

CO-PYROLYSIS CANGKANG KELAPA SAWIT DAN LIMBAH PLASTIK KEMASAN

CO-PYROLYSIS OF PALM OIL KERNEL SHELL AND PACKAGING PLASTIC

Sabar Pangihutan Simanungkalit^{1,*} dan Dieni Mansur¹

¹Pusat Penelitian Kimia, LIPI, Kawasan Puspiptek - Serpong, Indonesia

^{1,*}Pos-el: saba004@lipi.go.id

ARTICLE INFO

Article history

Received date

20 September 2018

Received in revised form date

18 July 2019

Accepted date

29 July 2019

Available online date

November 2020

Abstract

In the present study, the co-pyrolysis of biomass waste, i.e. palm kernel shells (PKS) and industrial packaging plastic waste, namely polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene (PE) were conducted. Prior to the pyrolysis, the raw materials were analyzed by thermogravimetric and elemental procedures. The pyrolysis was conducted in a fixed bed reactor which was heated from room temperature to 500 °C in an N₂ atmosphere with a heating rate of 10 °C/min. The raw materials were weighted and mixed together manually with variations of weight composition ratios between biomass and plastic, i.e. 100% biomass (100/0); 90% biomass and 10% plastic (90/10); 70% biomass and 30% plastic (70/30); 50% biomass and 50% plastic (50/50); and 100% plastic (0/100). Then, they were put under pressure to obtain a pellet. The synergistic effect of biomass and plastic was investigated to see the difference between the pyrolysis products yields in theory and experiment. The bio-oil products were characterized by several methods and showed the potential to be used as a fuel. The optimum condition was obtained from 50/50 weight composition ratio. It was gained 30% improvement of the higher heating value of bio-oil, and the percentage area of hydrocarbon was contained in bio-oil increased from 4.68% to 53.40%.

Keywords: Co-pyrolysis, Biomass, Plastic waste, Bio-oiln

©2020 Widyariset. All rights reserved

Kata kunci:

Co-pyrolysis
Biomassa
Limbah plastik
Bio-oil

Abstrak

Dalam penelitian ini dilakukan proses *co-pyrolysis* limbah biomassa, yakni cangkang kelapa sawit (CKS) dengan limbah industri plastik kemasan, jenis polietilen tereptalat (PET), dan polietilen (PE) untuk meningkatkan *yield* dan kualitas bio-oil sebagai sumber energi alternatif. Penelitian ini ditujukan untuk mengetahui pengaruh proporsi setiap jenis plastik dalam bahan baku terhadap bio-oil yang dihasilkan. Sebelum dipirolisis bahan baku tersebut dianalisis termogravimetri dan elemental. Proses pirolisis dilakukan dalam reaktor unggun tetap yang dipanaskan dari temperatur ruang hingga 500 °C dalam atmosfer N₂ dengan laju pemanasan 10 °C/menit. Bahan baku pirolisis ditimbang dan dicampur dalam variasi rasio komposisi berat antara biomassa dengan plastik, yaitu 100% biomassa (100/0); 90% biomassa dan 10% plastik (90/10); 70% biomassa dan 30% plastik (70/30); serta 50% biomassa dan 50% plastik (50/50) dan 100% plastik (0/100). Selanjutnya, bahan baku tersebut dibuat dalam bentuk pelet. Efek sinergis antara biomassa dan plastik diinvestigasi untuk melihat perbedaan *yield* produk pirolisis secara teori dan eksperimen. Produk bio-oil dikarakterisasi dengan beberapa metode dan menunjukkan potensi dapat digunakan sebagai bahan bakar. Hasil optimum didapatkan pada campuran CKS dan plastik PET dengan rasio komposisi 50/50. Dimana nilai kalor bio-oil meningkat hingga 30% dan persentase area senyawa hidrokarbon dalam bio-oil meningkat dari 4,68% menjadi 53,40%.

© 2020 Widyariset. All rights reserved

PENDAHULUAN

Perkembangan dunia industri, modernisasi, dan pertumbuhan penduduk menyebabkan kebutuhan energi semakin meningkat, sedangkan cadangan energi fosil semakin menipis. Salah satu artikel dalam jurnal *Energy Policy* memperkirakan bahwa persediaan energi fosil dunia akan habis pada tahun 2112 untuk batu bara dan tahun 2042 untuk minyak bumi (Shafiee and Topal 2009). Untuk mengatasinya, maka hingga saat ini terus dilakukan upaya untuk mencari sumber energi alternatif serta mengembangkan teknologi yang memiliki efisiensi tinggi dan ramah lingkungan. Sebagian besar penelitian energi terbarukan memanfaatkan biomassa sebagai bahan baku (Manzano-Agugliaro et al. 2013). Indonesia dengan ketersediaan biomassa yang sangat melimpah memiliki peluang besar menjadi produsen energi alternatif berbasis biomassa.

Beberapa proses termokimia seperti: gasifikasi, torefaksi, pirolisis, dan insinerasi dapat digunakan untuk mengonversi biomassa menjadi energi. Di antara proses konversi termal tersebut, pirolisis dianggap sebagai metode yang paling efisien dan menjanjikan karena rasio produk liquid dan bahan baku yang tinggi (Demirbaş 2002). Pirolisis dapat didefinisikan sebagai proses degradasi material padat (biomassa) dengan memanfaatkan energi panas dalam tekanan atmosfer tanpa adanya oksigen (O₂) untuk menghasilkan bio-oil (liquid), arang (solid), dan produk gas (Bridgwater, Meier, and Radlein 1999; Cardoso and Ataíde 2013). Salah satu biomassa di Indonesia yang berpotensi untuk dijadikan bahan baku produksi bio-oil adalah cangkang kelapa sawit (CKS), yang merupakan limbah dari industri kelapa sawit. Kandungan lignin yang tinggi, menjadikan CKS sebagai salah satu bahan baku yang terbaik dan menjadi pilihan bagi peneliti dalam

melakukan penelitian pirolisis biomassa (Huang et al. 2018).

