

Studi Komposisi Kimia Produk Pirolisis Kilat Off-grade Rubber dengan Katalis Ni/Ga-SBA-15

Three Uli Sevilla Sitohang¹, RR Dirgarini Julia Nurlianti Subagyo^{1*}, Veliyana Londong Allo¹

¹Laboratorium Kimia Fisik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman, Kalimantan Timur, Samarinda, Indonesia 75123

*dirgarini@fmipa.unmul.ac.id

Abstract

This study aims to evaluate the role of adding a bimetal Ni/Ga-SBA-15 catalyst on the distribution of volatile components during flash pyrolysis of off-grade rubber using Py-GC/MS at 200°C and 300°C under a helium atmosphere. Terpenoid derivatives, fatty-acid derivatives, and aromatic and non-aromatic hydrocarbons dominated the pyrolysis products at both temperatures. At 200°C, the addition of Ni/Ga-SBA-15 decreased the %area of hexadecanoic acid from 59.31% to 17.65% while increasing the %area of squalene from 4.11% to 37.60%. At 300 °C, the catalyst increased the %area of d-limonene (from 14.08% to 20.88%) and cyclohexane derivatives (from 9.43% to 26.21%). Ni/Ga-SBA-15 acts as a bifunctional catalyst, where Lewis acid sites (Ga^{3+}/Ni^{2+}) facilitated activation of olefinic and isoprenoid fragments as well as oxygen-containing groups. At the same time, Ni promoted bond scission and secondary reactions. Overall, the catalyst enhanced the formation of the terpenoid fraction (squalene, d-limonene, cyclic, and aromatic derivatives) and reduced the fatty-acid content, resulting in an off-grade rubber pyrolysis product distribution richer in the desired hydrocarbon and terpenoid components.

Keyword: Flash pyrolysis, Off-grade rubber, Ni/Ga-SBA-15, Py-GC/MS.

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari peran penambahan katalis bimetal Ni/Ga-SBA-15 terhadap distribusi komponen volatil pada pirolisis kilat off-grade rubber menggunakan Py-GC/MS pada 200 °C dan 300 °C dalam atmosfer helium. Produk pirolisis pada kedua suhu didominasi turunan terpenoid, turunan asam lemak, serta hidrokarbon aromatik dan non-aromatik. Pada suhu 200 °C, penambahan Ni/Ga-SBA-15 menurunkan %area asam heksadekanat dari 59,31% ke 17,65% sementara meningkatkan

%area skualena dari 4,11% menjadi 37,60%. Pada suhu 300 °C, katalis meningkatkan %area d-limonena (14,08% menjadi 20,88%) dan turunan sikloheksana (9,43% menjadi 26,21%). Ni/Ga-SBA-15 berperan sebagai katalis bifungsional, di mana situs asam Lewis (Ga^{3+}/Ni^{2+}) memfasilitasi aktivasi fragmen olefinik, isoprenoid dan gugus beroksigen, sedangkan Ni membantu memfasilitasi pemutusan ikatan dan reaksi sekunder. Secara keseluruhan, katalis meningkatkan pembentukan fraksi terpenoid (skualena, d-limonena, turunan siklik dan aromatik) dan menurunkan kandungan asam lemak sehingga distribusi produk pirolisis off-grade rubber menjadi lebih kaya komponen hidrokarbon dan terpenoid yang diinginkan.

Kata Kunci: Pirolisis kilat, Off-grade rubber, Katalis, Ni/Ga-SBA-15, Py-GC/MS.

I. PENDAHULUAN

Biomassa merupakan bahan yang sumbernya berasal dari organisme hidup dan memiliki potensi menjadi produk olahan, baik berbahan padat, cair maupun gas. Energi dalam biomassa dapat diubah menjadi beberapa bentuk, seperti energi panas, energi listrik atau bahan bakar [1]. Salah satu contoh biomassa yang tersedia cukup melimpah adalah karet alam. Karet alam merupakan suatu cairan getah yang asalnya dari tumbuhan *Havea brasiliensis* dengan monomer isoprena [2].

