur sedikit lebih tinggi akan menyebabkan pembentukan CO dan CO_2. Dengan sambungan kimia pada monomer, semakin eter sambungan meliputi rantai alkil seharusnya kurang stabil..

Sambungan α-O-4 bereaksi pada temperatur 200^{0}C. sambungan yang paling umum pada lignin α-O-4 dapat bereaksi saat temperatur mencapai 245 ^{0}C. reorganisasi kelompok kimia dengan pemevahan ikatan eter, dapat menyebabkan pembentukan senyawa oksigenasi seperti CO,CO_2, dan H_2O.

Pada temperatatur lebih tinggi (T.300 ^{0}C), kebanyakan ikatan C-C diantara rantai alkil menjadi tidak stabil dan bereaksi. Senyawa rantai pendek telah dilepaskan selama proses sebelumnya. Senyawa lain mengandung 1-3 atom karbon seperti CH_4, asetildehid atau asam asetik dapat terbentuk. Reaksi tersebut akan menyebabkan banyak pemecahan pada cabang anat gugus aromatik, hal tersebut berperan dalam peningkatan laju dekomposisi lignin (360-400^{0}C) dan laju produksi fenol yang maksimum

2.6.2 Perubahan dari Substituen Pendek Gugus Aromatik dan Proses Pembentukan Char (380 - 800 ^{0}C).

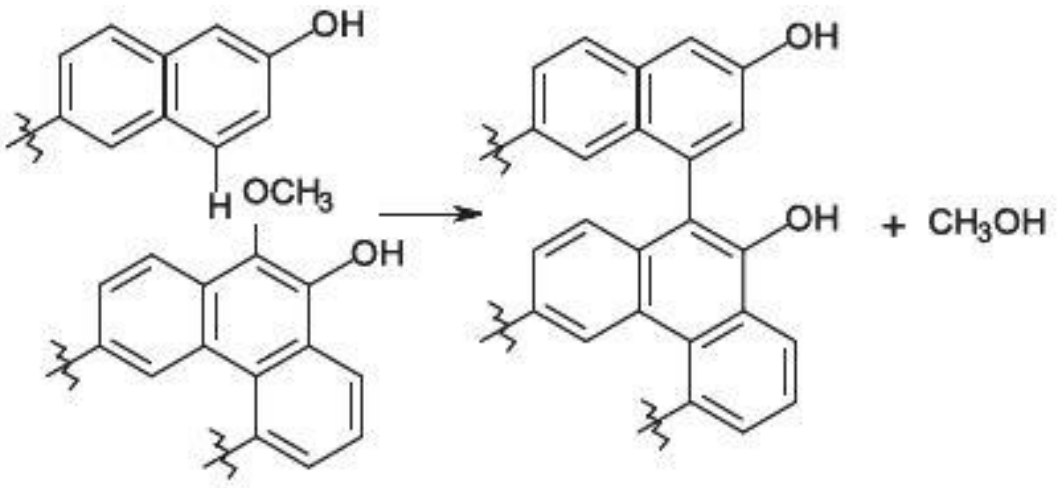
Kelompok metoksi dalam posisi orto dari kelompok hidroksil menjadi reaktif saat temperatur mencapai 380 ^{0}C . perbedaan jenis dari reaksi fragmentasi menghasilkan substituen kelompok metoksi dengan kelompok –OH, CH_3 or –H. Pada temperatur 400 ^{0}C fragmentasi kelomok metoksi menyebabkan pembentukan utama metanol, dan pada temperatur 430 ^{0}C kelompok metoksi juga memproduksi CH_4. Dua reaksi fragmentasi tersebut , yang harusnya terjadi setelah pemecahan homolitik menjelaskan pembentukan masing masing substituen –H atau –OH baru seperti pada gambar



(A) (B)

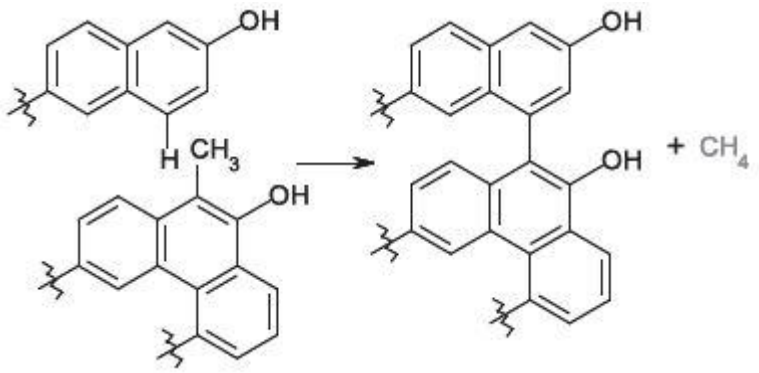
Gambar 2.12 Fragmentasi pada metoksi (A) menghasilkan metanol (B) menghasilkan CH_4
Sumber : Collard dan Blin (2014)

Reaksi pada kelopok etoksi dalam posisi orto dari kelompok hidroksi membutuhkan keterlibatan dari pemberian grup hidrogen. Beberapa atom hidrogen dapat terbawa oleh molekul H_2. Atom hidrogen mungkin juga diberikan oleh gugus aromatik lain seperti pada gambar. Dalam kasus ini perubahan kelompok metoksi akan menghasilkan retikulasi tinnggi residu.



Gambar 2.13 Atom hidrogen yang dibawa oleh gugus aromatik lain dan menghasilkan metanol
Sumber : Collard dan Blin (2014)

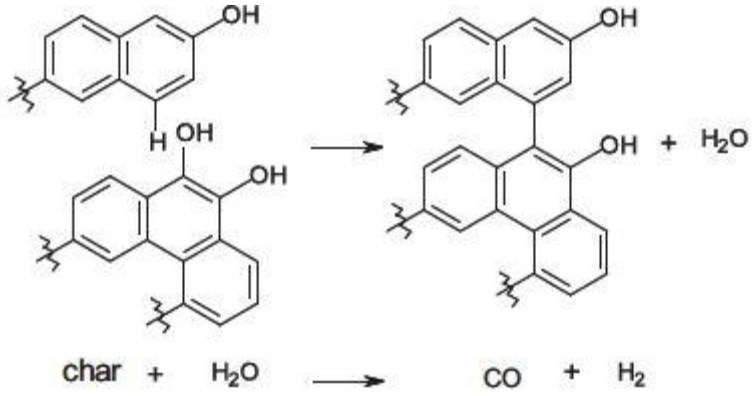
Pada temperatur 450^{0}C kebanyakan ikatan dalam antar monomer telah terputus. Hanya sambungan yang lebih stabil seperti sambungan fenil 5-5 dan sambungan eter 4-O-5 yang masih ada. Substituen gugus aromatik pendek adalah –CH3 atau –OH. Char menjadi semakin aromatik dan sebagian besar senyawa yang berubah menjadi gas tidak terkondensasi. Pembentukan CH_4 pling besar pada temperatur diantara 550 – 580 ^{0}C. Hal ini disebabkan kemungkinan CH_4 dilepaskan pada reaksi dimetilasi seperti pada gambar , yang membuat semakin banyak struktur retikulasi



Gambar 2.14 Mekanisme dimetilasi yang menghasilkan CH_4 pada temperatur 550-580 ^{0}C
Sumber : Collard dan Blin (2014)