Pirolisis CKS dalam reaktor unggun tetap didapatkan bio-oil maksimum 47,3% pada temperatur 500 °C (Abnisa et al. 2011). Sementara itu, dengan menggunakan reaktor unggun terfluidisasi dihasilkan bio-oil maksimum 48,7% pada temperatur 490 °C (Kim, Jung, and Kim 2010). Bio-oil dapat langsung digunakan, seperti pada *boiler*, tungku pembakaran dan turbin untuk menghasilkan energi listrik (Mohan, Pittman, and Steele 2006). Akan tetapi kandungan oksigen dari bio-oil yang cukup tinggi yakni berkisar antara 35–60% dari berat, membentuk senyawa beroksigen (misalnya: asam, alkohol, aldehida, ester, keton, fenol, oligomer lignin, dll.) (Bridgwater, Meier, and Radlein 1999; Guillain et al. 2009; Oasmaa and Czernik 1999). Hal ini menyebabkan bio-oil bersifat tidak stabil, korosif dan memiliki nilai kalor yang lebih rendah dibandingkan dengan bahan bakar fosil (Oasmaa and Czernik 1999). Oleh karena itu, bio-oil perlu diproses lebih lanjut (*upgrading*) untuk mendapatkan kualitas yang lebih baik.

Berdasarkan literatur sebelumnya, proses *upgrading* untuk menghilangkan kandungan oksigen dalam bio-oil dilakukan dengan berbagai macam metode, seperti: hidro-deoksigenasi (HDO), pirolisis berkatalis, perengkahan berkatalis, *steam reforming*, distilasi molekuler, superkritik fluida, esterifikasi, dan emulsifikasi (Bridgwater, Meier, and Radlein 1999; Joshi and Lawal 2012; Oasmaa and Czernik 1999). Akan tetapi saat ini hanya ada dua proses yang masih dikembangkan, yaitu: hidro-deoksigenasi (HDO) dan perengkahan berkatalis (Toba et al. 2011; Joshi and Lawal 2012). Perkembangan terbaru, *upgrading* bio-oil dilakukan dengan proses *co-pyrolysis* atau pirolisis campuran biomassa dengan bahan baku lain yang

memiliki kandungan bahan bakar yang lebih tinggi (Uzoejinwa et al. 2018).

Salah satu bahan baku yang berpotensi digunakan sebagai campuran biomassa dalam proses *co-pyrolysis* adalah plastik. Sebagian besar limbah plastik yang berasal dari aktivitas manusia sehari-hari adalah material polimer sintesis yang merupakan produk turunan dari industri petrokimia. Plastik tersebut kaya akan hidrogen (H₂) dengan jumlah oksigen (O₂) yang sangat sedikit (Miskolczi et al. 2004). Oleh karena itu plastik dapat difungsikan sebagai sumber hidrogen dalam proses degradasi termal biomassa (Dorado, Mullen, and Boateng 2015). Pemanfaatan limbah plastik sebagai bahan baku *co-pyrolysis* dapat mengurangi volume limbah plastik kemasan yang merupakan limbah plastik terbesar yang ada di tengah masyarakat (Das and Tiwari 2018).

Penelitian *co-pyrolysis* biomassa dengan limbah plastik telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Akan tetapi mekanisme *co-pyrolysis* biomassa dengan limbah plastik sangat kompleks, sehingga membutuhkan studi lebih lanjut (Guillain et al. 2009). Mayoritas dari studi tersebut memanfaatkan poliolefin, seperti polietilen (PE), polipropilen (PP), dan polistiren (PS) sebagai bahan baku dicampur dengan biomassa yang bervariasi (Sajdak 2017). Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan proses *co-pyrolysis* CKS dengan jenis plastik kemasan yang jarang digunakan dalam proses *co-pyrolysis*, yaitu polietilen tereptalat (PET). Produk yang diperoleh dibandingkan dengan produk *co-pyrolysis* CKS dengan plastik kemasan jenis PE. Berbeda dengan publikasi sebelumnya (Simanungkalit et al. 2018), investigasi terhadap efek sinergis dilakukan dalam penelitian ini. Proses pirolisis dilakukan dalam reaktor unggun tetap dengan bahan baku biomassa dan limbah plastik kemasan serta campurannya. Produk liquid (bio-oil)

dianalisis untuk membandingkan pengaruh proporsi setiap jenis plastik dalam bahan baku.

METODE

Persiapan dan Karakterisasi Bahan Baku

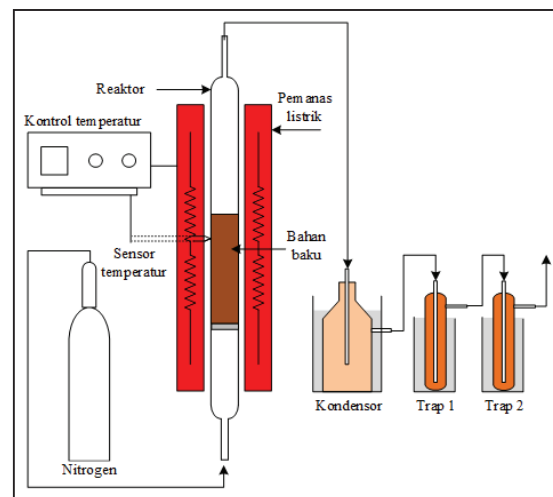
Bahan baku biomassa yang digunakan dalam penelitian ini adalah cangkang kelapa sawit (CKS) yang diperoleh dari PTPN-IV Pabatu - Medan (Sumatera Utara - Indonesia). Sedangkan untuk bahan baku plastik adalah limbah industri plastik kemasan dengan jenis polietilen (PE) dan polietilen tereptalat (PET) yang didapatkan dari PT. Amcor Flexible Indonesia (Jakarta - Indonesia). Sebelum digunakan, kedua bahan baku tersebut digiling terlebih dahulu sampai berdimensi panjang dan tinggi ≤ 1 mm, kemudian dilakukan analisis termogravimetri dan elemental.