Biomassa yang digunakan dalam penelitian ini adalah *off-grade rubber* yang merupakan produk samping proses pengolahan karet dengan kualitas rendah atau tidak lolos kualifikasi untuk diproses pada produksi selanjutnya. Bahan Olah Karet Rakyat (BOKAR) merupakan karet alam yang telah mengalami proses penggumpalan

(koagulasi) dengan menggunakan asam agar dapat diproses lebih lanjut. Proses koagulasi karet alam dapat terjadi ketika bakteri dalam lateks menghasilkan asam lemak volatil seperti asam format dan asam asetat yang melepaskan ion H^+ untuk menetralkan muatan negatif pada partikel karet. Netralisasi ini membuat partikel karet mudah bertabrakan, membrannya rusak, dan polimer karet bergabung membentuk gumpalan padat (*cup-lump*) [3]. *Off-grade rubber* merupakan jenis BOKAR yang tidak memenuhi standar kualitas karena masih mengandung kontaminan seperti tanah, serat atau bahan asing seperti asam sebagai bagian dari proses koagulasi. *Off-grade rubber* ini tidak dapat diolah menjadi produk dengan nilai guna tinggi dan berpotensi menimbulkan permasalahan pada lingkungan karena jumlahnya yang semakin bertambah. Oleh karena itu, teknik pengolahan alternatif *off-*

grade rubber diperlukan untuk mengurangi potensi dampak negatif terhadap lingkungan dan meningkatkan nilai gunanya. Salah satu teknik pengolahan limbah alternatif yang dapat dilakukan yaitu proses pirolisis.

Pirolisis merupakan proses dekomposisi bahan organik yang dilakukan pada suhu tinggi tanpa adanya oksigen [4]. Proses pirolisis melibatkan beberapa perubahan fisik maupun kimia yang kompleks. Hal ini juga dipengaruhi oleh beberapa variabel seperti ukuran material, suhu, waktu pemanasan dan tekanan [5]. Komposisi kimia produk yang dihasilkan melalui pirolisis tergantung pada kondisi eksperimen seperti suhu dan waktu pirolisis [6] serta jenis katalis yang digunakan [7]. Penggunaan katalis pada proses pirolisis bertujuan untuk meningkatkan kuantitas dan kualitas produk yang dihasilkan [7]. Selain itu, katalis juga dapat menurunkan kadar oksigen pada produk dan meningkatkan pembentukan produk seperti hidrokarbon aromatik dan non-aromatik serta produk gas [8].

Pada penelitian ini, pirolisis *off-grade rubber* menggunakan katalis bimetal Ni/Ga-SBA-15. Katalis bimetal dipilih untuk memanfaatkan sinergi bifungsional antara situs aktif logam dan situs asam, di mana kombinasi Ni dan Ga akan meningkatkan jumlah situs asam Lewis, sehingga umumnya meningkatkan aktivitas katalitik sekaligus menekan pembentukan kokas dibanding

katalis monometal. Studi sebelumnya menunjukkan bahwa Ni/Ga-SBA-15 memberikan aktivitas yang lebih baik dibanding Ni/SBA-15 pada pirolisis mikroalga [9],[10], yang dikaitkan dengan peningkatan keasaman pada katalis. Peningkatan kinerja katalis Ni-berbasis bimetal juga telah dilaporkan pada penelitian sebelumnya [11],[12]. Logam Ga berkontribusi terhadap keasaman tipe Lewis [13] melalui keberadaan spesies Ga^{3+} yang bertindak sebagai akseptor pasangan elektron (situs asam Lewis)[14],[13]), dan menyediakan situs aktif yang melimpah [15]. Selain itu, logam Ga dalam kerangka SBA-15 menyebabkan interaksi kuat dengan silika dan meningkatkan sifat asam SBA-15 [9]. Sedangkan penambahan Ni bertujuan untuk meningkatkan aktivitas katalitik terutama melalui transfer hidrogen, hidrogenasi, dan pemutusan ikatan C–C serta bekerja sinergis dengan situs asam Lewis [16]. Penggunaan katalis Ni/Ga-SBA-15 telah dipelajari pada pirolisis *Spirulina platensis* dan menunjukan aktivitas katalitiknya dengan menurunkan energi aktivasi pirolisis dan meningkatkan dekomposisi termal lipid [9]. Santa Barbara Acid-15 (SBA-15) merupakan material silika mesopori yang berperan sebagai pengemban katalis [17]. Penggunaan material SBA-15 memiliki keuntungan sebagai pengemban, termasuk luas permukaan yang besar dan