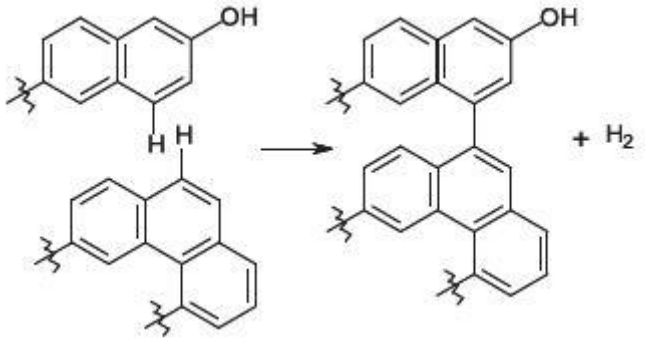
Beberapa peneliti menemukan bahwa mekanisme pada lignin melepaskan banyak CO pada temperatur 500-800^{0}C. pada kondisi tersebut, gaks yang dapat terkondensasi sangat sedikit dihasilkan. Hubungan mekanisme kompleks yang terdiri dari 2 bagian fenol. Pada dua mekanisme ini, satu langkah terdiri dari perubahan atau pemecahan dari gugus benzena

yang sangat stabil. Berdasarkan mekanisme yang melibatkan substitusi metil yang dapat dilihat pada Gambar 2.13. ada kemungkinan reaksi yang sama terjadi dengan substituen hidroksi. Reaksi ini menyebabkan pembentukan molekul H_2O didalam partikel. Yang seketika dapat bereaksi dengan Char dengan vapoasifikasi untuk memberikan CO dan H_2 .



Gambar 2.15 Reaksi H_2O bereaksi dengan char menghasilkan CO dan H_2
Sumber : Collard dan Blin (2014)

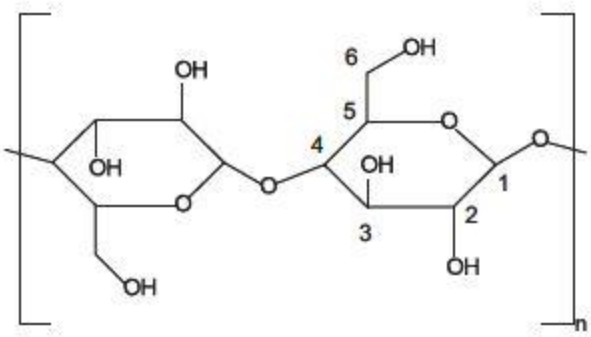
Untuk reaksi yang melibatkan kelompok oksigenasi terakhir dibutuhkan temperatur yang lebih tinggi dari 800 ^{0}C, sebagian besar gugus aromatik dan senyawa volatil dan residu teroksigenasi. yang akhirnya diprosuksi H_2 yang disebabkan reaksi penyusunan kembali gugus aromatik dalam struktur polisiklik



Gambar 2.16 Reaksi penyusunan kembali gugus aromatik dalam struktur polisiklik
Sumber : Collard dan Blin (2014)

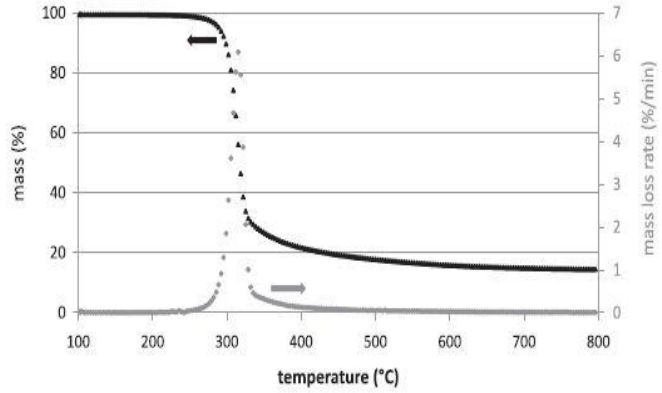
2.7 Perubahan Selulosa

Selulosa adalah homopolisakarida dari monomer selubiosa. Terdiri dari dua unit β-glukpiranosa yang dapatt dilihat pada Gambar 2.17. Seluruh ikatan kovalen antar pola pada susunan β-glukopiranosa adalah ikatan β -1,4-glikosidik. Derajat polimerisasti dari selulosa alam tergantung pada sumber dan dapat mencapai lebih dari 5000.



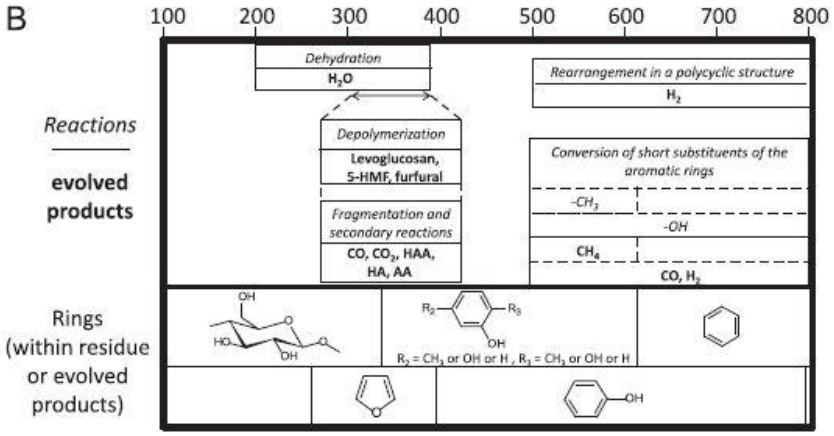
Gambar 2.17 Struktur Selulosa
Sumber : Collard dan Blin (2014)

Berdasarkan penelitian yang mengguakan termogram yang dapat dilihat pada Gambar 2.18 setelah mengalami sedikit perubahan dari awal sampai temperatur 300 ^{0}C, perubahan utama selulosa terjadi saat temperatur mencapai 300 - 390 ^{0}C dengan laju dekomposisi tertinggi secara umum terjadi diantara 300 - 390 ^{0}C . Pada tingkatan ini, sebagian besar produk adalah senyawa organik yang daat terkondensasi. Total pembentukan senyawa tersebut dapat mencapai 70% berat.



Gambar 2.18 Analisis termogravimetrik dari selulosa
Sumber : Collard dan Blin (2014)

Untuk temperatur lebih tinggi dari 400 ^{0}C residu akan menjadi lebih aromatik. Langkah langkah utama pada perubahan selulosa dan pelepasan senyawa volatil diperjelas dan diilustrasikan pada gambar



Gambar 2.19 reaksi utama dan perubahan struktur kimia selulosa terhadap kenaikkan temperatur (HAA: hidroksiacetaldehid ; HA:hidroksiaseton dan AA: asetildehid)
Sumber ; Collard dan Blin (2014)

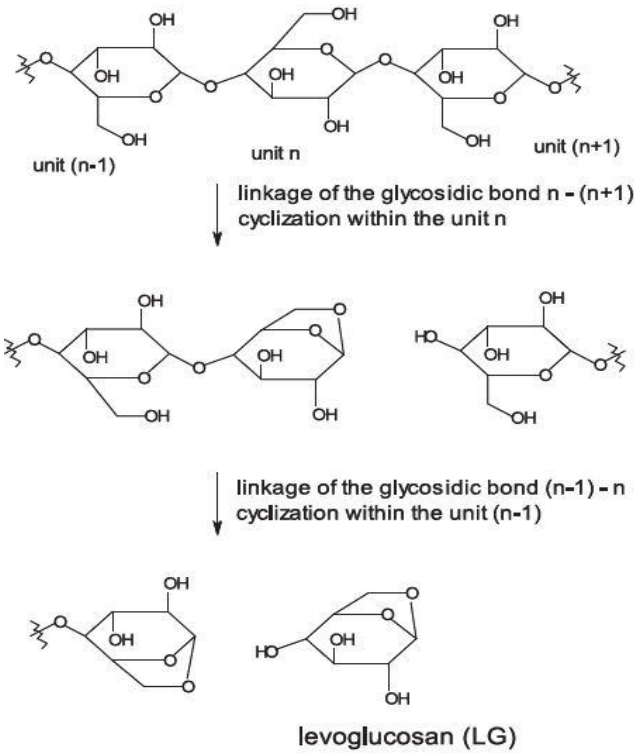
2.7.1 Pembentukan Selulosa Aktif atau Anhidroselulosa(150-300 ^{0}C)

