

KINETIKA REAKSI PIROLISIS PLASTIK LOW DENSITY POLIETHYLENE (LDPE)

Sumarni¹, Ani Purwanti²

^{1,2}Jurusan Teknik Kimia, Institut Sains & Teknologi AKPRIND Yogyakarta
e-mail : ani4wanti@gmail.com

ABSTRACT

The uncatalytic pyrolysis in this research were conducted in a retort by LDPE (Low Density Polyethylene) as a raw material. This research was focused on studying the kinetic of LDPE pyrolysis with the simple method approximation, whereas the forward reaction toward liquid product is the main process. Reaction took place at atmospheric pressure and at temperature between 400°C and 600°C. When the first distillate came out from the retort at the certain temperature, the evaluated process was determined. The data were observed by the changed distillate, gas volume, and the residual solid in the retort after the end of LDPE pyrolysis. The global rate constant of pyrolysis reaction (k_0) has the activation energy of 377.11 kJ/mol and the pre-exponential factor of $2.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords : Kinetics, Low Density Polyethylene (LDPE), Plastic pyrolysis

INTISARI

Proses pirolisis non katalisis pada penelitian ini menggunakan bahan baku berupa plastik poliethylene jenis LDPE (Low Density Polyethylene) yang berupa lembaran. Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari kinetika reaksi pirolisis LDPE dengan metode pendekatan reaksi yang disederhanakan di mana reaksi pembentukan cairan sebagai reaksi utama. Reaktor yang digunakan berupa retort yang dilengkapi dengan termokopel dan regulator untuk menjaga kestabilan suhu operasi, serta pendingin yang berfungsi untuk mendinginkan gas hasil pirolisis. Kondisi operasi berlangsung pada tekanan atmosferis dengan variasi suhu berkisar antara 400°C – 600°C dengan pengamatan waktu operasi yang dilakukan setiap interval waktu 10 menit. Pada suhu yang diinginkan tercapai, saat hasil distilat pertama kali keluar dianggap sebagai awal proses pirolisis ($t = 0$). Data percobaan diperoleh dengan mengambil hasil distilat dan mengamati volume hasil gas setiap interval waktu tertentu, serta menimbang padatan yang tertinggal dalam retort setelah pirolisis berakhir. Dari hasil pirolisis lembaran plastik polyethylene LDPE, diperoleh harga energi aktivasi pada konstanta kecepatan reaksi pirolisis keseluruhan (k_0) sebesar 377,11 kJ/mol dan pada persamaan konstanta kecepatan pembentukan hasil cair (k_2) sebesar 663,39 kJ/mol.

Kata kunci: kinetika; Low Density Poliethylene (LDPE); pirolisis plastik

Dewasa ini masalah pencemaran lingkungan mendapat sorotan dari berbagai aspek, baik pencemaran yang ditimbulkan akibat pembuangan limbah industri maupun limbah rumah tangga baik berupa sampah organik maupun anorganik. Sampah plastik merupakan salah satu sampah organik yang diproduksi setiap tahun oleh seluruh dunia. Pada umumnya sampah plastik tersebut memiliki komposisi 46 % polyethylene (HDPE dan LDPE), 16 % polypropylen (PP), 16 % polystyrene (PS), 7 % polyvinyl chloride (PVC), 5 % polyethylene terephthalate (PET), 5 % acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), dan 5 % polimer-polimer yang lainnya (Vasile. C, 2002). Sampah plastik ini bersifat *nonbiodegradable*, sehingga menimbulkan dampak negatif ke lingkungan karena tidak dapat terurai oleh mikroorganisme.

Untuk mengatasi permasalahan yang ditimbulkan oleh adanya sampah plastik, saat

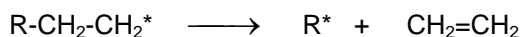
ini telah berkembang beberapa langkah yang terkait dengan manajemen pengolahan sampah plastik atau *recycling* sampah plastik. Beberapa contoh proses pengolahan limbah antara lain pembuatan *biodegradable plastic*, pembakaran, maupun pirolisis. Meskipun pembakaran ini dapat mengurangi jumlah limbah plastik, namun akan menimbulkan masalah baru yaitu emisi yang dihasilkan berupa gas-gas beracun HCl, HCN, maupun NO_x yang dapat mengganggu kesehatan. Dalam hal ini pengolahan sampah plastik secara pirolisis yang menghasilkan produk berupa cairan, gas, serta padatan diharapkan mampu menjadi salah satu alternatif dalam mengurangi masalah pencemaran lingkungan.