stabilitas termal yang tinggi [18]. SBA-15 memiliki struktur kerangka yang netral secara elektronik dan minim situs asam, sehingga diperlukan modifikasi dengan logam Ga dan Ni.

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mempelajari pirolisis biomassa adalah GC/MS yang ditandem dengan *pyrolyser* atau yang disebut dengan Py-GC/MS. Teknik ini digunakan untuk menganalisis komposisi kimia dari produk pirolisis secara simultan setelah proses pirolisis. Penggunaan Py-GC/MS untuk mempelajari komposisi kimia produk pirolisis telah dipelajari pada biomassa, seperti ampas tebu [19], serbuk kayu ulin [20] dan *Spirulina* [21]. Adapun keunggulan dari metode Py-GC/MS yaitu sampel dapat dianalisis langsung tanpa preparasi terlebih dahulu, hanya membutuhkan sedikit sampel, waktu analisis cepat dan dapat mengetahui secara detail komponen kimia dalam biomassa dan biopolimer kompleks dibandingkan dengan hanya menggunakan GC/MS saja [20].

Penggunaan Py-GC/MS untuk *off-grade rubber* dengan katalis bimetal Ni/Ga-SBA-15 belum dieksplorasi secara mendalam dan menjadi kebaruan dalam penelitian ini. Penelitian ini dapat menjadi studi fundamental pemanfaatan limbah karet berkualitas rendah untuk menghasilkan produk bernilai tambah melalui proses katalitik. Oleh karena itu,

penelitian ini bertujuan untuk mempelajari komposisi kimia produk pirolisis kilat *off-grade rubber* dengan menggunakan instrumen Py-GC/MS. Pirolisis kilat *off-grade rubber* dilakukan dengan dan tanpa penambahan katalis Ni/Ga-SBA-15 pada suhu 200°C dan 300°C. Karakterisasi katalis Ni/Ga-SBA-15 tidak menjadi fokus pada penelitian ini karena telah dilaporkan pada studi sebelumnya [21].

II. METODELOGI

2.1. Alat dan Bahan Penelitian

2.1.1. Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu MX-50 moisture analyser (A&D Company, Limited, Japan), Fourier Transform Infrared (FTIR) ALPHA II Platinum FT-IR Spectrometer with ATR Platinum and Universal Module (Bruker, USA), GC/MS QP-2020 NX (Shimadzu, Japan), wool glass multi-shot pyrolyzer tipe EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories Ltd., Japan), kolom MS SH-Rxi-5Sil (ukuran 30 m × 0,25 mm id., internal diameter) (Shimadzu, Japan), neraca digital (Mettler Toledo, USA), oven (Mettler, Jerman), seperangkat alat gelas, dan Vortex V-1 plus (BioSan, Latvia).

2.1.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu off grade rubber yang merupakan produk samping pabrik pengolahan karet di

Desa Mangku Jenang Dalam, Handil Bakti, Palaran, Kota Samarinda, Kalimantan Timur. Katalis Ni/Ga-SBA-15 yang digunakan memiliki luas permukaan sebesar 667,37 m²/g dengan volume pori sebesar 0,87 cm³/g. Detail karakteristik fisik dan kimia katalis ini telah dilaporkan pada studi sebelumnya [21]. Gas yang digunakan adalah Helium.

2.2. Analisis Kadar Air

Analisis kadar air pada off-grade rubber dilakukan dengan menggunakan alat AND MX-50. Pada analisis, massa sampel off-grade rubber sebesar 5 gram, temperatur analisis 200°C, dan waktu 4,3 menit dengan metode Standard-MID.