Selama kehilangan sedikit massa sebelum temperatur 300 ^{0}C, beberapa reaksi berbeda terjadi dan berpran dalam pembentukan selulosa aktif aau anhidroselulosa. Pada temperatur ini terjadi proses dehidrasi yang berperan dalam sebagian besar penurunn massa pada selulosa. Saat molekul H_2O telah dilepas pada temperatur 200^{0}C. CO,CO_2 dan senyawa organik sedikit terdeteksi dalam fase senyawa volatil pada temperatur 280 ^{0}C. proses dehidrasi dapat terjadi secara intermolekular(antar 2 rantai) dan intramolekular (dalam bagianglukopiranosa). Dehidrasi intermolekular dapat menghasilkan pembentukan ikatan kovalen tambahan, menghasilkan retikulasi dan kestabilan termal yang tinggi. Intramolekular dehidrasi dapat menyebabkan pembentukan C=C ikatan ganda, yang dapat mendukung pembentukan gugus benzena yang menyusun char. Pada temperatur 270-300 ^{0}C selulosa kehilangan kristalitas, juga berkontribusi reaktifitas untuk temperatur tinggi.

2.7.2 Depolimerisasi (300-390)

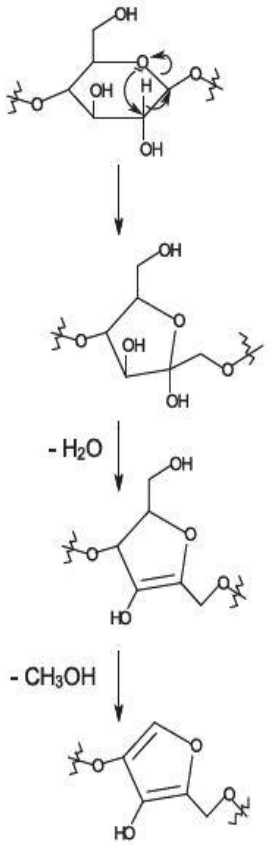
Untuk temperatur lebih tinggi dari 300 ^{0}C, ikatan gliosidik menjadi sangat reaktif dan banyak reaksi yang terjadi secara serentak. Depolimerisasi selulosa terjadi sangat cepat dan perubahannya membentuk lebih dari 80% senyawa volatil yang kebanyakan menjadi senyawa organik yang dapat terkondensasi. Depolimerisasi selulosa mengaatkan pembentukan proporsi tinggi dari anhidro-oligosacarida dan anhidro-sakarida, kecuali levoglukosan (1,6-anhidro-β-$_d$-glukopiranosa, $C_6H_{10}O_5$) dimana pembentukannya dapat dicapai hingga 60% . Apapun mekanismenya, semuanya muncul saat gugus baru terbentuk

dari siklisasi antar atom karbon C_1 dan atom oksigen dari kelomok hidroksil yang terhubung pada atom C_6 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.20



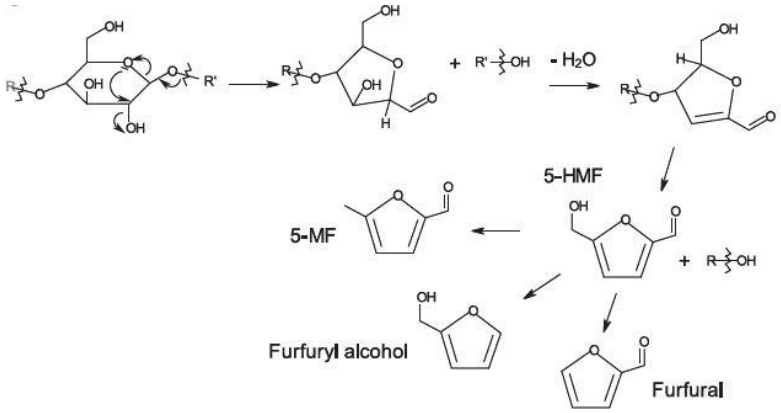
Gambar 2.20 Pembentukan levoglukosan
Sumber :Collard dan Blin (2014)

Beberapa kelompok fungsi furan terdeteksi dalam char pada temperatur 270 ^{0}C. kontraksi antara gugus pyran terjadi dengan pecahnya sambungan atom oksigen dan atom karbon C_1 dan dengan siklisasi antara atom oksigen yang sama dan atom karbon C_2. Seperti Gambar 2.21.



Gambar 2.21 Gugus furan dalam residu
Sumber : Collard dan Blin (2014)

Siklisasi ini dapat dicapai dengan eliminasi kelompok oksigenasi, yang menyebabkan pembentukan ikatan ganda C=C begitu juga dengan gugus furan, dalam beberapa kasus pembentukan gugus furan menyebabkan pemeceahan pada sambungan glikosidik, seperti pada Gambar 2.22 yang menjelaskan pelepasan dari 5-hidrometilfuran pada volatil. Banyaknya reaski depolimerisasi juga berperan dalam pembentukan beberapa senyawa tidak stabil yang mengandung fungsi baru seperti kelompok karbonil dan karboksil. Pada jarak temperatur ini Senyawa senyawa ini mengalami proses dehidrasi atau fragmentasi, dikarenakan memproduksi banyak H_2O, CO,CO_2 dan senyawa rantai pendek (hidroksiasetaldehid, asetaldehid, hidroksiaseton).



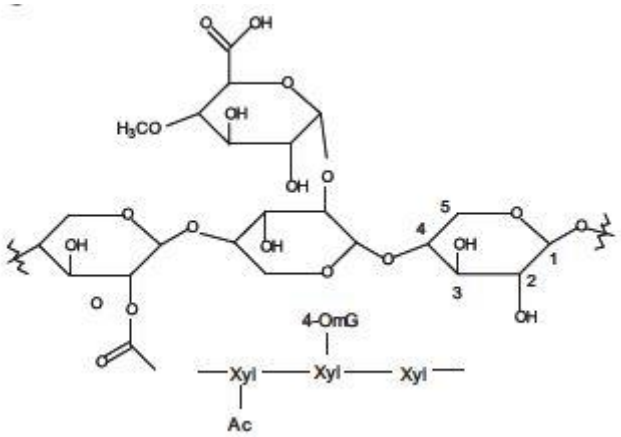
Gambar 2.22 Senyawa volatil furan yang memproduksi H_2O, CO, dan CO_2
Sumber : Collar dan Blin (2014)

2.7.3 Proses Pembentukan Char (380-800 ^{0}C)

Dari temperatur 270-400 ^{0}C struktur char selulosa berubah secra drastis, perubahan gugus pyran hampir selesai pada 320 ^{0}C. konsentrasi gugus furan secara bertambahsampai 350 ^{0}C kemudian menurun. Gugus benzena pertama muncul pada 300^{0}C konsentrasinya pada char menjadi lebih kuat pada 400^{0}C. Untuk gugus benzena dihubungkan pada beberapa aliphatic dan grup oksidasi (hidroksil dan eter) yang tersisi. Karena struktur char selulosa mirip dengan char lignin pada temperatur 400^{0}C. kelompok alipatik secara bertahap menghilang antara 400 ^{0}C dan 600 ^{0}C. CH_4 diproduksi pada tamperatur 500-600^{0}C secara serentak menurunkan konsentrasi metyl pada residu, karena CH_4 diproduksi oleh mekanisme dimetilasi seperti pada Gambar 2.14. Dengan cara yang sama CO_2 dan H_2 terlepas dari char selulosa antara 500-800 ^{0}C seperti yang terjadi pada mekanisme yang hampir mirip pada proses pembentukan charpada lignin. Seperti gambar Gambar 2.15 dan Gambar 2.16.

