

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Plastik

Plastik adalah suatu polimer yang dapat dibentuk dengan memberikan kalor atau tekanan. Kebanyakan plastik dibuat dari resin polimer sintetik, walaupun ada yang merupakan zat alami. Plastik terdiri dari berbagai macam jenis seperti polietilena, polipropilena, polivinilklorida dan lain-lain<sup>[9,10,11,12]</sup>.

Plastik dapat dikelompokkan menjadi dua jenis, yaitu termoplastik dan termoset. Termoplastik merupakan jenis polimer dari plastik yang sering digunakan untuk mengemas atau kontak dengan bahan makanan karena plastik jenis ini bila dipanaskan akan melunak dan kembali mengeras setelah dingin. Selama proses pemanasan, termoplastik tidak mengalami perubahan secara kimiawi. Sedangkan termoset merupakan suatu polimer bila dipanaskan mula-mula lunak tetapi berubah secara tak reversibel menjadi bentuk kaku atau keras bila dipanaskan dan terjadi perubahan yang bersifat tak dapat kembali bila dipanaskan<sup>[9,10,11]</sup>.

Plastik dengan jenis polietilena dan polipropilena merupakan poliolefin yang dapat dipirolisis menghasilkan olefin, yaitu senyawa hidrokarbon yang mempunyai minimal satu ikatan rangkap. Olefin merupakan fraksi bahan bakar yang dengan proses lebih lanjut dapat diubah menjadi bahan bakar minyak tanah, bensin dan lain sebagainya<sup>[4,5]</sup>.

## 2.2 Polietilena

Polietilena diproduksi pertama kali di Imperial Chemical Industry (ICI), Ltd, Inggris oleh E W Fawcett tahun 1936. Low Density Polyethylene (LDPE) sebagian besar padatan kristalin yang meleleh pada  $\pm 115$  °C dengan densitas 0,91 - 0,94. LDPE larut dalam beberapa pelarut pada temperatur diatas 100 °C, hanya pelarut tertentu yang dapat melarutkan pada temperatur kamar.

Polietilena linier sebagian besar kristalin mempunyai titik leleh diatas 127 °C dengan densitas 0,95 – 0,97. Meskipun sebagian besar polietilena linier mempunyai berat molekul rata-rata 100.000 – 200.000, secara komersial polietilena linier dibagi dua, yaitu polietilena dengan berat molekul besar yang mempunyai berat molekul rata-rata 300.000 – 500.000 biasa digunakan untuk pipa dan film, dan polietilena dengan berat molekul superbesar yang mempunyai berat molekul rata-rata 3.000.000 – 6.000.000 biasa digunakan untuk gasket dan sabuk pada mesin penggerak<sup>[10]</sup>.

Tabel II.1. Sifat polietilena menurut Fried<sup>[11]</sup>

Sifat	ASTM	LDPE	HDPE
Densitas	D 792	0,91 – 0,93	0,94 – 0,97
Kristalinitas,%	-	50 – 70	80 – 95
Titik leleh,°C	-	98 – 120	127 – 135
Daya rentang, Mpa	D 638	4,1 – 16	21 – 38
Modulus regang, Gpa	D 638	0,01 – 0,26	0,41 – 1,24
Pemanjangan putus, %	D 638	90 – 800	20 – 130
Kekuatan tekan, Jm <sup>-1</sup>	D 256	-	27 – 1068
Panas, temperatur defleksi, °C	D 648	38 – 49	60 – 88

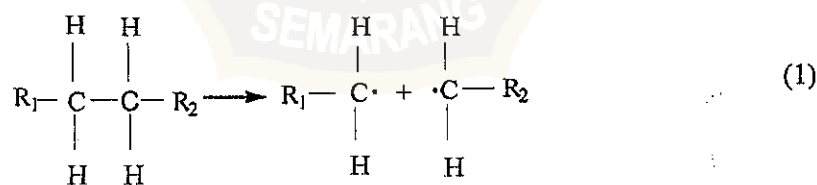
Konversi MPa ke Psi dengan mengalikan 145.

## 2.3 Pirolisis

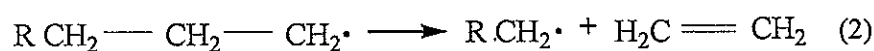
Pirolisis adalah proses pemanasan dalam reaktor tertutup pada kondisi non oksidatif<sup>[2]</sup>. Polietilena dengan bilangan molekul rata-rata diatas 100.000 merupakan hidrokarbon padat yang dengan pirolisis dapat terdegradasi menjadi senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom karbon  $C_1 - C_4$  (fasa gas) dan hidrokarbon dengan jumlah atom karbon  $C_5 - C_{28}$  (fasa cair)<sup>[5]</sup>. Pirolisis non katalitik menghasilkan banyak etilena, sedikit metana, dan sedikit hidrokarbon cair yang berupa  $\alpha$  olefin. Pirolisis katalitik menghasilkan banyak propilena, butana dan butena disamping hidrokarbon cair fraksi bahan bakar dalam range atom karbon  $C_5 - C_{14}$  <sup>[3]</sup>.