Analisis elemental dilakukan dengan Leco-CHN 628 berdasarkan metode ASTM D 5373. Untuk mengetahui karakteristik termal kedua bahan baku, maka dilakukan analisis termogravimetri menggunakan LINSEIS STA *Platinum Series thermogravimetric analyzer*. Dalam analisis tersebut, sampel dengan ukuran berat 10–15 mg dipirolisa dalam atmosfer Nitrogen (N_2) dari temperatur ruang hingga mencapai 600 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit.

Sebelum dipirolisa dalam reaktor unggun tetap, kedua bahan tersebut dibuat pelet berdiameter 20 mm dengan tinggi 7 mm. Pelet tersebut dibuat dalam beberapa variasi rasio komposisi berat antara biomassa dengan plastik yaitu: 100% biomassa (100/0); 90% biomassa dan 10% plastik (90/10); 70% biomassa dan 30% plastik (70/30); serta 50% biomassa dan 50% plastik (50/50) dan 100% plastik (0/100).

Proses Pirolisis

Setelah analisis termogravimetri selesai dilakukan, maka dilanjutkan dengan proses pirolisis dalam reaktor unggun tetap yang berdiameter 33 mm dengan panjang 560 mm dan terbuat dari bahan besi tahan karat kelas 304. Reaktor dipanaskan menggunakan pemanas listrik eksternal yang dilengkapi dengan kontrol dan sensor temperatur (Gambar 1) (Simanungkalit et al. 2018). Sampel berbentuk pelet dengan kisaran berat 20 g dimasukkan ke dalam reaktor, kemudian dipanaskan dari temperatur ruang hingga 500 °C dalam atmosfer N_2 dengan laju pemanasan 10 °C/menit.



Gambar 1. Proses pirolisis reaktor unggun tetap

Perhitungan neraca massa dilakukan dalam beberapa tahapan (Simanungkalit et al. 2018). Produk liquid (bio-oil dan *pyroligneous acid*) dikumpulkan dalam kondensor dan trap yang didinginkan menggunakan campuran batu es dan etanol dengan temperatur ≤ 0 °C. Kondensor dan trap dibilas menggunakan diklorometan (DCM) untuk melarutkan bio-oil, sekaligus memisahkan *pyroligneous acid* (fasa air) yang terkandung dalam produk liquid proses pirolisis. Kemudian bio-oil dengan *pyroligneous acid* diseparasi menggunakan corong pisah. Bio-oil yang terlarut dalam

DCM kemudian dievaporasi menggunakan *rotary evaporator* untuk memisahkan DCM dari bio-oil. Sementara itu, produk solid (char) dari proses *co-pyrolysis* ditentukan berdasarkan selisih antara berat reaktor sebelum dan sesudah proses. Produk gas dihitung dengan neraca massa keseluruhan.

Efek Sinergis

Investigasi terhadap efek sinergis antara biomassa dan plastik dalam degradasi termal merupakan salah satu fenomena utama dalam proses *co-pyrolysis*. Untuk mengetahui efek sinergis tersebut, maka dalam penelitian ini dilakukan perbandingan antara *yield* produk eksperimen pirolisis dengan *yield* produk hasil perhitungan secara teoritis sebagai dampak penambahan plastik dalam bahan baku. *Yield* produk teoritis (y) dihitung berdasarkan proporsi massa setiap bahan baku dalam campuran dan diasumsikan tidak ada interaksi antara uap hasil pirolisis (pers.1) (Martínez et al. 2014). Dimana w_1 dan w_2 adalah proporsi biomassa dan plastik, sedangkan α_1 dan α_2 merupakan *yield* produk dari pirolisis biomassa dan plastik.

$$y = w_1 \cdot \alpha_1 + w_2 \cdot \alpha_2 \quad (1)$$

Karakterisasi Bio-oil

Bio-oil yang diperoleh dari proses *co-pyrolysis* kemudian dianalisis elemental menggunakan Leco-CHN 628 dengan standar ASTM D 5373. Karakterisasi dilanjutkan dengan *gas chromatography – mass spectrometry* (GC-MS) untuk mengetahui senyawa-senyawa yang terkandung di dalam bio-oil. Senyawa tersebut ditentukan dengan metode semi-kuantitatif dari persentase luas area puncak kromatografi (Kiliç et al. 2014). Analisis GC-MS dilakukan menggunakan kromatografi gas pabrikan Agilent Technology 6890N yang dilengkapi dengan detektor spektrometer

massa 5975B dengan kolom kapiler HP-5MS (30m x 0,25mm; d = 0,25 μ m). Sebagai *carrier gas* digunakan gas helium dengan laju alir yang konstan, yaitu 1 mL per-menit. Temperatur awal oven 40 °C, dipertahankan selama satu menit kemudian dipanaskan hingga 300 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Persiapan dan Karakterisasi Bahan Baku