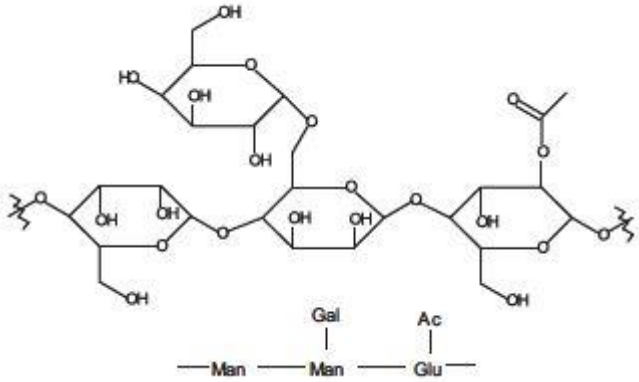
2.8 Perubahan Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah heteropolysakarida, yang memiliki komposisi berbeda tergantung pada spesies tumbuhan. Angiospermae pada hemiselulosa mengandung xylan, dan kebanyakan gymnosperm hemiselulosa mengandung glukomanan. PadaGambar 2.23dapat dilihat xylan terdiri dari struktur linear β-(1→4)-terhubung dengan β-$_D$-xylopiranosa dengan cabang mengandung 4-O-methyl-α-$_D$-asam glukuronik, α-$_D$-asam glukuronik dan α-$_L$-arabinofuranosa.



Gambar 2.23 Struktur parsial dari xylan
Sumber : Collar dan Blin (2014)

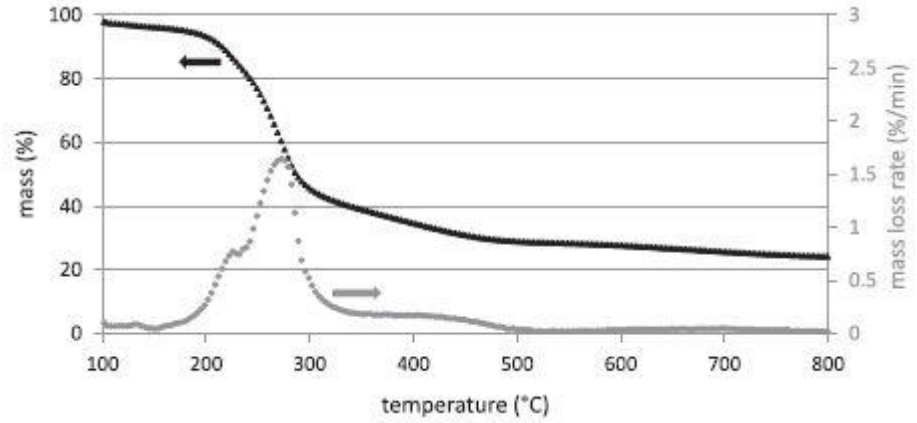
Glukomanan terdiri dari struktur linear dari β-D-glukopyranosa dan β-D-mannopyranosa dengan sambungan β-(1→4) dan cabang yang mengandung α-D-galaktopyranosa seperti pada gambar. Selain itu, pada xylan dan glukomanan, unit dari rantai utama terkadang berbentuk asetilasi dalam posisi C_2 dan C_3. derajat polimerisasi dari rantai hemiselulosa secara umum dibawah 200 , dan berbeda dengan selulosa hemiselulosa hanya dibentuk pada fase amorf.



Gambar 2.24 Struktur parsial glukomanan (Xyl: xylopyranose; 4-OmG: 4-O-methylglucuronic acid; Man: Mannopyranose; Glu:glucopyranose; Gal : Galactopyranose, Ac:acetyl)
Sumber : Collard dan Blin (2014)

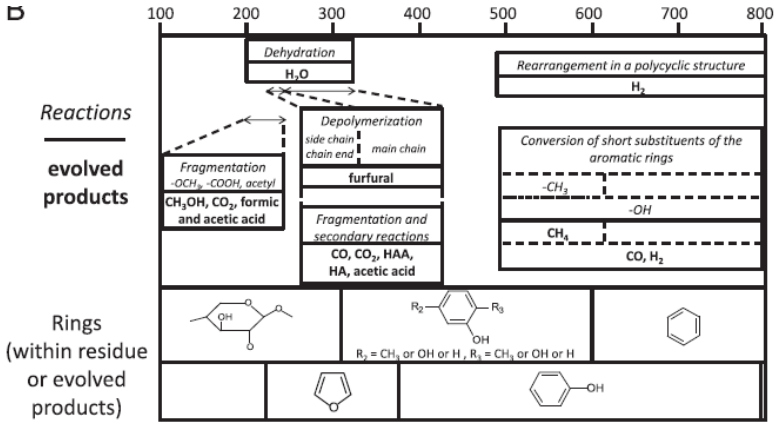
Berdasarkan analisis termogravimetrik, perubahan pada hemiselulosa utamanya terjadi pada temperatur 200-350 ^{0}C. dari grafik laju pengurangan massa dapat dilihat bahwa pengurangan berat maksimum terjadi pada temperatur yang mendekati 310 ^{0}C dan puncak kecil muncul pada temperatur sekitar 260 ^{0}C seperti yang terlihat pada Gambar 2.25. dimana pengurangan berat paling tinggi terjad pada puncak kedua, dapat dikatakan bahwa depolimerisasi rantai utama (rantai xylapyranos didalam lapisan xylan dan rantai

glucopyranose-mannopyranose didalam lapis glucomanan) yang terjadi sangat tinggi pada temperatur 290 ^{0}C untuk xylan dan 310 ^{0}C untuk glocomannan.



Gambar 2.25 Analisis umum termogravimetrik lignin
Sumber : Collard dan Blin(2014)

Untyuk temperatur yang lebih tinggi dari 350 ^{0}C. kehilangan massa terkait pada reaksi pembentukan residu selama proses pembentukan char. Langkah langkahutama perubahan hemiselulosa dan senyawa volatil yang dilepas pada masing masing langkah diilustrasikan pada Gambar 2.26 pada kasus xylan.



Gambar 2.26 Reaksi utama yang terjadi dan perubahan pada struktur pada gugus (termasuk residu dan perubahan produk) terhadap peningkatan temperatur; HAA: hydroxyacetaldehyde dan HA: Hydroxyacetone
Sumber : Collard dan Blin (2014)

2.8.1 Dehidrasi dan Pemecahan Sambungn Kurang Stabil (xylan: 150-240 ^{0}C, glucomannan: 150-270^{0}C)

Pelepasan H_2O. Karakteristik reaksi dehidrasi dengan polysakarida, menjadi signifikan pada temperatur 200 ^{0}C. Pada temperatur ini beberapa fungsi muncul dalam substituen dari

rantai utama juga menjadi tidak stabil. Metanol diproduksi dari fragmentasi klompok metoxy dari 4-O-methyl-α-$_D$-glucuronic acid. Pemecahan fungsi asam karboksilik dari asam heksuronik berperan dalam memproduksi formic acid. Beberapa molekul CO_2 terlepas pada temperatur 200^{0}C. Deteksi molekul furfural pada temperatur rendah 220 ^{0}C menenjukan dehidrasi dan fragmentasi dari beberapa fungsi kimia bukanlah reaksi yang hanya terjadi pada jarak temperatur ini.pembentukan senyawa furan membuktikan bahwa beberapa reaksi depolymerisasi juga mungkin terjadi