### 2.3.1 Pirolisis non katalitik

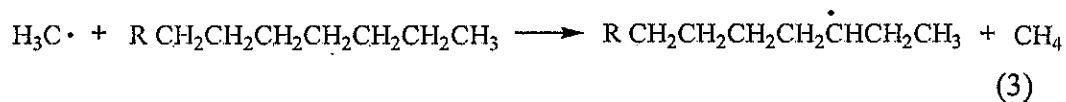
Reaksi pirolisis merupakan reaksi endotermis sehingga bekerja pada temperatur yang tinggi. Reaksi pirolisis non katalitik melalui mekanisme radikal bebas<sup>[3]</sup>. Tahap awalnya adalah inisiasi dengan pemutusan homolitik pada ikatan C-C.



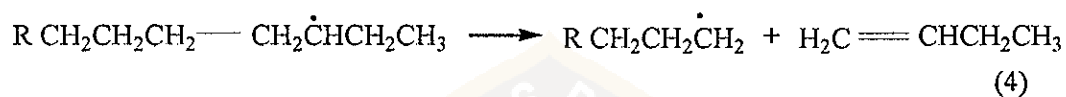
Radikal-radikal tersebut dapat membentuk etilena dan radikal primer selanjutnya. Menurut aturan  $\beta$  empiris, pemutusan ikatan C-C terjadi pada ikatan C-C posisi  $\beta$  terhadap atom C yang memiliki elektron tidak berpasangan.



Radikal primer yang baru terbentuk akan mengalami pemutusan ikatan posisi  $\beta$  sehingga menghasilkan etilena dan radikal dengan jumlah atom C yang lebih kecil sampai radikal metil terbentuk. Radikal metil tersebut dapat menyerang radikal hidrogen sehingga terbentuk metana dan radikal sekunder.



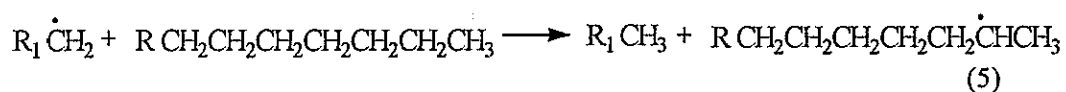
Radikal sekunder ini akan mengalami pemutusan  $\beta$  menghasilkan olefin dan radikal bebas primer kembali.



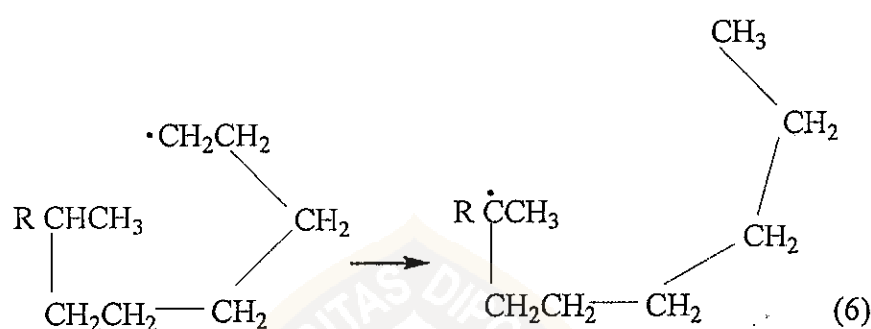
Perulangan dari reaksi (3) dan (4) akan menghasilkan pembentukan etilena, sedikit metana dan sedikit olefin<sup>[3]</sup>. Untuk menghasilkan olefin yang lebih banyak perlu digunakan katalis.

Seperti halnya radikal metil,  $\overset{\cdot}{\text{R}}\text{CH}_2$  mampu menyerang radikal hidrogen dari hidrokarbon lain membentuk radikal bebas sekunder dan hidrokarbon yang lebih kecil, tetapi hal ini hanya terjadi pada stabilitas yang tinggi. Hanya 10 % dari seluruh radikal rantai yang mengalami terminasi sebelum membentuk  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$ .

Pada hidrokarbon konsentrasi tinggi, reaksi transfer rantai menjadi lebih penting karena produk pirolisis non katalitik ini lebih banyak menghasilkan intermediet hidrokarbon dalam range  $\text{C}_3 - \text{C}_7$ .