Bahan plastik merupakan senyawa polimer, yang terbentuk dari molekul-molekul kecil yang disebut monomer. Polyethylene terbentuk dari monomer-monomer ethylene yang dipolimerisasi dengan mekanisme radikal

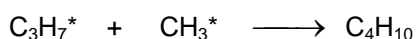
bebas yang biasa digunakan sebagai bahan pembuatan kantong plastik, botol plastik, atau pipa plastik (Fessenden,1982). Secara umum, jenis plastik ini bersifat halus, fleksibel, tahan air, mudah dibentuk dan diwarnai, serta harganya relatif murah. Rumus kimia polyethylene $(-CH_2)_n$, dengan n sebagai derajat polimerisasi. Di pasaran, terdapat dua jenis plastik polyethylene, yaitu jenis HDPE (*High Density Polyethylene*) dan LDPE (*Low Density Polyethylene*). Polyethylene jenis HDPE banyak dijumpai sebagai bahan pengemas untuk botol plastik minuman, sedangkan LDPE digunakan sebagai bahan baku pembuatan kantong plastik.

Pirolisis merupakan proses peruraian suatu bahan pada suhu tinggi tanpa adanya udara atau dengan udara terbatas. Dengan suhu operasi yang berkisar Dalam penelitian ini, suhu operasi berkisar antara 400-600 °C dengan bahan baku berupa potongan plastik LDPE. Berbagai variable yang berpengaruh dalam proses pirolisis antara lain suhu, waktu, dan kadar air bahan (Agra,1985). Jumlah produk yang dihasilkan berbanding lurus dengan kenaikan suhu serta lama proses berlangsung. Sedangkan padatan atau arang yang tertinggal dalam retort akan semakin sedikit dengan adanya kenaikan suhu dan waktu proses.

Pada senyawa polimer yang berupa dengan berderajat polimerisasi tinggi, pirolisis merupakan reaksi dekomposisi pada suhu tinggi mengikuti mekanisme reaksi radikal bebas. Reaksi ini melalui tiga tahap yaitu tahap permulaan, tahap perambatan, dan tahap penghentian. Pada tahap permulaan akan terjadi pemutusan rantai ikatan yang lemah karena adanya kenaikan suhu. Radikal bebas yang terbentuk pada tahap perambatan akan terpecah lagi membentuk radikal bebas baru yang lebih kecil, dan senyawa stabil, dengan reaksi:



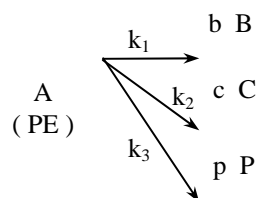
Untuk suhu tertentu ethylena telah berupa senyawa stabil, tetapi R* belum stabil sehingga akan terpecah lagi. Pada tahap penghentian, radikal-radikal bebas yang ada akan membentuk senyawa stabil, dengan reaksi:



Secara umum menunjukkan bahwa pirolisis plastik menghasilkan tiga macam, yaitu gas, cairan, dan padatan. Pirolisis bahan polimer berupa bahan padat akan menghasilkan gas, yang kemudian mengembun sebagian, serta padatan yang tidak bereaksi lagi dan tersisa di dalam *retort*. Untuk mempermudah dan menyederhanakan reaksi depolimerisasi yang sangat kompleks, maka

reaksi pirolisis yang terjadi didekati dengan model yang sederhana yaitu merupakan reaksi searah dan berorde satu (Agra, 1985; Susanna, 1996).