2.3. Analisis Kadar Abu

Analisis kadar abu pada off-grade rubber dilakukan dengan menggunakan alat TGA/DSC 1 STARE System, Metler Toled dengan perangkat lunak stare evaluation. Penentuan kadar abu mengadopsi metode SNI ISO 247. Sampel dipanaskan dari suhu ruang hingga 550°C di bawah aliran gas nitrogen (laju alir = 50 mL/menit). Kadar abu dihitung dari pengurangan massa sampel pada suhu 550°C.

2.4. Karakterisasi Material

Analisis FTIR sampel off-grade rubber dilakukan dengan menggunakan instrumen

ALPHA II Platinum FT-IR Spectrometer with ATR Platinum and Universal Module yang dilengkapi dengan perangkat lunak OPUS. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹.

2.5. Preparasi Sampel

Sampel off-grade rubber dipotong kecil berukuran 0,5 x 0,5 cm. Kemudian untuk pirolisis terkatalisis eksperimen, 200 mg sampel off-grade rubber dicampur dengan katalis Ni/Ga-SBA-15 sebanyak 20 mg (catalyst loading 10 wt%) dengan alat Vortex V-1 Plus.

2.6. Analisis Py-GC/MS

Sebanyak 0,3–0,5 mg campuran *off-grade rubber*, baik tanpa maupun dengan katalis Ni/Ga-SBA-15, ditempatkan ke dalam eco-cup SF PYI-EC50F dan ditutup dengan *glass wool*. Proses pirolisis dilakukan pada suhu 200°C dan 300°C selama 30 detik menggunakan *multi-shot pyrolyzer* (EGA/PY-3030D) yang dioperasikan pada suhu *interface* ±280°C dan terhubung dengan sistem GC/MS QP-2020 NX (Shimadzu, Japan). Suhu *interface* dipertahankan pada ±280°C untuk memastikan senyawa yang keluar dari kolom kromatografi gas tetap berada pada fase gas sebelum memasuki spektrometer massa. Gas hasil pirolisis kemudian dialirkan ke GC-MS untuk

dianalisis menggunakan kolom MS SH-Rxi-5Sil (30 m × 0,25 mm) dengan metode electron impact pada energi 70 eV. Gas pembawa yang digunakan adalah helium dengan tekanan sistem 20 kPa (15,9 mL/menit) dan laju alir kolom 0,61 mL/menit. Pemrograman suhu GC dimulai dari 50°C (isothermal 10 menit), kemudian dinaikkan hingga 280°C dengan laju 5°C/menit selama 13 menit. Identifikasi senyawa dilakukan dengan membandingkan waktu retensi dan spektrum massa hasil analisis terhadap database NIST Library 2017, dengan nilai similarity index >80% dan membandingkan dengan literatur sebelumnya [22], [23]. Persentase luas area (% area) dihitung dari *net peak area* setelah *baseline correction* sesuai prosedur integrasi standar pada perangkat lunak instrumen.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakterisasi sampel off-grade rubber