Hasil analisis elemental dan perhitungan nilai kalor (MJ/kg) untuk setiap bahan baku ditunjukkan dalam Tabel 1. Nilai kalor (HHV) dihitung berdasarkan persamaan Dulong (pers.2) (Sun et al. 2010). Dari data tersebut dapat dilihat bahwa bahan baku biomassa cangkang kelapa sawit (CKS) memiliki persentase karbon dan nilai kalor yang paling rendah, sedangkan yang tertinggi adalah bahan baku plastik jenis polietilen (PE).

$$HHV = 0,3383C + 1,422(H - O/8) \quad (2)$$

Tabel 1. Analisis elemental bahan baku (wt%) menggunakan Leco-CHN 628 (ASTM D 5373)

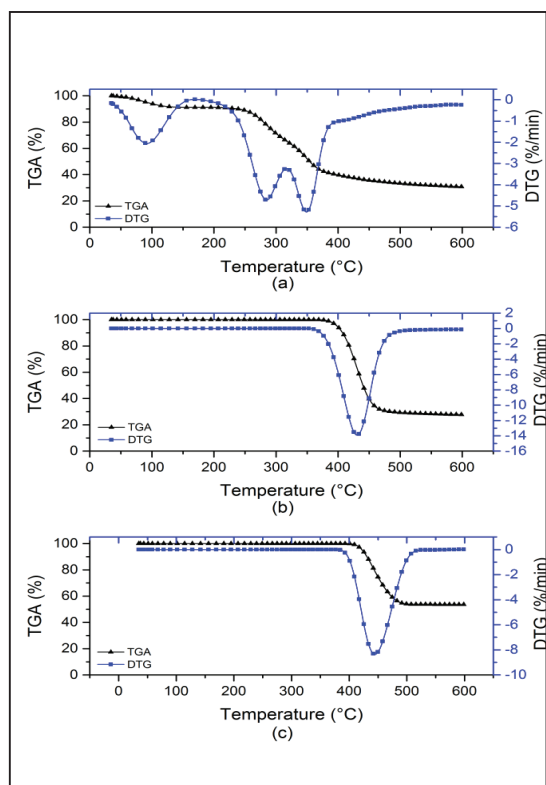
	CKS	PET*	PE*
C	45,72	56,81	68,63
H	5,53	4,51	7,86
N	0,51	0,35	0,32
O**	48,24	38,32	23,19
HHV (MJ/kg)	14,75	18,82	30,27

*Sumber : Simanungkalit et al. 2018

**O = 100 - C - H - N

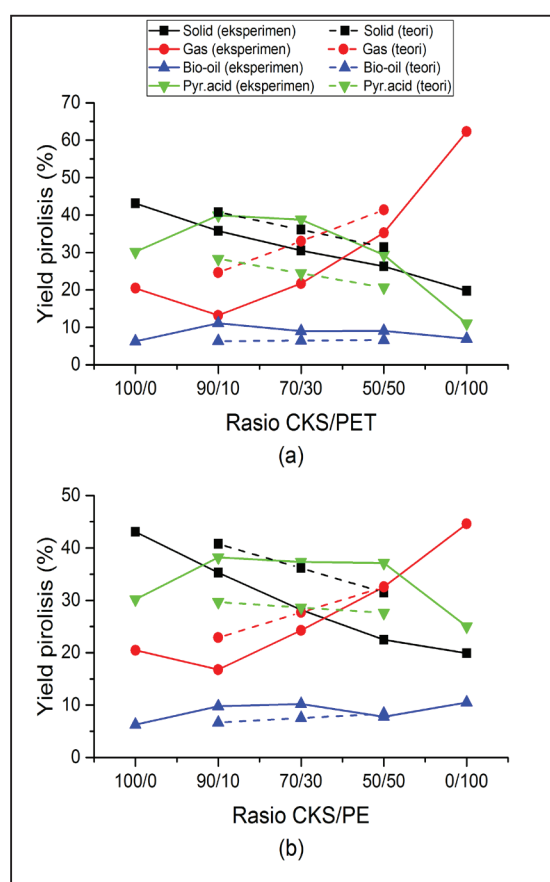
Karakteristik termal setiap bahan baku ditunjukkan dalam Gambar 2 melalui kurva *thermogravimetric analysis* (TGA) dan kurva *derivative thermogravimetric* (DTG). Pada temperatur <120 °C bahan baku CKS sudah mulai terdegradasi karena penguapan kadar air (Gambar 2.a).

Selanjutnya dalam rentang temperatur 150–225 °C terjadi proses depolimerisasi lambat. Reaksi dekomposisi termal yang berlangsung saat temperatur 225–375 °C menyebabkan massa sampel CKS berkurang secara drastis. Setelah mencapai 400 °C massa CKS berkurang perlahan dan cenderung tetap setelah mencapai 500 °C. Berdasarkan kenaikan temperatur, proses pirolisis biomassa lignoselulosa seperti CKS, dapat dibagi dalam empat tahap, yaitu: penguapan kadar air dan volatil ringan (<120 °C); degradasi hemiselulosa (220–315 °C); dekomposisi lignin dan selulosa (315–400 °C); dan degradasi lignin (>450 °C) (Sanchez-Silva et al. 2012).



Gambar 2. Analisis termogravimetri bahan baku. (a) CKS; (b) PET; dan (c) PE.

Sementara itu, degradasi termal bahan baku plastik mulai terjadi pada temperatur ≥ 380 °C untuk PET (Gambar 2.b) dan pada temperatur ≥ 400 °C untuk PE (Gambar 2.c) (Simanungkalit et al. 2018). Kemudian pengurangan massa kedua bahan baku plastik terjadi dengan drastis hingga mencapai temperatur 500 °C dan cenderung konstan setelah itu. Berdasarkan hasil analisis TGA di atas, maka ditentukan temperatur akhir untuk eksperimen *co-pyrolysis* dalam reaktor unggun tetap sebesar 500 °C.



