Pirolisis Kulit Biji Jambu Mete dengan Katalis Ag/Zeolit

Rimby Puji Astuti^a, Linda Suyati^{a*}, Rahmad Nuryanto^a

^a Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: linda_suyati@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: pyrolysis, cashew nut shell, Ag/Zeolit</p>	<p>Cashew nut, <i>Anacardium occidentale</i> L. is one of the plantation commodities that have high economic value. One part of cashew plant that has not been widely known is a cashew nut shell which contains 50% phenolic compounds consisting of 90% anacardic acid and 10% of cardol and cardanol. This research aims were to synthesize and characterize Ag/zeolites catalysts, to determine the effect of temperature on liquid products of pyrolysis of cashew nut shell liquid and to compare the results of the pyrolysis products with zeolite catalysts and Ag/zeolites. The research had be done in some steps, these are preparing Ag/zeolite catalyst and pyrolysis with Ag/zeolite catalyst and natural zeolite activated. Pyrolysis was carried out with Ag/zeolite catalyst at temperatures of 200°, 250°, 300°, 350 and 400 C. Characterization of the catalyst used Surface Area Analyzer, AAS, acidity test and GC-MS pyrolysis for liquid products. The result obtained was Ag/zeolite catalyst with specific surface area decreased by 70.28%, total pore volume of 70.19%, acidity value of the Ag/zeolites catalyst has increased by 50%, containing 0.6326% Ag metal. The result of GC-MS analysis of liquid products of pyrolysis at temperatures of 400 ° C with Ag/zeolite catalyst was obtained compound of 3-octylphenol with an abundance of 72.28%, while with activated natural zeolite compounds 3-(pentadec-8-enyl) phenol with an abundance of 77.04%..</p>
<p>Kata kunci: pirolisis, kulit biji jambu mete, Ag/Zeolit</p>	<p>Abstrak</p> <p>Tanaman jambu mete, <i>Anacardium occidentale</i> L. merupakan salah satu komoditi perkebunan yang memiliki nilai ekonomi cukup tinggi. Satu bagian dari tanaman jambu mete yang belum banyak dikenal masyarakat adalah kulit bijinya. Kulit biji (shell) mengandung 50% minyak yang terdiri dari senyawa fenolat berupa 90% asam anakardat dan 10% berupa kardol dan kardanol. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi katalis Ag/zeolit, mengetahui pengaruh temperatur terhadap produk cair pirolisis kulit biji jambu mete dan membandingkan produk cair hasil pirolisis dengan katalis zeolit dan Ag/zeolit. Penelitian dilakukan melalui beberapa tahap yaitu pembuatan katalis Ag/Zeolit dan pirolisis kulit biji jambu mete dengan katalis Ag/Zeolit dan zeolit alam teraktivasi pada temperatur 200°, 250°, 300°, 350° dan 400°C. Karakterisasi katalis menggunakan Surface Area Analyzer, AAS, uji keasaman dan GC-MS untuk produk cair pirolisis. Hasil penelitian diperoleh katalis Ag/zeolit yang mengalami penurunan luas permukaan spesifik sebesar 70,28%, volume total pori sebesar 70,19%. Nilai keasaman katalis Ag/zeolit mengalami kenaikan sebesar 50%, dan mengandung logam Ag sebesar 0,6326%. Hasil analisis GC-MS produk cair pirolisis pada temperatur 400°C dengan katalis Ag/zeolit diperoleh senyawa 3-octylphenol dengan kelimpahan sebesar 72,28%, dengan katalis zeolit alam teraktivasi dihasilkan senyawa 3-(pentadec-8-enyl)phenol dengan kelimpahan sebesar 77,04%.</p>

1. Pendahuluan

Biomassa merupakan material hidrokarbon yang sebagian besar terdiri atas unsur karbon, hidrogen,

oksigen, dan beberapa komponen lain dalam jumlah kecil yang berasal dari limbah organik, limbah pertanian maupun kotoran hewan. Kulit Biji Jambu mete atau