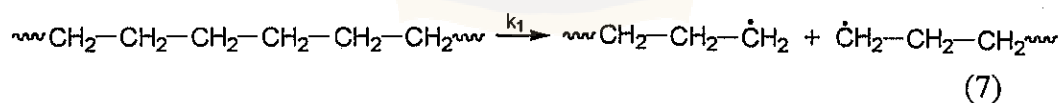


Radikal bebas ini tidak dapat mengalami isomerisasi sebaik migrasi gugus alkil atau pergeseran radikal tengah dari satu atom karbon ke atom karbon sebelahnya dalam rantai. Karena radikal primer stabilitasnya paling rendah daripada radikal sekunder atau tersier, radikal primer rantai panjang dapat bersifat seperti koil yang mampu menggulung kembali sehingga dapat mengubah radikal hidrogen dari posisi sekunder atau tersier.

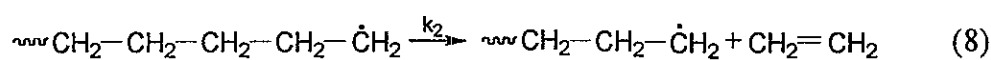


Reaksi dan transfer rantai ini penting karena hasil pirolisis non katalitik adalah sedikit etilena dan banyak hidrokarbon cair fraksi bensin<sup>[3]</sup>.

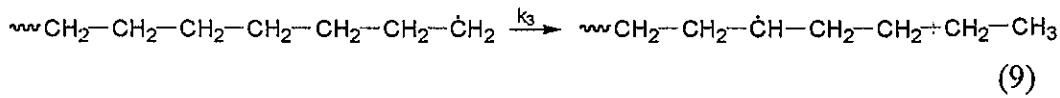
Mekanisme reaksi pirolisis non katalitik menurut Bockhorn<sup>[13]</sup> juga melibatkan pembentukan radikal bebas. Tahap awalnya adalah inisiasi membentuk radikal primer.



Tahap berikutnya adalah propagasi membentuk radikal primer yang lebih sederhana dan etilena.

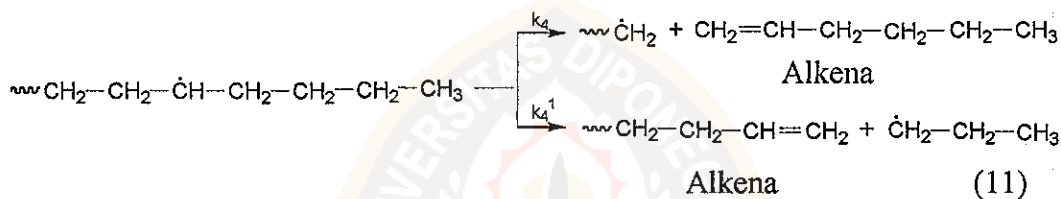
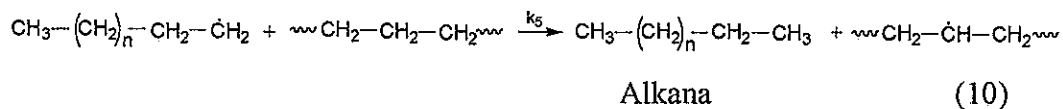


Radikal primer ini mengalami stabilisasi membentuk radikal sekunder yang lebih stabil.

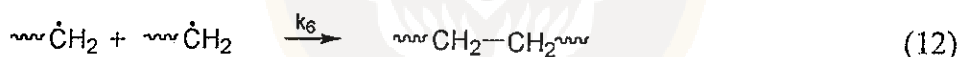


Pemotongan ikatan posisi  $\beta$  dapat terjadi baik pada radikal primer maupun sekunder.

Pemotongan ikatan posisi  $\beta$  pada radikal primer membentuk alkana dan radikal sekunder sedangkan pada radikal sekunder membentuk radikal primer yang lebih sederhana dan alkena.

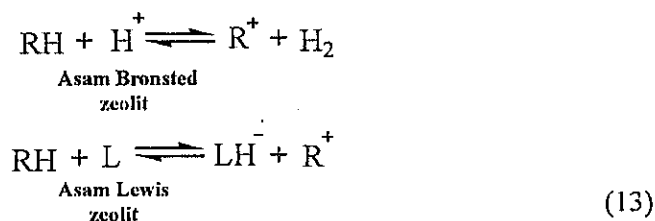


Radikal primer paling sederhana,  $\sim\text{CH}_2$  dapat mengalami terminasi membentuk suatu polimer baru.



### 2.3.2 Pirolisis katalitik

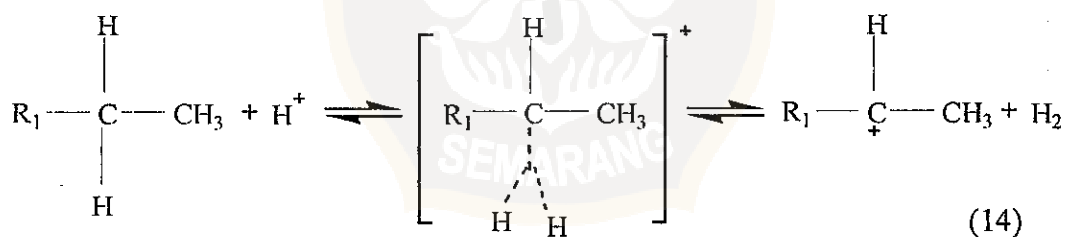
Perengkahan katalitik terjadi melalui pembentukan ion karbonium atau karbokation. Ion karbonium atau karbokation ini dapat terbentuk melalui berbagai jalan, diantaranya melalui interaksi antara asam dengan hidrokarbon tak jenuh, sebagai basa lemah<sup>[3]</sup>.