Dalam penelitian ini, kinetika reaksi pirolisis poliethylene dipelajari dengan metode pemilihan mekanisme reaksi yang disederhanakan. Reaksi pirolisis/ dekomposisi polyethylene dianggap reaksi pemotongan rantai polimer secara acak (random). Polyethylene padat terurai menjadi molekul yang lebih kecil, kemudian molekul yang kecil ini terurai lagi menjadi lebih kecil lagi. Dalam hal ini digunakan reaksi dengan model yang sederhana, untuk mengukur kecepatan reaksi pirolisis polyethylene. Persamaan reaksi pirolisis yang sederhana ini dituliskan sebagai berikut :



Model tersebut menganggap bahwa satu mol poliethylene akan menghasilkan b mol gas b, c mol cairan C, dan p mol padatan P. Model reaksi tersebut menganggap reaksi pirolisis poliethylene berlangsung searah dan kecepatan pembentukan gas B, cairan C, dan padatan P, tidak tergantung satu sama lain. Kecepatan reaksi pirolisis ini juga dianggap mengikuti reaksi orde satu terhadap poliethylene.

Persamaan kecepatan reaksi depolimerisasi ethylene (A) dapat dinyatakan sebagai berikut

$$\ln\left(\frac{n_A}{n_{A_0}}\right) = -(k_1 + k_2 + k_3)t \quad (1)$$

$$n_A = n_{A_0} \exp(-k_o t) \quad (2)$$

Pada pirolisis poliethylene di sini, pengamatan jumlah poliethylene setiap saat cukup sulit untuk dilakukan, karena reaksi yang berlangsung di dalam *retort* (tabung silinder yang tertutup yang tidak mungkin dibuka dan ditutup setiap saat). Di sini analisa hasil dilakukan dengan mengamati jumlah hasil cairan yang dapat ditampung dan mudah diukur volumenya atau ditimbang (diketahui beratnya). Disamping itu hasil gas juga dapat diamati setiap interval waktu tertentu, volume gas diketahui dengan mengukur volume cairan yang dipindahkan dari dalam botol penampung yang terlebih dahulu diisi cairan (air). Atas dasar tersebut, konstanta kecepatan reaksi pirolisis dievaluasi dari pengamatan berat total

hasil cairan C yang tertampung maupun total volume gas B yang dihasilkan setiap interval waktu tertentu. Hubungan antara jumlah gas B maupun cairan C yang terbentuk dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$\frac{n_B}{b.n_{Ao}} = \frac{k_1}{k_0} \{1 - \exp(-k_0 t)\} \quad (3)$$

$$\frac{n_C}{c.n_{Ao}} = \frac{k_2}{k_0} \{1 - \exp(-k_0 t)\} \quad (4)$$

Diasumsikan bahwa kecepatan pembentukan gas B yang disebabkan karena terputusnya ikatan cabang, kuantitasnya dapat diperhitungkan bersamaan dengan kecepatan pembentukan cairan C. Dalam hal ini reaksi depolimerisasi poliethylene yang menghasilkan gas B maupun cairan C ke duanya dianggap reaksi utama dan reaksi pembentukan padatan dianggap reaksi samping. Pemutusan rantai polimer diasumsikan secara random, dan hubungan berat molekul rata-rata hasil cair C maupun gas B hasil pirolisis dengan berat molekul polimer mula-mula adalah : $BM_A = b. BM_B = c. BM_C$. Dengan asumsi di atas, dapat dituliskan persamaan yang menghubungkan antara fraksi gas dan fraksi cairan hasil dengan jumlah mol LDPE mula-mula:

$$\frac{n_B}{b.n_{Ao}} + \frac{n_C}{c.n_{Ao}} = \left(\frac{m_B}{b.BM_B} + \frac{m_C}{c.BM_C} \right) / \frac{m_{Ao}}{BM_A} \quad (5)$$

$$\frac{n_B}{b.n_{Ao}} + \frac{n_C}{c.n_{Ao}} = x_B + x_C \quad (6)$$

Dengan menganggap $\frac{k_1}{k_0} = x_{Bmaks}$ dan

$$\frac{k_2}{k_0} = x_{Cmaks}, \text{ berdasarkan persamaan (3), (4),}$$

dan (6) diperoleh persamaan ::

$$x_B + x_C = (x_{Bmaks} + x_{Cmaks}) \{1 - \exp(-k_0 t)\} \quad (7)$$

Mengingat berat gas jauh lebih kecil dibanding padatan, harga x_B dapat diabaikan dibanding x_C dan total fraksi massa sama dengan satu, maka persamaan (7) menjadi :

$$x_C = (1 - x_{Pmaks}) \{1 - \exp(-k_0 t)\} \quad (8)$$

Dari hasil percobaan diperoleh data fraksi massa cairan (x_C) sebagai fungsi waktu (t), serta fraksi massa padatan (x_{Pmaks}), sehingga dapat dievaluasi harga konstanta