Cashew Nut Shell merupakan salah satu bagian dari biomassa yang terdapat di negara-negara tropis di Amerika latin, Afrika, dan Asia [1]. Tanaman jambu mete, *Anacardium occidentale* L. merupakan salah satu komoditi perkebunan yang memiliki nilai ekonomi cukup tinggi, namun pemanfaatan jambu mete selama ini terbatas hanya pada biji metenya saja, terutama pemanfaatannya sebagai makanan ringan dan untuk bahan pengisi kue. Bagian dari tanaman jambu mete yang belum banyak dikenal masyarakat luas adalah potensi kulit bijinya. Biji jambu mete terdiri dari 70% kulit biji dan 30% daging biji [2]. Kulit biji (*shell*) diduga mengandung minyak sekitar 50% yang terdiri dari senyawa fenolat berupa 90% asam anakardat dan 10% berupa kardol dan kardanol [3].

Asam anakardat, kardol, dan kardanol merupakan senyawa fenolat dengan rantai samping panjang. Senyawa ini dapat dipecah menjadi senyawa dengan rantai lebih pendek melalui proses degradasi termal tanpa kehadiran oksigen yang disebut dengan pirolisis [4]. Penggunaan teknologi pirolisis untuk menghasilkan sumber energi hidrokarbon alternatif telah dikembangkan saat ini. Pirolisis biomassa beserta limbahnya telah dilakukan untuk memproduksi gas bahan bakar alternatif, bahan-bahan kimia serta karbon aktif [5]. Tsamba dkk. [1] melaporkan bahwa pirolisis kulit biji jambu mete menghasilkan produk cair dengan kandungan rantai hidrokarbon banyak dan produk padat yang sedikit. Pirolisis serbuk kayu jati menghasilkan senyawa dengan kandungan terbanyak berupa asam asetat dan fenol.

Zeolit dapat digunakan sebagai katalis yang baik, karena memiliki struktur kristal berpori dan mempunyai luas permukaan yang besar serta tingkat keasaman yang tinggi [6]. Zeolit memiliki ukuran pori tertentu yang selektif pada proses katalitik [4]. Pemakaian zeolit sebagai katalis telah banyak digunakan, diantaranya digunakan sebagai katalis untuk kraking triglisierol. Aktivitas zeolit sebagai katalis dapat ditingkatkan dengan modifikasi zeolit menjadi katalis sistem logam/zeolit. Adanya logam aktif pada zeolit akan memperbesar luas permukaan dan meningkatkan keasaman katalis. Untuk meningkatkan aktivitas zeolit sebagai katalis, dilakukan dispersi logam aktif Ag pada permukaan zeolit, sehingga dapat membantu proses pirolisis kulit biji jambu mete. Kumar dkk. [7] telah melakukan modifikasi katalis Ag/alumina dengan cara mengimpregnasi larutan logam prekursor AgNO_3 ke dalam katalis alumina. Katalis Ag/alumina sebagai katalis untuk reduksi senyawa NO_x menjadi N_2 yang dihasilkan dari kendaraan bertenaga diesel. Penelitian ini digunakan katalis Ag/Zeolit yang dibuat dengan mengimpregnasi larutan logam prekursor AgNO_3 ke dalam katalis zeolit dengan harapan dapat menghasilkan produk cair lebih banyak dengan senyawa yang mempunyai rantai samping lebih pendek pada pirolisis kulit biji jambu mete.

2. Metodologi

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor pirolisis, alat gelas, neraca analitik ALS 220-4N, furnace, desikator, GC-MS-QP2010S Shimadzu, Surface Area Analyzer NOVA 1000, AAS. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah kulit biji jambu mete, akuades, Asam Flourida 1%, Asam klorida 6 N, Ammonium klorida 0,1 N, larutan perak nitrat (AgNO_3), zeolit alam Bayat, Klaten, gas H_2 , gas N_2 , gas O_2 , campuran es dan garam.

Prosedur Penelitian

Kulit biji jambu mete disortir dan dikeringkan dengan cara diletakkan di tempat terbuka dengan sirkulasi udara yang baik dan tidak terkena sinar matahari secara langsung.