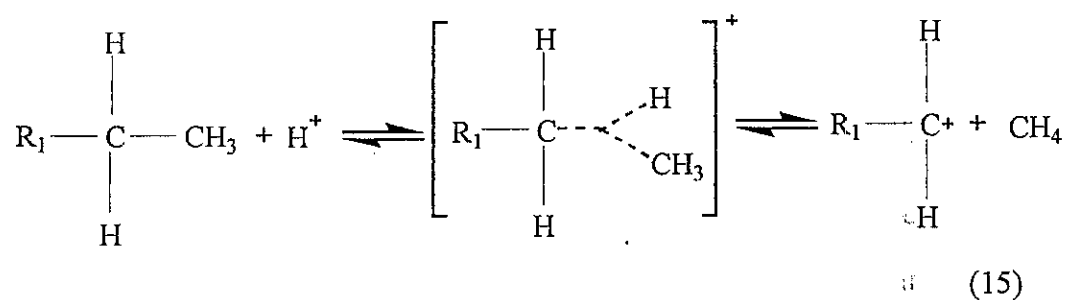
Zeolit dengan struktur fisika yang berongga dan sifat kimia yang asam dimungkinkan dapat mengkatalis reaksi perengkahan polietilena dari sampah plastik menjadi hidrokarbon cair. Selain sebagai pemercepat reaksi, zeolit juga dapat berfungsi sebagai penyeleksi produk<sup>[5,6]</sup>.

Proses pirolisis katalitik merupakan salah satu proses yang penting untuk mengolah fraksi berat hidrokarbon menjadi fraksi yang lebih ringan. Produk pirolisis katalitik diperoleh dari reaksi pemutusan ikatan atom karbon-karbon menghasilkan hidrokarbon berikatan rangkap(olefin) dan ion karbonium yang terbentuk karena interaksi senyawa hidrokarbon tersebut dengan situs asam katalis serta reaksi pemutusan ion karbonium pada ikatan atom karbon-karbon posisi  $\beta$ <sup>[3]</sup>.

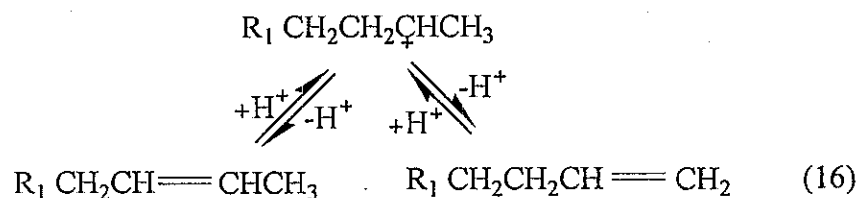
Mekanisme reaksi pirolisis katalitik melalui pembentukan ion karbonium atau karbokation<sup>[3]</sup>. Tahap awalnya adalah protonasi dengan pemotongan ikatan C-H posisi  $\beta$ .



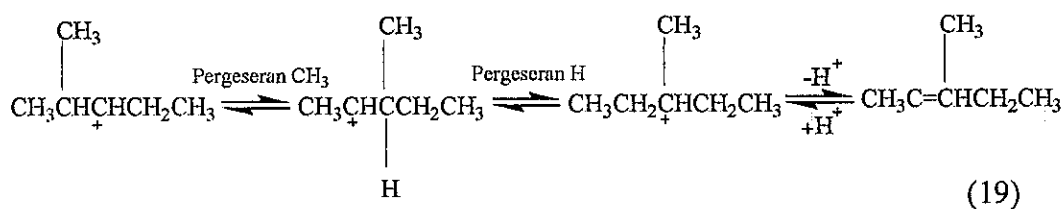
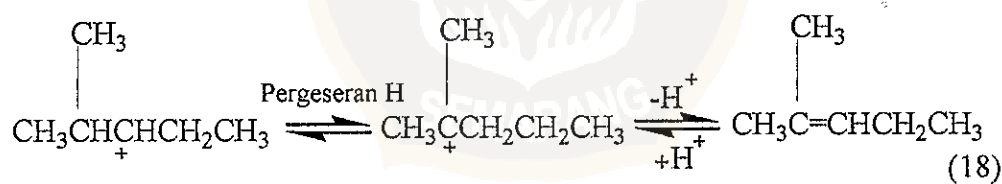
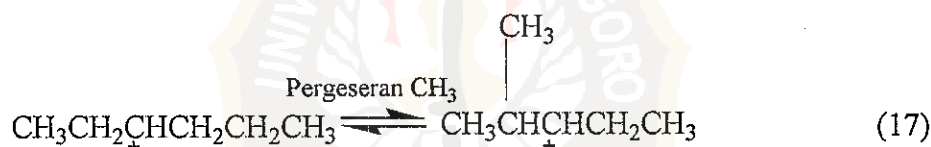
Protonasi dapat juga melalui pemotongan ikatan C-C.