2.8.2 Depolimerisasi (xylan: 240-320 ^{0}C, gulokomanan: 270-350 ^{0}C)

Demngan kenaikan temperatur hingga 240 ^{0}C untuk xylan dan 270 ^{0}C untuk glukomanan. Sambungan glikosidik antar unit monomer menjadi sangat tidak stabil dan depolimerisasi cepat terjadi. Reaksi nini berperan dalam pembentukan dari anhydro-sugars yang berbeda. Pada minyak pirolsis diperoleh dari perubahan glukomanan, satu dapat ditemukan levoglukosan, levomannosan (1,6-anhydro-α-$_D$-mannopyranose) dan levogalaktosan (1,6-anhydro-α-$_D$-galaktopyranosa), senyawa ini terbentuk dari depolimerisasi unit β-$_D$-glukopiranosa, β-$_D$-mannopyranose, dan α-$_D$-galaktopyranosa, kemungkinan mengikuti mekanisme yang mirip pada yang dijelaskan untuk depolimerisasi pada Gambar 2.20. depolimerisasi cepat pada hemiselulosa menyebabkan pembentukan beberaapa fungsi kimia yang berbeda dan banyak perantara tidak stabil. Molekul ini mengalami dehidrasi,fragmentasi dan reaksi sekunder yang berperan dalam pembentukan H_2O, CO_2, dan CO.

2.8.3 Pembentukan Char (xylan: 320-800 ^{0}C, glucomannan: 350-800 ^{0}C)

Saat temperatur meningkat melbihi 300 ^{0}C, struktur residu menjadi semakin aromatik, beberapa gugus benzena diproduksi mengandung methyl dan substituen oksigenasi, sebagaimana dibuktikan oleh identifikasi dari beberapa methylphenols pada senyawa volatil diperoleh dari pirolisis hemisulolsa 320 ^{0}C atau 350 ^{0}C, berdasarkan CH_4 yang dterbentuk, maksimal di temperatur 550 ^{0}C. itu muncul dimana substituen metil yang telah diubah oleh mekanisme dimetilasi. Seperti pada Gambar 2.14

2.9 Pirolisis Katalitik

Ktalis adalah suatu zat yang dapat mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktifasi tersebut . Hal tersebut dilakukan dengan memerikan jalur reaksi alternatif. Pirolisis katalitik adalah pirolisis dengan menggunakan katalis yang bertujuan untuk mempercepat

reaksi pada proses pirolisis . Sehingga energi yang diguakan selama proses dapat lebih efisien.

Zeolit merupakan suatu kelompok mineral yang dihasilkan dari proses hidrotermal pada batuan beku basa. Mineral ini biasanya dijumpai mengisi celah-celah ataupun rekahan dari batuan tersebut. Selain itu zeolit juga mengandung unsur silika. Pada saat ini penggunaan mineral zeolit semakin meningkat, dari penggunaan dalam industri kecil hingga dalam industri berskala besar.

Zeolit merupakan katalisator dimana zat yang dapat mempercepat laju reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi pada proses reaksi kimia dimana terjadi perbedaan pada dekomposisi *thermal* biomassa dan terjadi perpindahan panas yang lebih cepat cepat dan stabil. (Yilmaz, 2009)

Penambahan katalisator zeolit berpengaruh pada gas hasil pirolisis menjadi semakin aktif dan rantainya mudah pecah dan rentang nilai karbon relatif pendek. Semakin pendek rantai karbon maka semakin rendah titik didih dan titik leleh sehingga senyawa seperti metana, etana dan propena lebih mudah teraktivasi (Chen, 2014). Seperti data dibawah.

Tabel 2.1
Perbandingan panjang rantai karbon dengan katalis dan non-katalis

Case	C_5-C_{12} (%)	C_{12}-C_{17} (%)	>C_{18} (%)
Without catalyst	36.14	22.19	34.86
With 5 wt% g-alumina	40.68	21.15	31.72
With 5 wt% zeolite ZSM-5	40.84	29.73	28.43

Sumber : Chen (2014)

Dalam aplikasinya katalis pirolisis diklasifikasikan menjadi 3 macam. Pertama, katalis yang ditambahkan ke biomassa sebelum diproses kedalam reaktor. Kedua, katalis yang ditambahkan dengan biomassanya bercampur ke dalam reaktor. Ketiga, katalis yang ditempatkan pada reaktor yang berbeda .

Betrame and Carniti (1989) membandingkan berbagai macam katalisator yang digunakan dalam pirolisis polietilen. Mereka menemukan bahwa katalisator zeolit merupakan katalisator yang paling efektif.

Zeolit adalah kristal alumium silika mikropori, terdiri dari TO_4 tetrahedra (T = Si, Al) dengan atom O yang mengelilinginya. Untuk struktur yang silika sempurna, kombinasi semua unit TO_4 (T = Si) menjadi silika (SiO2) padatan. Pada penggabungan Al ke dalam

senyawa silika, membuat senyawa tersebut bermuatan negatif, dan memerlukan kehadiran senyawa kation lain untuk menjadi bermuatan netral (Dutta et al, 2003)

Stabilitas termal zeolit bervariasi selama rentang suhu tinggi. Temperatur dekomposisi untuk zolit *Low-silica* adalah 700^0C sedangkan untuk zeloit bersilika normalnya diatas 1300^0C. Zeolit digunakan dalam banyak hal, terutama pada 3 aplikasi yaitu : sebagai adsorben, katalis, pertukaran ion.

Pada prosesnya terdapat perpindahan atom (-) atau (+) dari zeolit ke biomassa. Pada biomassa terdapat ikatan atom –OH dimana unsur O merekat pada unsur H dan bergerak bebas serta mudah melepas sehingga kekosangan antara unsur O dan H dapat digantikan oleh zeolit. Pada saat dekomposisi biomassa, zeolit akan memecah ikatan karbon rantai panjang menjadi ikatan karbon rantai pendek dan mudah dikondensasi menjadi minyak pirolisis (*tar)* (Danarto et al, 2010).

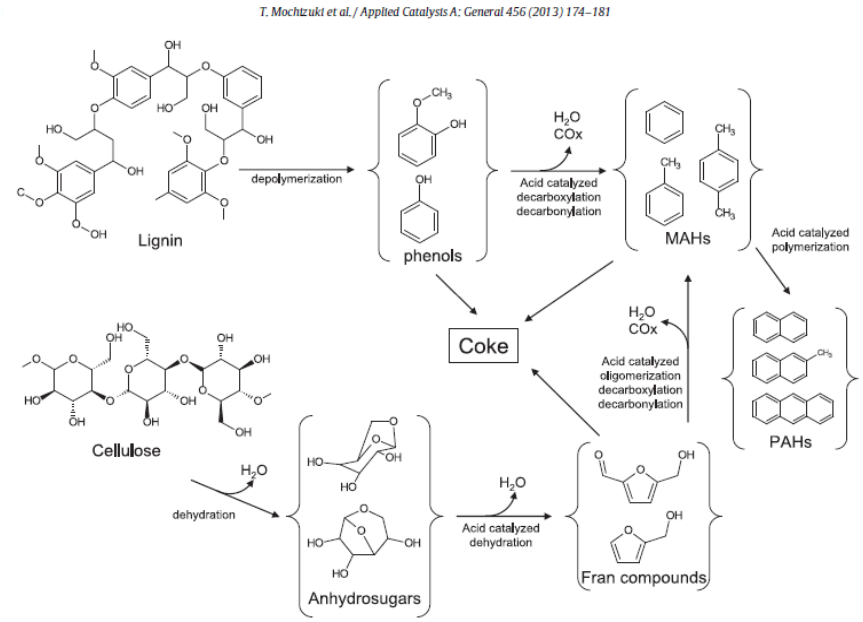
Zeolit dapat merangsang molekul-molekul yang bermuatan pada gas produk pirolisis, akibat beda potensial, Zeolit akan menarik proton dari gas produk pirolisis. Gas produk pirolisis memiliki potensial lebih positif sedangkan zeolit lebih negatif, dimana muatan negatif pada zeolit diakibatkan oleh kandungan aluminium. Karena adanya perbedaan potesial maka proton dari gas produk pirolisis akan berpindah ke zeolit menyebabkan gas produk pirolisisi ini kelebihan elektron. Sehingga molekul - molekul pada gas produk pirolisis akan mudah pecah dan lebih aktif. (kumara. 2015)