Preparasi katalis Ag/zeolit dilakukan dengan metode impregnasi. Tahapan-tahapan dalam metode impregnasi sebagai berikut: AgNO_3 sebanyak 1,56 gram dilarutkan dalam akuades yang digunakan sebagai larutan prekursor logam katalis, ditambahkan pada penyangga zeolit sintetik sebanyak 25 gram,. Pengadukan pada suhu kamar sehingga diperoleh larutan yang homogen Pengeringan pada suhu 120°C selama 12 jam. Kalsinasi pada suhu 600°C selama 5 jam. Oksidasi pada 300°C selama 3 jam Reduksi pada 300°C selama 3 jam. Karakterisasi katalis Ag/zeolit dilakukan dengan Surface Area Analyzer (SAA), Spektroskopi Serapan Atom (AAS), dan uji keasaman katalis.

Seratus lima puluh gram kulit biji jambu mete ditambahkan 1,5 gram katalis Ag/zeolit, lalu di aliri gas nitrogen (N_2), kemudian dipanaskan pada suhu 200, 250, 300, 350, dan 400°C . Gas hasil porolisis dialirkan ke pendingin campuran es-garam. Produk cair dianalisis dengan GC-MS. Hal yang sama juga dilakukan dengan katalis zeolit alam teraktivasi.

3. Hasil dan Pembahasan

Pembuatan dan karakterisasi katalis Ag/zeolit

Pembuatan katalis Ag/zeolit dilakukan dengan pendistribusian logam Ag dari larutan garam AgNO_3 , selanjutnya dikalsinasi, oksidasi, dan reduksi, serta dilakukan karakterisasi katalis yang meliputi luas permukaan, volume total dan rerata jari pori menggunakan *surface area analyzer* dan kandungan perak menggunakan AAS, serta analisis keasaman katalis

Uji keasaman bertujuan untuk menentukan tingkat keasaman katalis. Peningkatan keasaman katalis diharapkan dapat memberikan media yang lebih baik untuk reaksi katalitiknya. Hasil uji keasaman katalis ditunjukkan pada tabel dibawah ini:

Tabel 1: Uji keasaman

Katalis	Keasaman (mmol.g^{-1})
Zeolit	0,329
Ag/Zeolit	0,658

Tabel di atas menunjukkan bahwa terjadi peningkatan keasaman zeolit sebesar 50% setelah dilakukan impregnasi logam Ag. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat pengaruh logam Ag yang telah diimpregnasikan ke dalam zeolit, dimana logam Ag mempunyai orbital d kosong yang memungkinkan masuknya pasangan elektron dari molekul amonia. Adanya kenaikan keasaman menunjukkan adanya peningkatan situs aktif pada zeolit. Dengan peningkatan situs asam, maka jumlah situs aktif juga bertambah.

Berdasarkan hasil analisis AAS dapat diketahui bahwa katalis Ag/zeolit yang dibuat mengandung logam Ag sebesar 0,6326%. Jumlah logam Ag yang terimpregnasi lebih kecil dibandingkan jumlah awal logam Ag yang diimpregnasikan. Hal ini disebabkan karena pada proses pengadukan yang belum sempurna pada saat proses impregnasi, sehingga masih banyak logam yang menempel pada cawan. Menurut Qua dkk. [8] proses oksidasi pada temperatur rendah juga berpengaruh pada kandungan logam Ag yang terimpregnasi.

Hasil analisis luas permukaan spesifik, volume total pori, dan jejari rata pori zeolit teraktivasi dan Ag/zeolit menggunakan Surface Analyzer NOVA 1000 dapat dilihat pada tabel di bawah ini:

Tabel 2: Hasil analisis zeolit dan Ag/zeolit menggunakan Surface Area Analyzer

Katalis	Luas Permukaan spesifik ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume total pori ($10^{-3} \text{ cc}\cdot\text{g}^{-1}$)	Jejari rata pori ($\text{\AA}$)
Zeolit	61,3420	41,1080	13,4030
Ag/zeolit	18,2305	12,2530	13,4420

Tabel 2 menunjukkan bahwa setelah proses impregnasi terjadi penurunan luas permukaan spesifik sebesar 70,28%, volume total pori sebesar 70,19%, dan kenaikan jejari rata pori sebesar 3,9%. Hal ini terjadi dimungkinkan karena logam Ag yang menumpuk pada saluran pori zeolit karena jari-jari ion logam lebih kecil daripada jari-jari pori zeolit, sehingga dimungkinkan proses pendispersian logam tidak merata yang menyebabkan terjadinya penggumpalan dan menutupi pori zeolit.