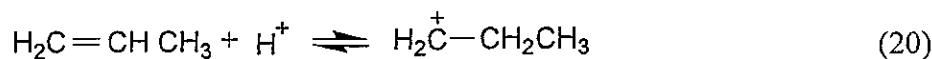
Tahap selanjutnya adalah pembentukan olefin dari ion karbonium yang telah terbentuk.



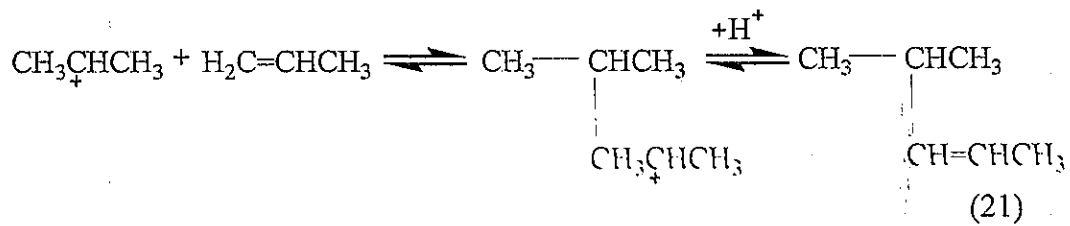
Kestabilan karbonium meningkat sesuai dengan urutan sebagai berikut; karbonium tersier > sekunder > primer > metil. Hal ini menyebabkan karbonium primer memiliki kecenderungan untuk berisomerisasi menjadi karbonium sekunder atau tersier melalui penataan ulang yang melibatkan pergeseran hidrogen maupun pergeseran metil. Untuk mencapai kestabilan yang lebih tinggi, ion karbonium dapat mengalami stabilisasi melalui pergeseran  $\text{CH}_3$  dan atau pergeseran H.



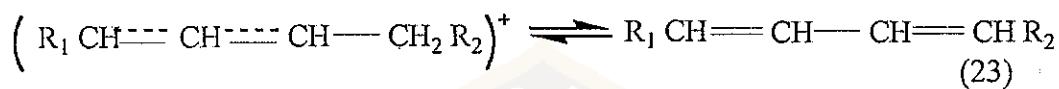
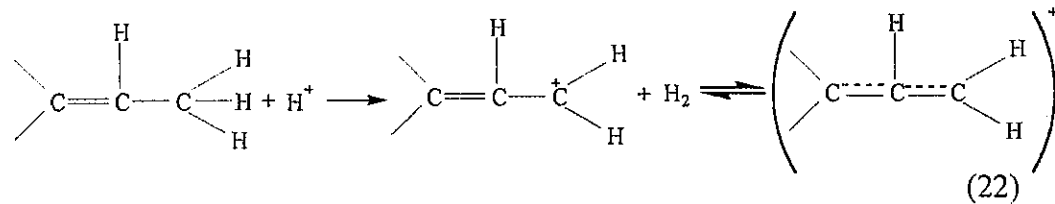
Selain mengalami pemotongan ikatan C-C posisi  $\beta$ , ion karbonium dapat mengalami polimerisasi melalui reaksi dengan olefin yang sudah terbentuk.







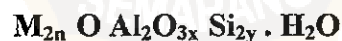
Hidrogen pada posisi  $\alpha$  C=C dari molekul olefin dapat bereaksi dengan hidrida dari ion karbonium melalui stabilisasi resonansi ion karbonium.



## 2.4 Zeolit

Zeolit adalah senyawa kristalin dengan struktur kerangka tiga dimensi yang berongga. Kerangka tiga dimensi ini terbentuk dari unit-unit tetrahedral aluminat ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup> dan silika ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> yang saling berhubungan melalui atom O<sup>[3,5,6]</sup>.