Gambar 3. Yield pirolisis berdasarkan eksperimen dan perhitungan teoritik setiap bahan baku serta campurannya (a) CKS dan PET; (b) CKS dan PE

Proses Pirolisis

Produk *yield* dari proses pirolisis setiap bahan baku biomassa dan plastik serta campurannya dihitung berdasarkan persentase berat yang ditampilkan dalam Gambar 3. Pirolisis murni CKS menghasilkan produk solid (char) terbanyak, yaitu 43,10%, sedangkan untuk produk gas terbanyak (62,30%) diperoleh dari pirolisis plastik PET. Produk liquid dari pirolisis dipisahkan menjadi bio-oil dan *pyroligneous acid*. Untuk campuran CKS-PET, bio-oil terbanyak dihasilkan pada rasio 90/10 sebesar 11,12%, sedangkan persentase terbesar bio-oil hasil pirolisis campuran CKS-PE adalah 10,21% pada rasio 70/30. Sementara untuk *pyroligneous acid* terbesar diperoleh dari pirolisis CKS-PET (90/10) sebesar 39,95%.

Eksperimen pirolisis campuran biomassa dan plastik (*co-pyrolysis*) menunjukkan perubahan pada persentase produk. Secara keseluruhan, semakin besar persentase plastik dalam bahan baku, maka persentase produk solid (char) menurun, sedangkan persentase produk gas bertambah besar dan bio-oil berfluktuasi. Hal ini disebabkan oleh tingginya kandungan

bahan volatil dalam plastik (Abnisa, Mohd, and Wan 2014).

Efek Sinergis

Efek sinergi antara biomassa dan plastik dalam proses *co-pyrolysis* dapat diketahui dari selisih antara *yield* produk eksperimen pirolisis dengan *yield* produk hasil perhitungan secara teoritis (pers.1). Jika positif, maka dapat dikatakan bahwa proses *co-pyrolysis* memiliki kontribusi yang signifikan terhadap konversi termal bahan baku. Apabila negatif, maka bisa disimpulkan bahwa efek sinergi tidak terjadi (Suelves, La, and Moliner 2002). Untuk campuran CKS-PET dan campuran CKS-PE (Gb.3) efek sinergi positif terjadi pada *yield* liquid produk (bio-oil dan *pyroligneous acid*), sedangkan untuk *yield* produk solid dan gas didapatkan efek sinergi yang negatif. Kandungan *polyolefinic polymers* dalam bahan baku plastik menyebabkan peningkatan konversi termal yang mengarah kepada naiknya *yield* produk liquid dalam proses *co-pyrolysis* (Bozkurt, Tosun, and Canel 2017).

Tabel 2. Hasil analisis elemental bio-oil hasil *co-pyrolysis* menggunakan Leco-CHN 628 (ASTM D 5373)

	CKS	PET*	PE*	CKS/PET ratio			CKS/PE ratio		
				90/10	70/30	50/50	90/10	70/30	50/50
C (wt%)	64,73	81,61	74,21	65,03	69,31	72,37	64,94	65,37	69,66
H (wt%)	6,68	12,83	7,98	6,64	8,29	9,13	6,65	7,97	8,72
N (wt%)	0,90	0,07	0,14	0,54	0,42	0,36	0,53	0,31	0,26
O (wt%)**	27,69	5,49	17,66	27,80	21,98	18,15	27,88	26,35	21,36
HHV (MJ/kg)	26,47	44,87	33,32	26,50	31,32	34,23	26,47	28,76	32,17

*Sumber : Simanungkalit et al. 2018

**O = 100 – C – H – N

Tabel 3. Daftar senyawa yang terkandung dalam bio-oil berdasarkan analisis GC-MS (% area)

Compounds	Formula	CKS	PET*	PE*	Rasio berat CKS/PET			Rasio berat PKS/PE		
					90/10	70/30	50/50	90/10	70/30	50/50
Phenol derivatives										
Phenol	C ₆ H ₆ O	52,79			28,59	22,16	8,12	30,78	28,45	11,27
Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O							0,71		
Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	4,42			2,91	1,45		1,5	2,29	1,51
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	4,74			2,3				2,14	1,23
Phenol, 2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	5,43			4,11	2,27		1,98	2,77	1,86
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂				1,48			0,73		
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3,59			2,22				1,75	
2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂				1,68					
3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	C ₉ H ₁₂ O ₂	1,79			1,48					
Σ Total		72,76	0	0	44,77	25,88	8,12	35,7	37,4	15,87
Benzene derivatives										
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀		1,33	1,62						0,88
Σ Total		1,79	1,33	1,62	0	0	0	0	0	0,88
PAH and derivatives										
9H-fluorene	C ₁₃ H ₁₀		0,76							
9H-fluorene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂		0,28							
Σ Total		0	1,04	0	0	0	0	0	0	0
Ketones										
Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O		0,39							
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂							1,35	1,48	
Acetophenone	C ₈ H ₈ O								1,35	1,42
Σ Total		0	0,39	0	0	0	0	1,35	2,83	1,42
Alkanes										
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	4,68		5,56	2,66	8,98	6,04	4,94	1,49	10,19
Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆		3,51	0,99		2,1	1,74	1,41		1,71
Cyclotetracosane	C ₂₄ H ₄₈		4,04							
Tridecane	C ₁₃ H ₂₈									0,77
Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄		2,65	0,94		2,12	1,63			1,55
Octadecane	C ₁₈ H ₃₈		4,4	1		1,31	1,47			1,37
Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄				1,81	2,53			1,22	1,6
Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀					3,08				1,35
Tridecane	C ₁₃ H ₂₈		0,49							
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂			1,14						
Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀		5,16	3,41		1,02				0,84
Triacontane	C ₃₀ H ₆₂						5,55			
Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀		0,55				1,14			0,72
Cyclopropane	C ₃ H ₆						1			
Tritetracontane	C ₄₃ H ₈₈						5,49			
Dodecane	C ₁₂ H ₂₆									0,49