Penelitian yang dilakukan oleh Jeong dan Kang [9] menggunakan logam Ni juga menunjukkan hal yang sama, setelah impregnasi logam Ni terjadi penurunan luas permukaan spesifik. Penggumpalan ini terjadi karena terdapat persaingan antara partikel logam Ag agar dapat berdifusi ke dalam pori zeolit. Hal ini dapat menghalangi mulut pori, sehingga menyebabkan makin sedikit logam Ag yang dapat lolos dan berdifusi ke dalam pori zeolit. yang satu dengan yang lain.

Pirolisis Kulit Biji Jambu Mete

Pirolisis katalitik kulit biji jambu mete menggunakan katalis Ag/zeolit dilakukan dalam reaktor dalam kondisi *inert* dengan mengalirkan gas N_2 selama proses pirolisis berlangsung. Pirolisis kulit biji jambu mete pada variasi temperatur didapatkan produk padat,

cair, dan gas. Produk cair hasil pirolisis berupa cairan bening berwarna coklat muda (fraksi air) dan hitam pekat (non air) dengan massa yang berbeda. Produk cair bening berwarna coklat muda merupakan air yang pertama kali keluar pada saat proses pirolisis berlangsung. Hasil pirolisis kulit biji jambu mete dapat dilihat pada gambar 1 dan 2:

Gambar 1. Grafik hasil pirolisis dengan katalis Ag/zeolit

Gambar 2. Grafik hasil pirolisis dengan katalis zeolit

Gambar di atas menunjukkan adanya perubahan massa produk cair, padat, dan gas hasil pirolisis kulit biji jambu mete baik dengan katalis Ag/zeolit maupun zeolit pada variasi temperatur. Produk cair terbentuk apabila produk gas dapat dikondensasikan dalam pendingin campuran es dan garam. Hasil pirolisis kulit biji jambu mete diperoleh produk cair maksimum pada suhu 400 °C dengan konversi massa sebesar 21,5517% dan 23,6796% berturut-turut dengan katalis Ag/zeolit dan katalis zeolit. Produk padat pirolisis katalitik lebih banyak daripada produk cair. Sedangkan produk padat hasil pirolisis semakin berkurang seiring dengan kenaikan suhu. Hal ini disebabkan karena pada suhu tinggi, kulit biji mete dapat mengalami pemutusan ikatan secara optimal.

Perbandingan konversi massa produk cair pirolisis dengan katalis Ag/zeolit dengan produk cair dengan katalis zeolit dapat diketahui pada gambar 3 di bawah ini:

Gambar 3. Grafik Konversi Massa Produk Cair vs Temperatur

Berdasarkan grafik di atas dapat diketahui bahwa konversi massa produk cair dari pirolisis dengan zeolit lebih besar dibandingkan dengan pirolisis dengan katalis Ag/zeolit. Produk cair pirolisis dengan zeolit alam teraktivasi lebih banyak dibandingkan dengan katalis Ag/zeolit. Penambahan logam Ag ke dalam bahan penyangga zeolit tidak dapat meningkatkan aktivitas katalis. Hal ini disebabkan karena situs aktif logam Ag tidak terdispersi secara merata ke seluruh permukaan zeolit.

Produk yang dihasilkan dari proses pirolisis kulit biji jambu mete berupa produk cair berwarna hitam pekat (fraksi non air). Produk ini bukan berupa senyawa tunggal, tetapi berupa campuran dari beberapa senyawa karbon. Produk pirolisis dianalisis dengan kromatografi gas, diperoleh kromatogram seperti pada gambar 4 dan 5:

Gambar 4. Pirolisis dengan Ag/Zeorlit

Gambar 5. Pirolisis dengan zeolit

Gambar 4 menunjukkan bahwa pada proses pirolisis kulit biji jambu mete dengan katalis Ag/zeolit pada suhu 400 °C dihasilkan jumlah senyawa sebanyak tiga belas senyawa dengan dua puncak utama dan enam senyawa dengan puncak area yang sangat kecil pada rentang waktu retensi antara 10 menit hingga 20 menit. Puncak tertinggi terjadi pada waktu retensi 20,877

menit dengan kelimpahan sebesar 72,28% merupakan senyawa 3-octylphenol.