Rumus empiris zeolit adalah sebagai berikut:

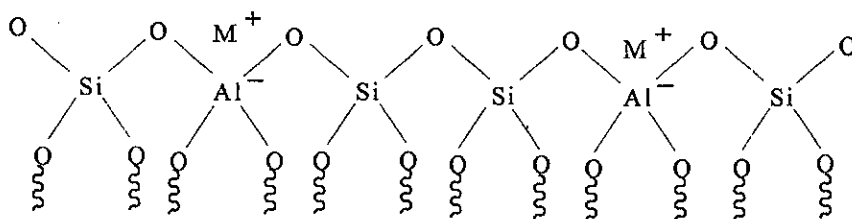


Dimana : M adalah logam alkali atau alkali tanah

n adalah valensi logam alkali

x, y adalah bilangan tertentu

Rumus struktur zeolit:

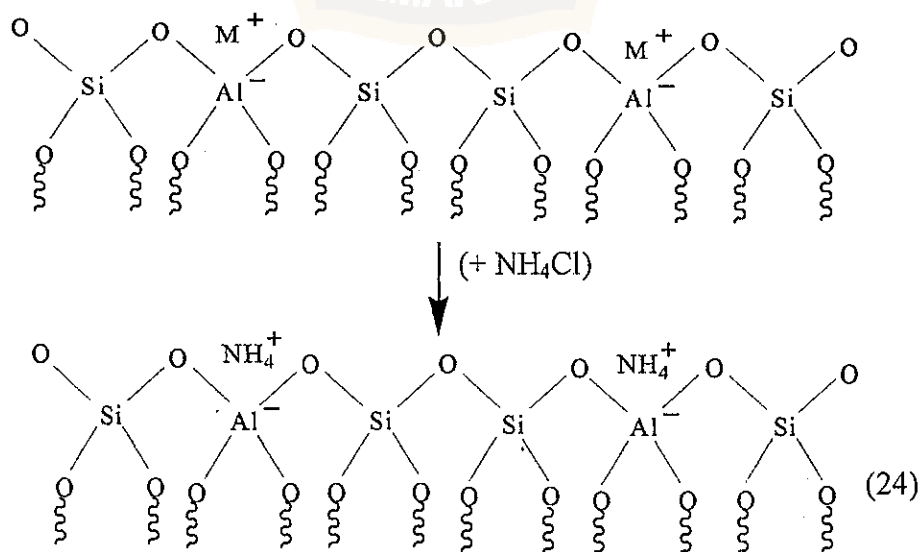


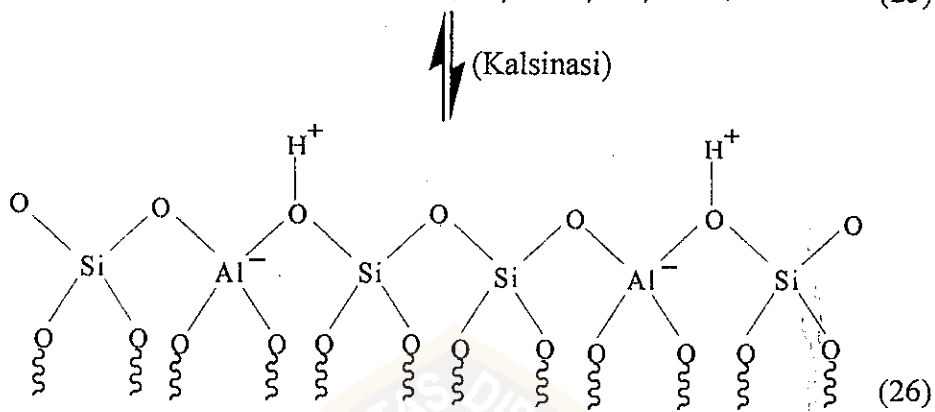
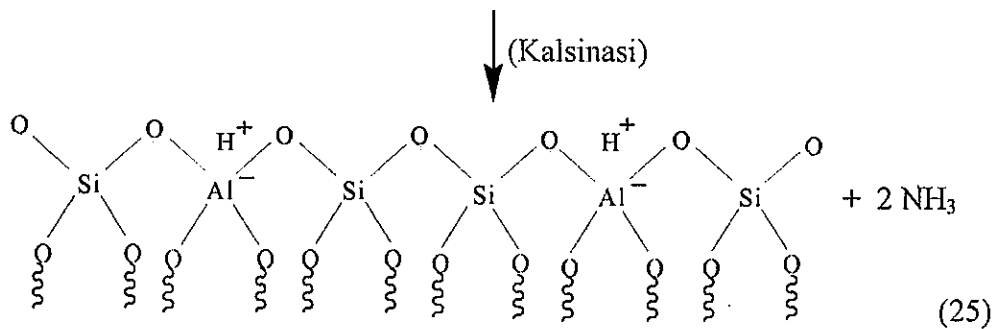
Jadi zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu kation yang dipertukarkan, kerangka aluminasilikat dan fasa cair. Ikatan ion Al - Si - O membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan<sup>[3,5,6]</sup>.

Zeolit dapat dikelompokkan dalam golongan asam seperti asam sulfat atau asam klorida karena mempunyai kemampuan untuk menaikkan jumlah asam dalam reaksi katalitik, diantaranya polimerisasi perengkahan, isomerisasi, alkilasi dan lain sebagainya<sup>[3,6]</sup>.