Compounds	Formula	CKS	PET*	PE*	Rasio berat CKS/PET			Rasio berat PKS/PE		
					90/10	70/30	50/50	90/10	70/30	50/50
Hexacosane	$C_{26}H_{54}$									2,6
Σ Total		4,68	20,8	13,04	4,47	21,14	24,06	6,35	2,71	23,19
Acids and esters										
Benzoic acid	$C_7H_6O_2$		18,73	54,74	27,69	4,82		24,02	18,46	26,43
Benzoic acid, methyl ester	$C_8H_8O_2$							2,74	5,35	5,68
1,4-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester	$C_{10}H_{10}O_4$	7,36	2,71		2,21	9,07	5,75		12,48	8,19
n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$		0,45							
Benzoic acid, 4-methyl-	$C_8H_8O_2$							2,84		
1,4-Benzenedicarboxylic acid, ethyl methyl ester	$C_{11}H_{12}O_4$							10,27	3,31	
4-Ethylbenzoic acid	$C_9H_{10}O_2$		0,76							
Benzoic acid, 4-acetyl-, methyl ester	$C_{10}H_{10}O_3$		0,24							
Trichloroacetic acid, pentadecyl ester	$C_{17}H_{31}Cl_3O_2$									0,77
Dichloroacetic acid, heptadecyl ester	$C_{19}H_{36}Cl_2O_2$									1,85
Pentadecafluorooctanoic acid, octa decyl ester	$C_{26}H_{37}F_{15}O_2$	3,32				9,36			0,83	1,9
Pentafluoropropionic acid, pentadecyl ester	$C_{18}H_{31}F_5O_2$							0,54		
Σ Total		10,68	22,89	54,74	29,9	23,25	5,75	40,41	40,43	44,82
Alkenes										
1,13-Tetradecadiene	$C_{14}H_{26}$		0,4							
1,19-Eicosadiene	$C_{20}H_{38}$		1,6							
1-Decene	$C_{10}H_{20}$		0,2							
1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$		2,14			1,02				2,44
1-Eicosene	$C_{20}H_{40}$							1,31		
1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$		1,56	1,24			1,7	0,56		
1-Hexacosene	$C_{26}H_{52}$		10,16	11,19		3,71	4,2	1,4		
1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$		5,08	4,48		2,5	8,05	0,56		0,91
1-Nonene	C_9H_{18}									
1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$		1,69	1,44		1,52	2,01			
1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$		1,22	0,95		1,88	1,53			2,31
1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$		1,13							1,33
1-Tricosene	$C_{23}H_{46}$		12,16				5,28			
1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$		1,67							0,86
1-Undecene	$C_{11}H_{22}$		0,57							
5-Eicosene	$C_{20}H_{40}$									
Cetene	$C_{16}H_{32}$		1,59	1,26			1,77			1,34
Nonadecene	$C_{19}H_{38}$						1,76			
Tetradecene	$C_{14}H_{28}$						3,04			
Σ Total		0	41,17	20,56	0	10,63	29,34	3,83	0	9,19

*Sumber: Simanungkalit et al. 2018

Karakterisasi Bio-oil

Tabel 2 menunjukkan hasil analisis elemental bio-oil hasil pirolisis bahan baku biomassa (CKS), plastik (PET dan PE) serta campuran biomassa dengan plastik dalam variasi rasio komposisi berat. Secara umum, penambahan plastik ke dalam biomassa sebagai bahan baku pirolisis meningkatkan persentase elemen karbon (C) dan hidrogen (H) dari bio-oil serta menurunkan persentase Oksigen (O) (Abnisa et al. 2013). Hal ini menyebabkan nilai kalor bio-oil hasil pirolisis campuran biomassa dan plastik lebih tinggi daripada bio-oil dari pirolisis biomassa. Untuk campuran CKS dengan kedua jenis plastik, peningkatan nilai kalor bio-oil terbesar didapat pada rasio berat 50/50. Dimana nilai kalor campuran CKS-PET dan CKS-PE masing-masing meningkat s.d. 30 dan 22%. Hasil serupa juga didapatkan dalam penelitian sebelumnya yang memanfaatkan plastik PET dan PE sebagai bahan baku. Proses *co-pyrolysis* jerami dengan PET dapat meningkatkan nilai kalor bio-oil s.d. 60% (Izzatie et al. 2017), sementara itu nilai kalor bio-oil hasil *co-pyrolysis* kulit kentang dengan dengan plastik jenis PE naik dari 32 MJ/kg menjadi 45,61 MJ/kg (Rutkowski and Kubacki 2006).

Tujuan dari analisis GC-MS adalah untuk mengetahui pengaruh persentase komposisi plastik dalam bahan baku pirolisis terhadap perubahan senyawa yang terkandung dalam bio-oil. Tabel 3 merupakan data analisis GC-MS (% area) dari bio-oil hasil pirolisis bahan baku biomassa CKS, plastik PET dan PET, serta campurannya dalam variasi rasio komposisi berat. Senyawa yang teridentifikasi dalam bio-oil diklasifikasikan dalam: senyawa *phenols*, *benzenes*, *PAH*, *ketones*, *alkanes*, *acids – esters*, dan *alkenes* (Rutkowski and Kubacki 2006). Senyawa utama dalam bio-oil hasil pirolisis CKS adalah senyawa teroksigenasi yakni *phenols* (72.76%),

yang berasal dari perengkahan lignin yang merupakan komponen utama dari CKS (Asadieraghi, Mohd, and Wan 2015). Sementara itu, bio-oil hasil pirolisis plastik didominasi oleh senyawa hidrokarbon *Alkenes* (41,17%) untuk PET dan *Acids-esters* (54,74%) untuk PE.