Dalam proses pirolisis, zeolit akan memberikan perambatan suhu yang cepat karena adanya kandungan alumina. Dengan demikian struktur rangkaian kimia dari hidrokarbon pada biomassa akan terputus oleh suhu. Pori – pori pada struktur zeolit memiliki peran penting yaitu memilah secara spesifik molekul tertentu dan menolak molekul lainnya. Di dalam pori zeolit juga banyak mengandung kation yang berguna memisahkan gas berdasarkan interaksi elektrostatik mereka dengan ion logam. Karena sifat zeolit ini maka zeolit dikenal sebagai "*molecular sieve* atau *molecular mesh*"

Peranan zeolit dalam proses pirolisis adalah mempengaruhi jalur reaksi pada proses tersebut. Pada kasus selulosa, langkah pertama adalah dekomposisi termal menjadi perantara cair (*liquid intermediete*) selanjutnya dikonversi menjadi (*anhydrosugars*). *Anhydrosugar* ini relatif stabil termal dan tidak membentuk coke kokas dalam fase gas. Akan tetapi *anhydrosugar* ini dapat mengalami dehidrasi dan *rearrangement reaction* menjadi *exygeneted intermediate* seperti *furans* dan aldehida.

Pada step kedua proses pirolisis , dengan adanya katalis *oxigeneted intermediate* berdifusi ke pori pori zeolit dan bentuk MAHs dan membentuk hidrokarbon ringan melalui

beberapa reaksi yaitu dehidrasi, dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan oligomerisasi. Pada waktu yang bersamaan terdapat reaksi lain yang berlawanan dengan pembentukan MAHs yaitu pembentukan coke (kokas) melalui reaksi polimerisasi furan (*intermediate exigenated*) dan polimerisasi MAHs.



Gambar 2.27 Skema reaksi pada pirolisis mengguakan zeolit
Sumber : Mochizuki et al (2013)

Yang terjadi pada lignin adalah, pertama dekomposisi termal lignin menjadi liquid intermadiated. Liquid intermediate ini sangat reaktif sekali dan dapat terpolimerisasi ke bentuk *coke* (kokas) atau dapat distabilkan menjadi bentuk seperti senyawa oksigen (*oxygenated compound*) seperti *phenol*. Pada step kedua, dengan kehadiran katalis asam senyawa oksigen (*phenol*) berdifusi ke pori pori katalis menjadi bentuk MAHs dan hidrokarbon ringan melalui reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi. Pada waktu bersamaan juga terjadi pembentukan kokas dari polimerisasi MAHs pada sisi asam kuat.

Zeolit memiliki tingkat keasaman ukuran ukuran pori dimana kedua sifat ini saling berkaitan dan dapat mempengaruhi kandungan produk hasil yang terbentuk. Semakin tinggi tingkat keasaman ukuran ukuran pori suatu zeolit maka akan semakin banyak kandungan PAHs yang dihasilkan dalam proses pirolisis. (Mochizuki et al, 2013)

2.10 Kesetimbangan Massa

Hukum kekekalan massa atau dikenal juga sebagai hukum Lomonosov-Lavoisier adalah suatu hukum yang menyatakan massa dari suatu sistem tertutup akan konstan meskipun

terjadi berbagai macam proses di dalam sistem tersebut (dalam sistem tertutup Massa zat sebelum dan sesudah reaksi adalah sama (tetap/konstan)). Pernyataan yang umum digunakan untuk menyatakan hukum kekekalan massa adalah massa dapat berubah bentuk tetapi tidak dapat diciptakan atau dimusnahkan. Untuk suatu proses kimiawi di dalam suatu sistem tertutup, massa dari reaktan harus sama dengan massa produk (Chang, 2010)

Kesetimbangan massa menjelaskan mengenai massa bahan yang melewati operasi pengolahan. Setiap bentuk kesetimbangan didasari oleh hukum konservasi dimana jika proses berlangsung tanpa terjadi akumulasi, maka massa yang masuk ke dalam sistem akan sama dengan massa yang ke luar sistem. Berdasarkan rumus dapat dituliskan sebgai berikut:

- Massa masuk = massa ke luar + massa terkumpul
- Masa reaktan = massa produk
- Bahan Baku = Produk + Sisa + Bahan baku tertumpuk

Pada penelitian ini hukum kekekalan massa digunakan untuk menentukan jumlah produk pirolisis yang berupa char, tar dan gas. Dan dapat dituliskan dengan persamaan sebagai berikut :

Massa masuk = masa keluar

Massa biomassa = massa char + massa tar + massa gas

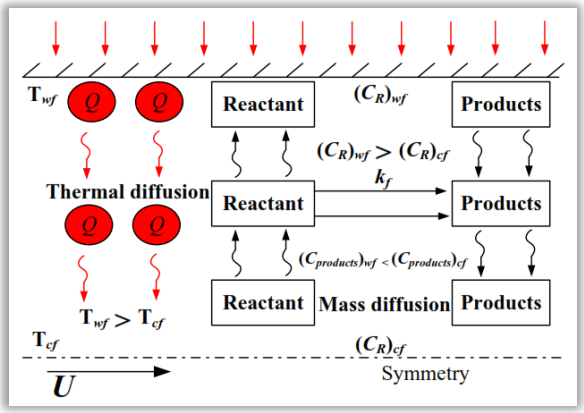
Pada katalitik pirolisis dengan zeolit sebagai katalis maka persamaan akan menjadi sebagai berikut :

Massa masuk = massa keluar

Massa biomassa + massa zeolit = massa char + massa tar + massa gas + massa zeolit

2.11 Perpindahan Panas dan Massa

Perpindahan panas dan massa dipengaruhi oleh proses pirolisis karena pada proses pirolisis transformasi massa dan energi dalam reaksi endotermik. Dengan pengaruh lapisan batas termal, pirolisis dimulai dari daerah dekat dinding dan secara bertahap berkembang menjadi aliran inti, yang selanjutnya menghasilkan keseragaman distribusi konsentrasi reaktan dan produk. (Feng, 2017)

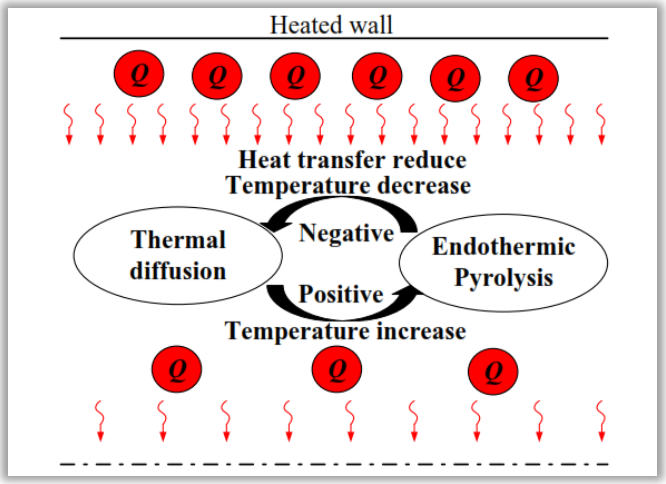


Gambar 2.28 Diagram skematik panas radial dan perpindahan massa
Sumber: Feng, 2017