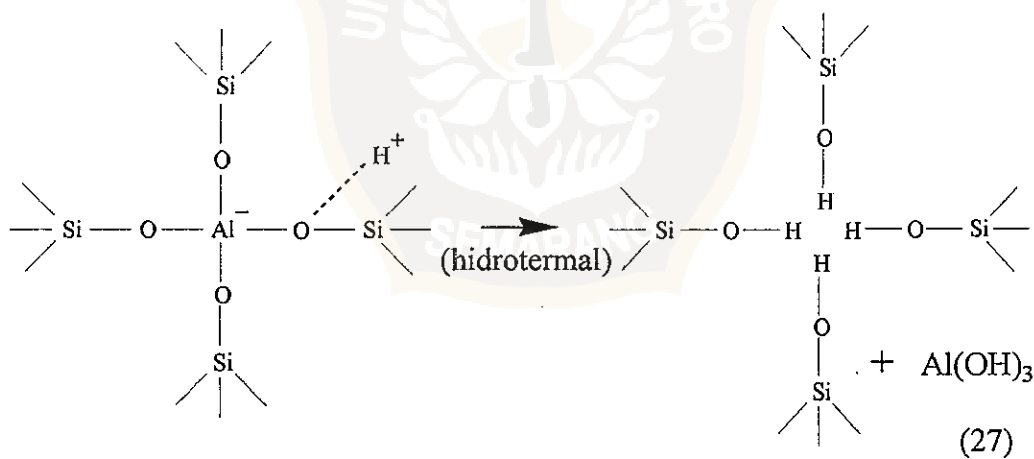
Beberapa perlakuan diperlukan untuk mendapatkan zeolit dengan bentuk yang berbeda-beda. Modifikasi zeolit dimaksudkan untuk mengubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori atau rongganya maupun rasio Si/Al nya. Beberapa metode yang paling umum digunakan dalam memodifikasi zeolit adalah proses dehidrasi, pertukaran ion, kalsinasi dan dealuminasi<sup>[5,6]</sup>.

Logam dalam zeolit alam dapat dipertukar dengan  $\text{NH}_4^+$ . Adanya reaksi pertukaran kation ini dibantu dengan perlakuan pemanasan. Dengan kalsinasi dapat mendekomposisi  $\text{NH}_4^+$  menjadi  $\text{NH}_3$ .

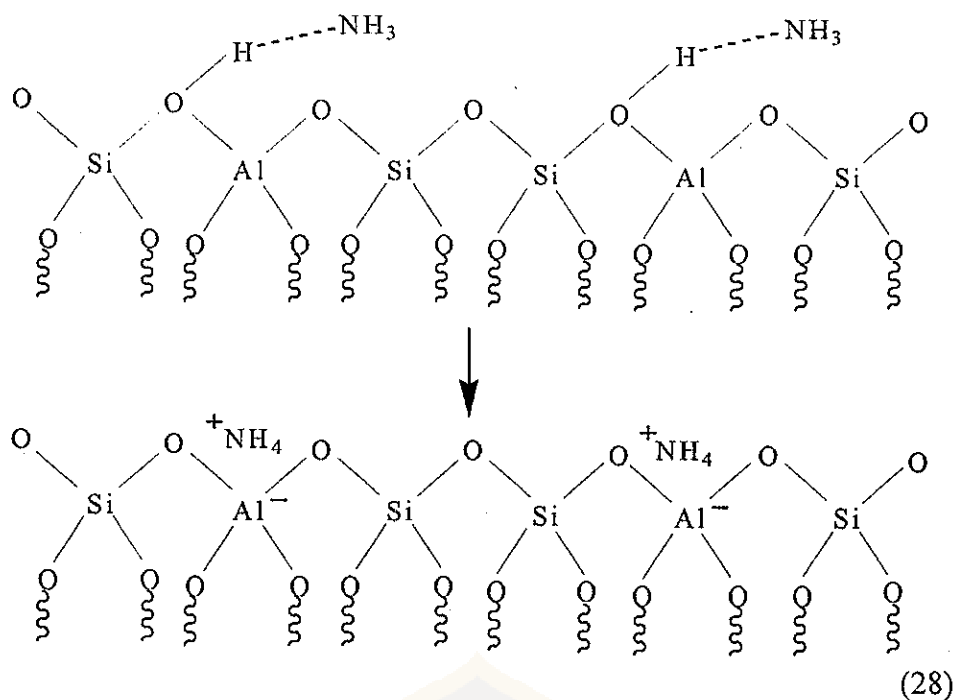




Hidrotermal dapat meningkatkan situs aktif asam Bronsted zeolit menghasilkan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



Analisa keasaman zeolit dilakukan berdasar banyaknya  $\text{NH}_3$  yang diserap oleh zeolit. Dengan semakin banyaknya situs asam Bronsted zeolit maka semakin besar pula  $\text{NH}_3$  yang diserap zeolit<sup>[3,5,6]</sup>.