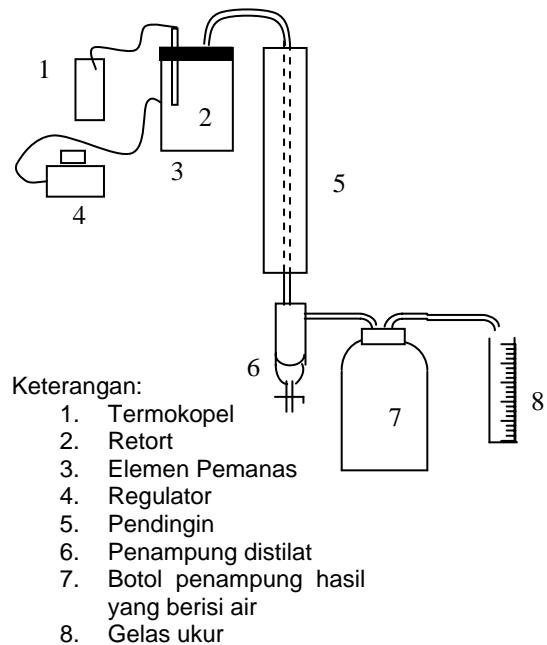
kecepatan reaksi keseluruhan (k_0). Setelah nilai k_0 diketahui, maka nilai x_{Cmaks} dan dapat x_{Pmaks} digunakan untuk mengevaluasi konstanta kecepatan reaksi k_1 , k_2 , dan k_3 . Secara umum harga konstanta kecepatan reaksi sebagai fungsi suhu dapat dinyatakan dalam persamaan Arrhenius, yaitu

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Harga A dan E dapat ditentukan dengan cara kuadrat terkecil (*least square*).

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan baku penelitian yang digunakan berupa plastik poliethylene, yaitu berupa lembaran kantong plastik tipis bening yang telah dipotong-potong kecil. Rangkaian alat-alat yang digunakan dalam penelitian pirolisis dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian

Plastik yang telah dipotong kecil-kecil ditimbang dengan berat tertentu dimasukkan ke dalam *retort* yang ditutup rapat. Suhu operasi divariasikan antara 400°- 600°C. Produk yang berupa cairan C tertampung dalam penampung destilat dan setiap interval waktu tertentu diambil untuk ditimbang. Sedangkan hasil padatan tertinggal pada *retort* dan tidak bisa diamati setiap saat. Hasil gas B tertampung dalam botol penampung gas yang berisi air, sedangkan jumlah air yang keluar dari botol penampung gas diukur volumenya dengan menggunakan gelas ukur. Pirolisis dihentikan jika hasil cairan C sudah tidak menetes lagi.

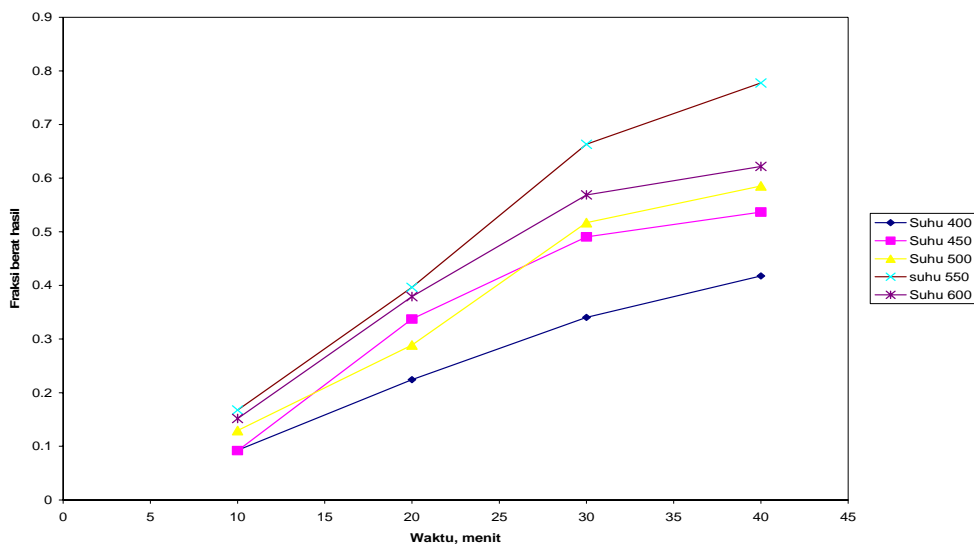
Setelah benar-benar dingin, *retort* dibuka dan padatan yang tertinggal ditimbang.