Jadi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar , konsentrasi reaktan di dekat dinding lebih rendah dari pada arus inti. Sebaliknya, konsentrasi produk yang dekat dengan dinding lebih tinggi dari pada aliran inti, yang menyebabkan arah perpindahan massa reaktan berbeda dari produk. (Feng, 2017)

Perpindahan panas pada proses pirolisis dipengaruhi oleh *heating rate* (laju pemanasan), karena perubahan besar sifat termofisik cairan dalam saluran panas. Tingkat reaksi di dekat dinding meningkat dengan fluks panas dinding, seperti yang ditunjukkan pada Gambar , dua pengaruh disebabkan oleh kenaikan laju reaksi di dekat dinding, yaitu:

1. Gradien suhu radial di dekat dinding menurun karena kenaikan laju energi panas yang ditransformasikan menjadi energi kimia;
2. Molekul kecil diproduksi dan menyebabkan penurunan kepadatan tambahan, sehingga kecepatan di dekat dinding meningkat dengan kenaikan laju reaksi, yang berakibat pada penurunan gradien kecepatan radial dan tegangan geser. (Feng, 2017)



Gambar 2.29 Diagram skema hubungan gabungan antara perpindahan panas dan pirolisis
Sumber: Feng, 2017

2.12 Gas Chromatography

Kromatografi gas (GC) merupakan jenis kromatografi yang digunakan dalam kimia organik untuk pemisahan dan analisis, Oleh karena itu, senyawa-senyawa kimia yang akan dipisahkan haruslah dalam bentuk gas pula. GC dapat digunakan untuk menguji kemurnian dari bahan tertentu, atau memisahkan berbagaikomponen dari campuran. Kromatologi gas memisahkan suatu campuran berdasarkan kecepatan migrasinya di dalam fasa diam yang dibawa oleh fasa gerak. Sedangkan perbedaan migrasi ini disebabkan oleh adanya perbedaan interaksi diantara senyawa-senyawa kimia tersebut (di dalam campuran) dengan fasa diam dan fasa geraknya.Interaksi ini adalah adsorbsi, partisi, penukar ion dan jel permiasi.

Prinsip kerja gas krmaografi adalah sebagai berikut, fasa gerak (mobile phase) membawa sampel melewati fasa diam (stationary phase), dimana sebagian komponen sampel akan cenderung menempel ke fasa diam dan bergerak lebih lama dari komponen lainnya, sehingga masing-masing komponen akan keluar dari fasa diam dengan waktu yang berbeda. Dengan cara inilah komponen-komponen sampel dipisahkan. Sampel yang digunakan biasanya bersifat volatil dan tidak rusak (stabil) pada suhu tinggi. Komponen - komponen pada kromatografi gas, antara lain :

1) Carrier gas

Merupakan gas pembawa yang mengalirkan sampel melewati kolom.

- Syarat gas sebagai fase gerak :
    1. Mempunyai kemurnian tinggi
    2. inert

3. Cocok dengan detektor yang digunakan

- Contoh carrier gas : He, H_2, N_2, dll

2) Injektor

Berfungsi untuk menghubungkan sampel dalam syringe dengan kolom. Mengubah sampel yang berbentuk cair menjadi uap atau gas dengan cara pemanasan. Mencampur gas yang sudah berbentuk uap atau gas dengan carrier gas.

3) Kolom

Berfungsi untuk memisahkan komponen campuran menjadi komponen tunggal Kecepatan aliran komponen dalam pelarut dipengaruhi oleh sifat dari komponen, suhu, dan komposisi kolom. Terdapat beberapa tipe dengan karakter yang berbeda yaitu penyusun kolom, panjang kolom, diameter kolom, diameter dalam kolom, suhu maks.

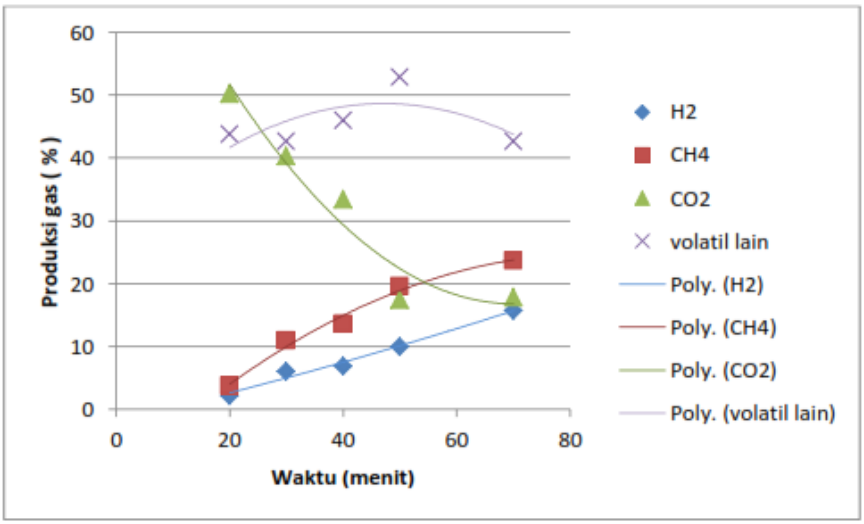
4) Detektor

Berfungsi mendeteksi pemisahan kolom dan mengirim sinyal ke data sistem.

Jenis-jenis detektor : FID, FPD, FTD, TCD, ECD, MS. Komponen sampel yang terelusi dalam kolom menimbulkan sinyal-sinyal listrik dalam detektor sehingga terbentuk kromatogram. Waktu dan ukuran sebuah puncak kromatogram digunakan untuk identifikasi dan mengukur kadar senyawa dalam sampel.

2.13 Penelitian Sebelumnya

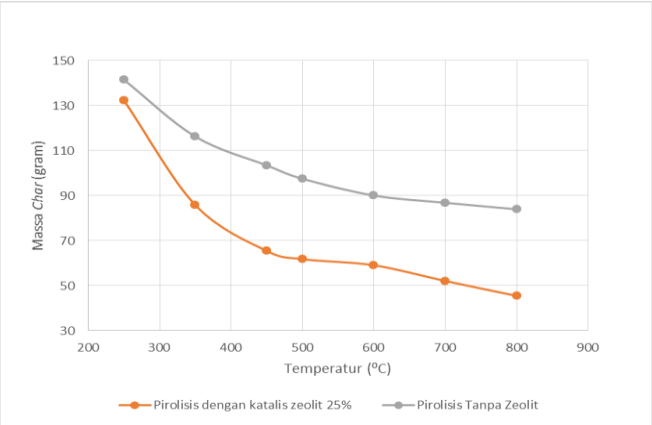
Amin (2015) dalam penelitianya gas yang dihasikan dari limbah kayu *hardwood* mahoni. Dengan variasi temperatur 350; 450; 500; 600; 700; dan 800°C. Semakin meningkatnya temperatur, maka semakin semakin tinggi pula *flow rate* (L/m) yang dihasilkan. Dan juga Semakin tinggi termperatur maka gas hidrogen yang terbentuk semakin menurun karena ikatan H, dan C, tetapi gas metana semakin meningkat.