## 2.5 Spektroskopi Infra Merah

Hampir setiap senyawa yang memiliki ikatan kovalen, baik senyawa organik ataupun anorganik, akan menyerap berbagai frekuensi radiasi elektromagnetik dalam daerah spektrum inframerah. Seperti halnya dengan tipe penyerapan energi yang lain, maka molekul akan tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi bila mereka menyerap radiasi inframerah. Penyerapan radiasi inframerah merupakan proses kuantisasi. Hanya frekuensi (energi) tertentu dari radiasi inframerah akan diserap oleh molekul. Penyerapan radiasi inframerah sesuai dengan perubahan energi yang memiliki orde dari 2 hingga 10 Kkal/mol.

Radiasi dalam kisaran energi ini sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentangan (stretching) dan vibrasi bengkakan (bending) dari ikatan kovalen dalam kebanyakan molekul. Tidak semua ikatan dalam molekul dapat menyerap energi

ini, meskipun frekuensi radiasi tetap sesuai dengan gerakan ikatan. Hanya ikatan yang mempunyai momen dipol dapat menyerap radiasi inframerah.

Karena setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda, dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka tidak ada 2 molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai bentuk serapan inframerah atau spektrum inframerah yang tepat sama. Dengan membandingkan spektrum inframerah dari 2 senyawa yang diperkirakan identik maka seseorang dapat menyatakan apakah kedua senyawa tersebut identik atau tidak. Pelacakan tersebut lazim dikenal dengan bentuk “sidik jari” dari 2 spektrum inframerah. Jika puncak spektrum inframerah kedua senyawa tepat sama maka dalam banyak hal dua senyawa tersebut adalah identik<sup>[14]</sup>.

## 2.6 Kromatografi Gas

Dalam kromatografi gas, fase Bergeraknya adalah gas dan jumlah zat terlarut terpisah sebagai uap. Pemisahan tercapai dengan partisi sampel antara fase gas bergerak dan fase diam berupa cairan dengan titik didih tinggi (tidak mudah menguap) yang terikat pada zat padat penunjangnya. Ide untuk memfraksionasikan gas-gas dengan menginteraksikannya terhadap suatu zat padat atau cairan tidak bergerak melalui suatu aksi selektif terhadap suatu komponen tertentu pertama kali disarankan pada tahun 1941. Metode ini populer setelah tahun 1955.

Volume pembawa yang diperlukan untuk menggerakkan pita zat terlarut pada keseluruhan panjang suatu kolom adalah volume retensi ( $V_R$ ), yaitu besaran fundamental yang diukur dalam kromatografi gas. Untuk suatu kolom tertentu yang dioperasikan pada temperatur ( $t_C$ ) dan laju aliran gas pembawa ( $R_C$ ), maka waktu yang diperlukan masing-masing komponen untuk tinggal di dalam kolom dikenal sebagai waktu retensinya ( $t_R$ ). Jarak pada sumbu waktu, dari titik infeksi sampel sampai puncak suatu komponen yang terelusi dikenal sebagai waktu retensi tanpa koreksi ( $t_R$ ).

Sifat retensi biasanya dinyatakan sebagai retensi relatif, yaitu waktu retensi dibandingkan terhadap suatu zat referens yang kedua-duanya dianalisis pada kondisi yang identik. Retensi relatif tidak bergantung pada panjang kolom, laju aliran gas pembawa, faktor kompresibilitas dan perbandingan banyaknya cairan fase diam terhadap zat padat penunjang, tetapi bergantung pada temperatur.

Hasil pirolisis materi yang sukar menguap juga dapat dianalisis dengan kromatografi gas. Kraming materi tersebut dilakukan dalam gas pengemban, sehingga hasil-hasil degradasinya yang mudah menguap dapat terbawa langsung menuju kromatografi gas. Teknik pirolisis ini juga bermanfaat untuk identifikasi polimer dan analisis struktur polimer. Dalam analisis unsur C, H, O dalam zat organik, pirolisis diharapkan mengubah zat organik menjadi  $CO_2$  dan  $H_2O$ <sup>[15]</sup>.

## 2.7 Spektroskopi Massa

Spektroskopi Massa adalah suatu instrumen yang dapat menyeleksi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau beratnya. Umumnya

spektrum massa diperoleh dengan mengubah senyawa suatu sampel menjadi ion-ion yang bergerak cepat yang dipisahkan berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan ( $m/e$ ). Proses ionisasi menghasilkan partikel-partikel bermuatan positif, dimana massa yang terdistribusi adalah spesifik terhadap senyawa induk. Selain untuk penentuan struktur molekul, spektrum massa dipakai untuk penentuan analisis kuantitatif. Biasanya sampel ditembak dengan berkas elektron yang menghasilkan suatu ion molekul atau fragmen ionik. Fragmen-fragmen bermuatan ini dapat dipisahkan menurut massanya<sup>[15]</sup>.