Analisis hasil yang dilakukan pada penelitian ini, yaitu penimbangan hasil cairan yang diperoleh pada setiap interval waktu tertentu dan pengukuran volume gas yang terbentuk, serta pengamatan suhu dan berat padatan (arang) yang tertinggal dalam *retort*. Dengan mengetahui berat bahan baku mula-mula dan total cairan pada setiap interval waktu tertentu, dapat diperoleh data fraksi berat cairan (x_c) sebagai fungsi waktu (t). Hasil penimbangan semua cairan yang diperoleh pada akhir pirolisis dapat digunakan untuk menentukan fraksi berat hasil cair maksimum (x_{cmaks}). Dengan menggunakan persamaan (8), harga konstanta kecepatan reakis (k_0) dapat ditentukan dengan cara membuat grafik $\ln(x_{cmaks}-x_c)$ terhadap waktu atau dengan metode *least square*. Selanjutnya harga k_2 dapat dihitung dan hubungan k_2 yang diperoleh terhadap suhu dinyatakan dalam persamaan Arrhenius.

Hasil dan Pembahasan Pengaruh Suhu Terhadap Hasil Pirolisis

1. Cairan hasil pirolisis

Pengaruh suhu terhadap fraksi berat cairan hasil pirolisis disajikan pada gambar 2. Pada proses pirolisis ini, hasil cairan yang diperoleh terlihat pada awal pirolisis keluar cukup banyak, selanjutnya berkurang sedikit demi sedikit dan akhirnya berhenti pada akhir pirolisis. Hasil cairan ditimbang pada setiap interval waktu tertentu (10 menit), dapat dinyatakan dalam fraksi berat (x_c) yaitu berat total hasil cairan dibagi berat total cairan bahan polimer (poliethylene). Dari gambar tersebut terlihat bahwa gambar kurva mengikuti persamaan ekponensial. Dengan memvariasikan suhu operasi menunjukkan makin tinggi suhu fraksi cairan hasil yang diperoleh pada setiap akhir proses semakin tinggi pula. Kondisi yang relatif baik diperoleh pada pirolisis yang dilakukan pada suhu 550°C.