Gambar 5 menunjukkan bahwa pirolisis kulit biji jambu mete dengan katalis zeolit pada suhu 400 °C dihasilkan dua belas senyawa dengan dua puncak utama dan tujuh senyawa dengan puncak area yang sangat kecil pada rentang waktu retensi antara 5 hingga 15 menit. Puncak tertinggi terjadi pada waktu retensi 27,449 menit dengan kelimpahan sebesar 77,04% merupakan senyawa 3-(pentadec-8-enyl)phenol.

Spektrum massa produk cair pirolisis menunjukkan bahwa senyawa hasil pirolisis dengan katalis zeolit alam teraktivasi merupakan senyawa 3-(pentadec-8-enyl)phenol. Senyawa hasil pirolisis dengan katalis Ag/zeolit berupa senyawa 3-octylphenol. Senyawa tersebut dimungkinkan senyawa turunan dari kardanol yang merupakan salah satu senyawa yang terkandung pada kulit biji jambu mete dengan komposisi sebesar 10%, apabila digunakan sebagai biofuel menghasilkan emisi rendah dengan harga relatif terjangkau [3].

4. Kesimpulan

Katalis Ag/zeolit yang diperoleh mempunyai nilai keasaman sebesar 0,658 mmol.g⁻¹, mengandung logam Ag sebesar 0,6326%. Katalis mengalami penurunan luas permukaan spesifik sebesar 70,28% , volume total pori sebesar 70,19%, dan kenaikan jejari rata pori sebesar 3,9% setelah impregnasi logam Ag. Semakin tinggi temperatur pirolisis, semakin banyak konversi massa produk cair yang dihasilkan. Temperatur optimum pirolisis kulit biji mete yaitu 400 °C dengan katalis Ag/zeolit diperoleh konversi massa produk cair pirolisis sebesar 21,5517% dihasilkan senyawa 3-octylphenol kelimpahan sebesar 72,28% dan katalis zeolit alam teraktivasi dengan konversi massa sebesar 23,6796% diperoleh senyawa 3-(pentadec-8-enyl)phenol dengan kelimpahan sebesar 77,04%.

5. Daftar Pustaka

- [1] Alberto J. Tsamba, Weihong Yang, Wlodzimierz Blasiak, Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, *Fuel Processing Technology*, 87, 6, (2006) 523-530 <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.12.002>
- [2] IN Simpen, Isolasi Cashew Nut Shell Liquid dari kulit biji mete (*Anacardium occidentale* L) dan kajian beberapa sifat fisiko kimianya, Jurusan Kimia, Universitas Udayana, Jimbaran, Bali
- [3] DN Mallikappa, RanaPratap Reddy, Ch SN Murthy, Performance and emission characteristics of stationary CI engine with cardnol bio fuel blends, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2, 4, (2011) 104
- [4] Bruce C Gates, James R Katzer, George CA Schuit, *Chemistry of catalytic processes*, McGraw-Hill New York, 1979.
- [5] Didik Setiyo Widodo Widodo, Gunawan, Wahyu Adi Kristanto, Elektroremediasi Perairan Tercemar: Penggunaan Grafit pada Elektrodecolorisasi Larutan Remazol Black B, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 11, 2, (2008) 34-37

- [6] Xiu S. Zhao, G. Q. Lu, Graeme J. Millar, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 7, (1996) 2075–2090 <http://dx.doi.org/10.1021/ie950702a>
- [7] Pullur Anil Kumar, Maddigapu Pratap Reddy, Bae Hyun-Sook, Ha Heon Phil, Influence of Mg addition on the catalytic activity of alumina supported Ag for C₃H₆-SCR of NO, *Catalysis letters*, 131, 1-2, (2009) 85-97 <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-009-9895-0>
- [8] Zhenping Qua, Mojie Cheng, Chuan Shi, Xinhe Bao, Influence of pretreatment on the interaction of oxygen with silver and the catalytic activity of Ag/SiO₂ catalysts for CO selective oxidation in H₂, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 14, 1, (2005) 4-12
- [9] Harim Jeong, Misook Kang, Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl₂O₄ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 3, (2010) 446-455 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.026>