Selanjutnya dari data yang ada di Tabel 3, semakin besar proporsi plastik dalam bahan baku pirolisis, maka senyawa *phenols* dalam bio-oil akan menurun sedangkan senyawa hidrokarbon seperti *Alkanes* dan *Alkenes* meningkat. Senyawa hidrokarbon tersebut berkisar antara C₃ sampai C₄₃, sehingga bio-oil tersebut berpotensi digunakan sebagai bahan bakar (Lu et al. 2012) CCl₄, CS₂, benzene and CH₂Cl₂. In total, 167 organic species were identified with GC/MS in the extracts and classified into alkanes, alcohols, hydroxybenzenes, alkoxybenzenes, dioxolanes, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, nitrogen-containing organic compounds and other species. The benzene ring-containing species (BRCCs). Bio-oil dengan kandungan senyawa hidrokarbon terbanyak didapat pada campuran rasio berat 50% biomassa dan 50% plastik. Senyawa hidrokarbon dalam bio-oil naik dari 4,68–53,4% untuk campuran CKS-PET dan hingga 32,38% untuk campuran CKS-PE. Dalam hal ini plastik berfungsi sebagai donor hidrokarbon dalam proses pirolisis campuran biomassa dan plastik (*co-pyrolysis*) (Chattopadhyay et al. 2016). Hasil yang sama didapatkan dalam *co-pyrolysis* CKS dengan plastik polistiren, dimana persentase area senyawa hidrokarbon dalam bio-oil naik hingga mencapai 39,59% (Abnisa et al. 2013).

KESIMPULAN

Proses *co-pyrolysis* campuran biomassa (cangkang kelapa sawit) dengan limbah plastik (polietilen dan polietilen tereftalat)

dapat menghasilkan bio-oil dengan kualitas yang lebih baik dibandingkan dengan bio-oil hasil pirolisis biomassa, dan berpotensi diaplikasikan sebagai bahan bakar. Nilai kalor dan kandungan senyawa hidrokarbon dalam bio-oil meningkat seiring bertambahnya proporsi plastik dalam bahan baku pirolisis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Gabriel Kristian dan Ibnu Adulah yang telah membantu penulis dalam melakukan eksperimen, serta kepada Yayang Ade Suprana untuk suplai bahan baku plastik limbah industri.

DAFTAR ACUAN

- Abnisa, Faisal, W. M.A.W. Daud, W. N.W. Husin, and J. N. Sahu. 2011. "Utilization Possibilities of Palm Shell as a Source of Biomass Energy in Malaysia by Producing Bio-Oil in Pyrolysis Process." *Biomass and Bioenergy* 35 (5): 1863–72. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.033>.
- Abnisa, Faisal, Wan Mohd, and Ashri Wan. 2014. "A Review on Co-Pyrolysis of Biomass: An Optional Technique to Obtain a High-Grade Pyrolysis Oil." *Energy Conversion and Management* 87: 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>.
- Abnisa, Faisal, W. M.A. Wan Daud, Sajahta Ramalingam, Muhamad Naquiuddin Bin M. Azemi, and J. N. Sahu. 2013. "Co-Pyrolysis of Palm Shell and Polystyrene Waste Mixtures to Synthesis Liquid Fuel." *Fuel* 108: 311–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.013>.
- Asadieraghi, Masoud, Wan Mohd, and Ashri Wan. 2015. "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis In-Depth Investigation on Thermochemical Characteristics of Palm Oil Biomasses as Potential Bio-fuel Sources." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115: 379–91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.017>.
- Bozkurt, Pinar Acar, Onur Tosun, and Muammer Canel. 2017. "The Synergistic Effect of Co-Pyrolysis of Oil Shale and Low Density Polyethylene Mixtures and Characterization of Pyrolysis Liquid." *Journal of the Energy Institute* 90 (3): 355–62. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.04.007>.
- Bridgwater, Anthony V., D. Meier, and D. Radlein. 1999. "An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass." *Organic Geochemistry* 30 (12): 1479–93. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
- Cardoso, C. R., and C. H. Ataíde. 2013. "Analytical Pyrolysis of Tobacco Residue: Effect of Temperature and Inorganic Additives." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99: 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.029>.
- Chattopadhyay, Jayeeta, T. S. Pathak, R. Srivastava, and A. C. Singh. 2016. "Catalytic Co-Pyrolysis of Paper Biomass and Plastic Mixtures (HDPE (High Density Polyethylene), PP (Polypropylene) and PET (Polyethylene Terephthalate)) and Product Analysis." *Energy* 103: 513–21. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.015>.
- Das, Pallab, and Pankaj Tiwari. 2018. "Valorization of Packaging Plastic Waste by Slow Pyrolysis." *Resources, Conservation and Recycling* 128 (September 2017): 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.025>.
- Demirbaş, Ayhan. 2002. "Analysis of Liquid Products from Biomass via Flash Pyrolysis." *Energy Sources* 24 (4): 337–45. <https://doi.org/10.1080/00908310252888718>.
- Dorado, Christina, Charles A. Mullen, and Akwasi A. Boateng. 2015. "Origin of Carbon in Aromatic and Olefin Products Derived from HZSM-5 Catalyzed Co-Pyrolysis of Cellulose and Plastics via Isotopic Labeling." *Applied Catalysis B: Environmental* 162: 338–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.006>.