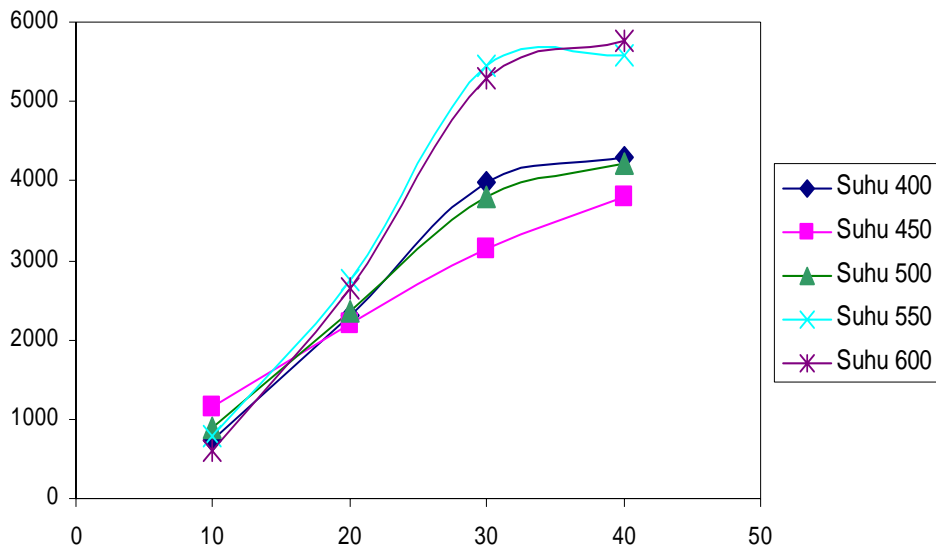


Gambar 2. Hubungan Waktu Pirolisis dengan Fraksi Berat Cairan C

2. Gas Hasil Pirolisis

Pada proses pirolisis disamping hasil cairan, dihasilkan pula gas yang tidak terembunkan, pengamatan hasil gas dilakukan terhadap jumlah total volume gas yang tertampung di dalam botol penampung gas. Hasil pengamatan jumlah gas hasil pirolisis

disajikan Gambar 3. Pada akhir proses setelah 40 menit terlihat hasil gas tidak keluar lagi. Bentuk kurva yang ditunjukkan pada Gambar 3 terlihat menyerupai kurva cairan hasil pirolisis. Terlihat semakin tinggi suhu total volume gas semakin tinggi.



Gambar.3. Hubungan Waktu Pirolisis dengan Volume Gas Hasil

3. Padatan Hasil Pirolisis

Pada akhir proses pirolisis diperoleh hasil padatan yang berupa arang yang tertinggal pada *retort*, hasil pengamatan berat arang disajikan pada tabel 1. Dari hasil penimbangan berat padatan setiap akhir proses pada berbagai suhu operasi, terlihat bahwa semakin tinggi suhu jumlah padatan semakin kecil. Hal ini menunjukkan bahwa untuk menekan jumlah padatan hasil, pirolisis sebaiknya dilakukan pada suhu 600°C.

Tabel 1. Berat padatan hasil pirolisis pada berbagai suhu

Suhu, °C	Fraksi berat padatan, x_p
400	0,0861
450	0,0659
500	0,0575
550	0.0325
600	0,0225

Evaluasi Kinetika Reaksi Pirolisis

Evaluasi konstanta kecepatan reaksi pirolisis dilakukan dengan menganggap mekanisme reaksi pirolisis didekati dengan model reaksi yang disederhanakan dan mengikuti reaksi order satu. Evaluasi konstanta kecepatan reaksi keseluruhan (k_o) didekati dengan data hasil cairan C yang diperoleh pada berbagai waktu, seta padatan yang tersisa berdasarkan persamaan yang diperoleh, seperti ditunjukkan pada persamaan (8) berikut:

$$x_c = (1 - x_{p maks}) \{1 - \exp(-k_o t)\}$$

dengan $x_{Cmaks} = \frac{k_2}{k_o}$ dan $x_{Pmaks} = \frac{k_3}{k_o}$. Harga

$$k_1 = k_o - k_2 - k_3$$

Jika $\beta = (1 - x_{Pmaks})$ maka persamaan (8) menjadi:

$$\ln(\beta - x_c) = \ln \beta - k_o t$$

Harga x_{Cmaks} didekati dengan fraksi berat hasil cairan yang diperoleh pada setiap akhir proses dan harga x_{Pmaks} didekati dengan fraksi berat padatan yang tertinggal di dalam *retort* pada setiap akhir proses. Berdasarkan persamaan (9), jika digambarkan $\ln(\beta - x_c)$ terhadap waktu (t) menunjukkan kurva berupa garis lurus dengan tangensial sebesar k_o . Selanjutnya harga k_o , k_2 , k_1 , dan k_3 disajikan dalam tabel 2 berikut.

Tabel 2. Hasil konstanta kecepatan reaksi pirolisis.