Gambar 2.30 Pengaruh kompisisi gas dengan waktu pada suhu 700°C
Sumber : Amin, 2015

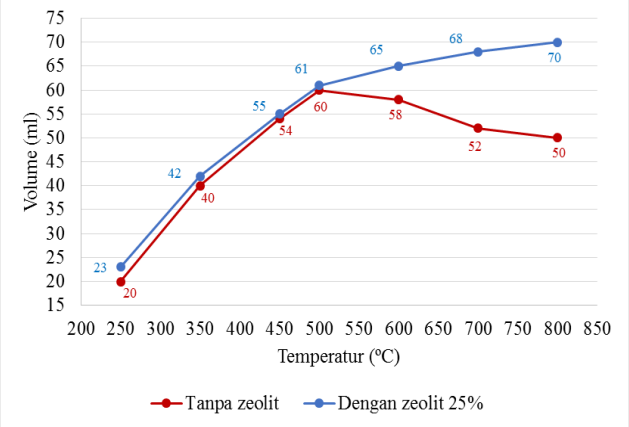
Wijayanti (2013) melakukan penelitian mengenai pembentukan *char* dan gas dari pirolisis biomassa *cedar* atau kayu cemara dimana dalam penelitian tersebut temperatur untuk char dilakukan pada temperatur 523K sampai suhu 1073K dan temperatur untuk gas dilakukan pada temperatur 673k sampai 1073K dengan menggunakan *heating rate* 400K/jam. Pada penelitian ini sudah dilakukan pengujian komposisi gas tetapi belum dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pembentukan entalpi gas pada setiap komposisi gas yang terjadi apakah terjadi proses eksotermis atau endotermis.

Permana tahun 2017 meneliti tentang Pengaruh variasi temperatur terhadap produk arang aktif (*char*) pada pirolisis serbuk kayu mahoni dengan penambahan katalis zeolit 25% massa total. Pada penelitian tersebut produk arang aktif (*Char*) yang dihasilkan dipengaruhi oleh variasi temperatur dan penambahan zeolit sebagai katalis. Semakin tinggi temperatur pirolisis maka arang aktif (*char*) yang dihasilkan akan semakin sedikit. Produk arang aktif (*char*) yang dihasilkan dari pirolisis dengan penambahan katalis zeolit sebanyak 25% dari massa total lebih sedikit dibandingkan dengan tanpa menggunakan zeolit sebagai katalis. Jumlah produk arang aktif (*char*) yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 2.31



Gambar 2.31 Pengaruh variasi temperatur terhadap produk arang aktif (char) hasil pirolisis dengan katalis zeolit 25%mt
Sumber : Permana (2017)

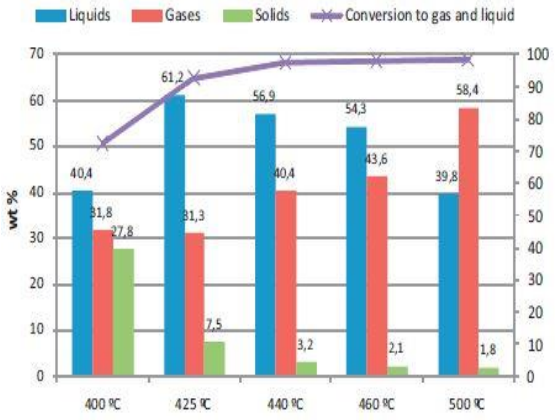
Soeharto tahun 2017 meneliti tentang Pengaruh variasi temperatur terhadap produk minyak pirolisis (*tar*) pada pirolisis serbuk kayu mahoni dengan penambahan katalis zeolit 25% massa total. Pada penelitian tersebut produk minyak pirolisis (*tar*) yang dihasilkan dipengaruhi oleh variasi temperatur dan penambahan zeolit sebagai katalis. Semakin tinggi temperatur pirolisis maka minyak pirolisis (*tar*) yang dihasilkan akan semakin banyak. Produk minyak pirolisis (*tar*) yang dihasilkan dari pirolisis dengan penambahan katalis zeolit sebanyak 25% dari massa total lebih banhyak dibandingkan dengan tanpa menggunakan zeolit sebagai katalis. Jumlah produk minyak pirolisis (*tar*) yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 2.32



Gambar 2.32 Pengaruh variasi temperatur terhadap produk minyak pirolisis (tar) hasil pirolisis dengan katalis zeolit 25%mt
Sumber : Soeharto (2017)

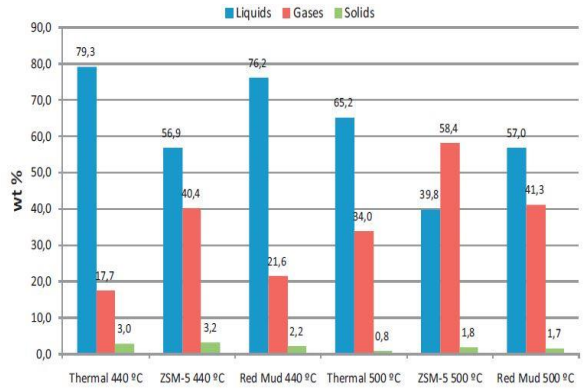
Penelitian yang dilakukan oleh Lopez et al pada tahun 2011 mengenai hasil pirolisis limbah plastik degan zeolit sebagai katalis mendapatkan data sebagai berikut. Dengan laju

pemanasan 20ºC/ menit dan variasi temperatur 400ºC, 425ºC, 440ºC, 460ºC, 500ºC yang dapat dilihat pada Gambar 2.33.



Gambar 2.33 Produk hasil pirolisis limbah plastik dengan zeolit tipe ZSM-5
Sumber : Lopez et al (2011)

Dari penelitian Lopez et al juga diperoleh data tentang perbandingan produk hasil pirolisi dengan menggunakan katalais yang berbeda yaitu zeolit ZSM-5 dan red mud. Produk arang aktif (char) paling optimal dihaslkan pada pirolisis dengan katalis zeolit, tanpa katalis kemudian katalis red mud. Produk minyak pirolisis (tar) yang dihasilkan paling optimal dengan tanpa katalis, katalis red mud, kemudian zeolit. Produk gas yang dihasilkan paling optimal pada katalis zeolit, katalis red mud kemudian tanpa zeolit yang dapat dilihat pada Gambar 2.34.



Gambar 2.34 Perbandingan produk hasil pirolisis limbah plastik dengan katalis zeolite ZSM-5 dan red mud
Sumber : Lopez et al (2011)

Pada penelitian yang telah dilakukan oleh soeharto dan permana sebelumnya, pirolisis serbuk kayu mahoni dengan penambahan katalis zeolit 25%wt semakin tinggi temperatur

pirolisis maka produk char yang dihasilkan akan semakin sedikit, namun produk tar yang dihasilkan menjadi semakin banyak. Pada penelitian yang dilakukan oleh lopez et al tentang pirolisis limbah plastik dengan katalis zeolit, produk char yang dihasilkan akan semakin menurun seiring dengan peningkatan temperatur, produk tar yang dihasilkan semakin optimal hingga temperatur tertentu kemudian menurun, produk gas yang dihasilkan semakin optimal seiring dengan peningkatan temperatur. Produk gas yang dihasilkan juga lebih banyak daripada menggunakan redd mud sebagai katalis dan tanpa katallis

2.14 Hipotesis

Berdasarkan tinjauan pustaka diatas semakin tinggi temperatur pirolisis semakin tinggi produk gas yang dihasilkan semakin meningkat. Penambahan zeolit akan mempengaruhi pembentukan gas hasil pirolisis sehingga menjadi semakin aktif sehingga akan mempercepat reaksi pemecahan rantai hidrokarbon. Beradasarkan hukum kesetimbangan massa, bila gas dan tar (hasil kondensasi gas) semakin meningkat maka produk char yang dihasilkan akan semakin menurun.