- Guillain, Mauviel, Kies Fairouz, Sans Rene Mar, Ferrer Monique, and Lédé Jacques. 2009. "Attrition-Free Pyrolysis to Produce Bio-Oil and Char." *Bioresource Technology* 100 (23): 6069–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.085>.
- Huang, Yanqin, Huacai Liu, Hongyou Yuan, Hao Zhan, Xiuzheng Zhuang, Song Yuan, Xiuli Yin, and Chuangzhi Wu. 2018. "Relevance between Chemical Structure and Pyrolysis Behavior of Palm Kernel Shell Lignin." *Science of the Total Environment* 633: 785–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.238>.
- Joshi, Narendra, and Adeniyi Lawal. 2012. "Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil in a Microreactor." *Chemical Engineering Science* 74: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.052>.
- Kiliç, Murat, Ayşe Eren Pütün, Başak Burcu Uzun, and Ersan Pütün. 2014. "Converting of Oil Shale and Biomass into Liquid Hydrocarbons via Pyrolysis." *Energy Conversion and Management* 78: 461–67. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.11.002>.
- Kim, Seon-jin, Su-hwa Jung, and Joo-sik Kim. 2010. "Bioresource Technology Fast Pyrolysis of Palm Kernel Shells : Influence of Operation Parameters on the Bio-Oil Yield and the Yield of Phenol and Phenolic Compounds." *Bioresource Technology* 101 (23): 9294–9300. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.110>.
- Lu, Yao, Xian Yong Wei, Jing Pei Cao, Peng Li, Fang Jing Liu, Yun Peng Zhao, Xing Fan, et al. 2012. "Characterization of a Bio-Oil from Pyrolysis of Rice Husk by Detailed Compositional Analysis and Structural Investigation of Lignin." *Bioresource Technology* 116: 114–19. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.006>.
- Manzano-Agugliaro, F., A. Alcayde, F. G. Montoya, A. Zapata-Sierra, and C. Gil. 2013. "Scientific Production of Renewable Energies Worldwide: An Overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18: 134–43. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.020>.
- Martínez, Juan D., Alberto Veses, Ana M. Mas-tral, Ramón Murillo, Maria V. Navarro, Neus Puy, Anna Artigues, Jordi Bartrolí, and Tomás García. 2014. "Co-Pyrolysis of Biomass with Waste Tyres: Upgrading of Liquid Bio-Fuel." *Fuel Processing Technology* 119: 263–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.015>.
- Miskolczi, N., L. Bartha, G. Deák, and B. Jóver. 2004. "Thermal Degradation of Municipal Plastic Waste for Production of Fuel-like Hydrocarbons." *Polymer Degradation and Stability* 86 (2): 357–66. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.025>.
- Mohan, Dinesh, Charles U. Pittman, and Philip H. Steele. 2006. "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review." *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- Oasmaa, Anja, and Stefan Czernik. 1999. "Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils s State of the Art for the End Users," 914–21.
- Rutkowski, Piotr, and Andrzej Kubacki. 2006. "Influence of Polystyrene Addition to Cellulose on Chemical Structure and Properties of Bio-Oil Obtained during Pyrolysis" 47: 716–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.017>.
- Sajdak, Marcin. 2017. "Impact of Plastic Blends on the Product Yield from Co-Pyrolysis of Lignin-Rich Materials." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124: 415–25. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.002>.
- Sanchez-Silva, L., D. López-González, J. Villaseñor, P. Sánchez, and J. L. Valverde. 2012. "Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis of Lignocellulosic and Marine Biomass Pyrolysis." *Bioresource Technology* 109: 163–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.001>.
- Series, Conference. 2017. "Co-Pyrolysis of Rice Straw and Polyethylene Terephthalate (PET) Using a Fixed Bed Drop Type Pyrolyzer Co-Pyrolysis of Rice Straw and Polyethylene Terephthalate (PET) Using a Fixed Bed Drop Type Pyrolyzer," 0–7.

- Shafiee, Shahriar, and Erkan Topal. 2009. "When Will Fossil Fuel Reserves Be Diminished?" *Energy Policy* 37 (1): 181–89. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>.
- Simanungkalit, Sabar Pangihutan, Dieni Mansur, and Muhammad Arifuddin Fitriady. 2018. "Effect of Plastic Blends on Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch." *AIP Conference Proceedings* 2024 (November). <https://doi.org/10.1063/1.5064289>.
- Suelves, I, M J La, and R Moliner. 2002. "Synergetic Effects in the Co-Pyrolysis of Samca Coal and a Model Aliphatic Compound Studied by Analytical Pyrolysis" 65: 197–206.
- Sun, Peiqin, Mingxing Heng, Shaohui Sun, and Junwu Chen. 2010. "Direct Liquefaction of Paulownia in Hot Compressed Water: Influence of Catalysts." *Energy* 35 (12): 5421–29. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.07.005>.
- Toba, Makoto, Yohko Abe, Hidetoshi Kuramochi, Masahiro Osako, T. Mochizuki, and Yuji Yoshimura. 2011. "Hydrodeoxygenation of Waste Vegetable Oil over Sulfide Catalysts." *Catalysis Today* 164 (1): 533–37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>.
- Uzoejinwa, Benjamin Bernard, Xiuhua He, Shuang Wang, Abd El-Fatah Abomohra, Yamin Hu, and Qian Wang. 2018. "Co-Pyrolysis of Biomass and Waste Plastics as a Thermochemical Conversion Technology for High-Grade Biofuel Production: Recent Progress and Future Directions Elsewhere Worldwide." *Energy Conversion and Management* 163 (January): 468–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>.