Suhu, °K	k_o l/ menit	k_2 l/ menit	k_1 l/ menit	k_3 l/ menit
673	0,0139	0,0058	0,0059	0,0012
723	0,0197	0,0106	0,0078	0,0013
773	0,0210	0,0123	0,0075	0,0012
823	0,0312	0,0242	0,0067	0,0003
873	0,0239	0,0149	0,0085	0,0005

Dengan mengasumsikan reaksi depolimerisasi yang menghasilkan cairan C

sebagai reaksi utama, sedang reaksi pembentukan gas maupun padatan sebagai reaksi samping (dapat diabaikan), diperoleh hasil nilai konstanta kecepatan reaksi seperti pada tabel 2. Disini terlihat bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi k_0 dan k_2 pada berbagai suhu mempunyai kecenderungan sama dan mengikuti persamaan Arrhenius. Seding nilai konstanta kecepatan reaksi pembentukan gas maupun padatan (k_1 dan k_3) pada berbagai variasi suhu mempunyai nilai yang lebih rendah dibanding nilai konstanta kecepatan reaksi pembentukan cairan (k_2) sebagai reaksi utama. Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi keseluruhan (k_0) maupun reaksi pembentukan hasil cairan (k_2) dengan suhu dapat dinyatakan dalam persamaan Arrhenius berikut.

$$k_0 = 0,2444 \cdot \exp(-3721,7/RT) \text{ menit}^{-1}$$

$$k_2 = 0,8992 \cdot \exp(-6547,0/RT) \text{ menit}^{-1}$$

Kesimpulan

Dari percobaan yang telah dilakukan dan hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa proses pirolisis plastik poliethylene secara batch akan menghasilkan produk yang optimum pada suhu sekitar 550°C serta berlangsung secara atmosferis. Produk pirolisis berupa gas maupun cairan sebagai hasil reaksi utama akan semakin banyak dengan naiknya suhu pirolisis, sedang sisa padatan yang tertinggal dalam *retort* akan semakin sedikit. Hubungan nilai konstanta kecepatan reaksi keseluruhan (k_0) maupun reaksi pembentukan hasil cairan (k_2) dengan suhu dapat dinyatakan dalam persamaan Arrhenius

$$k_0 = 0,2444 \cdot \exp(-3721,7/RT) \text{ menit}^{-1}$$

$$k_2 = 0,8992 \cdot \exp(-6547,0/RT) \text{ menit}^{-1}$$

Daftar Notasi

A	= poliethylene (sampel mula-mula)
B	= hasil gas yang tak terembunkan
C	= hasil cairan (cairan yang mudah menguap)
P	= hasil padatan
b, c, p	= koefisien reaksi
k_0	= konstanta kecepatan reaksi keseluruhan, 1/menit
k_2	= konstanta kecepatan reaksi pembentukan hasil cairan C, 1/menit
R	= tetapan gas ideal
T	= suhu, K
n_A	= jumlah mol poliethylene setiap saat
n_B	= jumlah mol hasil gas
n_C	= jumlah mol hasil cairan
t	= waktu reaksi

Daftar Pustaka

- Agra.I.B., 1985, "Pirolisis Sekam Padi secara Sinambung", Karya Penelitian, 1, Lembaga Penelitian Universitas Gadjah Mada, 135-145.
- Billmeyer, F.W., 1971, "Textbook of Polymer Science", Mc.Graw Hill, pp.361-366
- Fessenden, R.J., 1982, "Kimia Organik I", pp. 23 - 51
- Hardjono, 1987, "Diktat Teknologi Minyak Bumi", Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, pp. 32-51,
- Rieber.M., 1982, "International Plstic Flammability Hand Book", M Milan Publishing, New York, pp. 17 - 82,.
- Subagjo, 1985, "Bahan Bakar Minyak dari Stearin", Kumpulan Makalah, Yayasan Bina Pembangunan, Jakarta, pp. 114 - 127,
- Susanna, 1996, Pirolisis Plastik Polyvinil Klorida (PVC), Laporan Penelitian Laboratorium Polimer Tinggi, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM, Yogyakarta.
- Vasile, C., Brebu, 2002, "Solid Waste Treatment by Pyrolysis Methods", Journal of Environmental Protection and Ecology, No.1, 230-235.
- William, 1998, "Recycling Plastic Waste by Pirolisis", Journal of the Institute Energy, Vol 71, pp. 71
- www.cpcb.nic.in/139-144.pdf "Plastic Waste Managemen" by Parivesh Central Pollution Control Board.