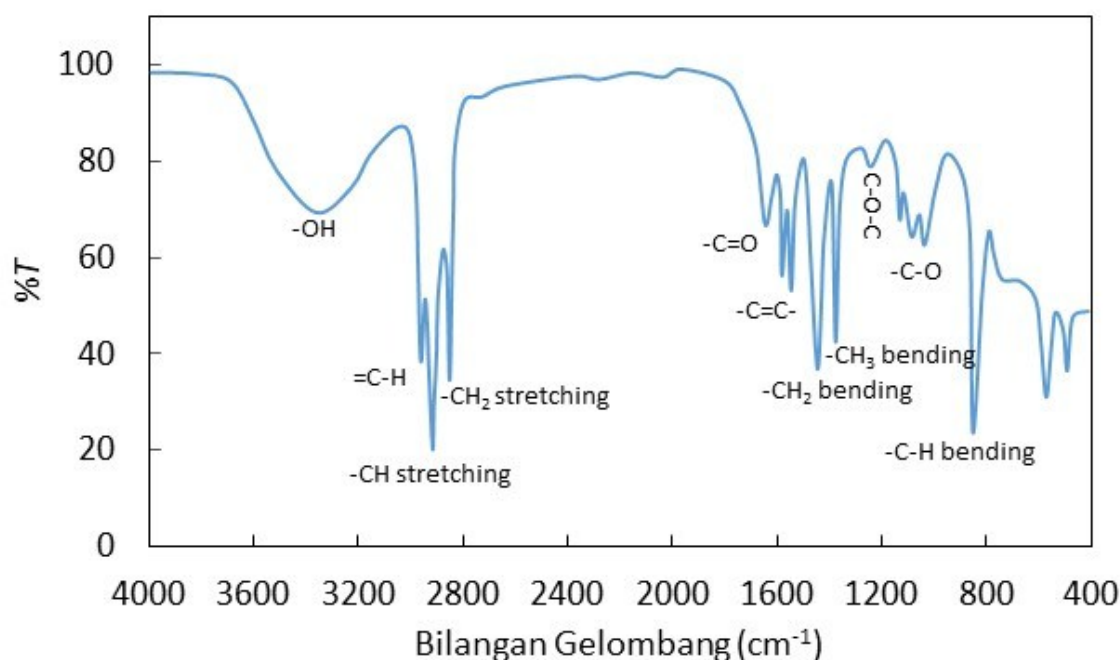
Karakterisasi kadar air off-grade rubber dilakukan untuk mengetahui kandungan air pada sampel yang kemudian dapat mendukung analisis data proses pirolisis melalui hasil karakterisasi off-grade rubber. Off-grade rubber memiliki kadar air sebesar $23,62\% \pm 2,26\%$. Kadar air biomassa hingga 40% dapat diterima untuk proses pirolisis, namun untuk kadar air yang lebih tinggi

diperlukan pra-perlakuan sehingga biomassa dapat efektif digunakan untuk proses pirolisis [24]. Kadar air dapat mempengaruhi kualitas produk hasil pirolisis [25], di mana kadar air yang terkandung dalam biomassa meningkatkan energi untuk menguapkan air sehingga mencapai suhu pirolisis yang diinginkan [26]. Kadar air yang tinggi dapat menyebabkan steam reforming pada pirolisis terkatalisis, sehingga molekul organik lebih banyak terkonversi menjadi fraksi ringan (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) dan meningkatkan produk dengan fase gas [27].

Nilai kadar abu yang tinggi dapat menurunkan nilai kalor biomassa [28], hal ini dikarenakan abu bertindak sebagai katalisator dalam pirolisis cepat yang dapat mempercepat reaksi sehingga gas dan arang yang terbentuk lebih banyak, namun mengurangi jumlah bio-oil [29]. Kadar abu yang tinggi mengindikasikan kandungan fraksi anorganik/mineral dan umumnya berkorelasi dengan peningkatan residu padat. Selain itu, komponen mineral dalam abu dapat mengkatalisis secondary cracking uap pirolisis sehingga fraksi kondensat cenderung menurun dan fraksi gas meningkat [30]. Dalam beberapa standar spesifikasi mutu karet, kadar abu umumnya dibatasi hingga $\leq 1\%$ [31]; sehingga kadar abu off-grade rubber yang tinggi menunjukkan fraksi anorganik/residu padat yang tinggi dan

berpotensi memicu cracking sekunder. Oleh karena itu Ni/Ga-SBA-15 digunakan untuk

mengarahkan reaksi agar meningkatkan fraksi cair serta menekan pembentukan char/kokas.



Gambar 1. Spektrum FTIR *Off-grade Rubber*.

Gambar 1 menampilkan spektrum hasil analisis *off-grade rubber* menggunakan FTIR. Serapan pada 3364 cm^{-1} berasal dari vibrasi regangan -OH [32]. Pada bilangan gelombang 2963 cm^{-1} terdapat vibrasi regangan asimetris C-H pada CH_3 [33]. Pada bilangan gelombang 2918 cm^{-1} dan 2853 cm^{-1} terdapat getaran regangan simetris dan asimetris dari C-H dan CH_2 [34]. Pada bilangan gelombang 1646 cm^{-1} terindikasi gugus C=O [35]. Pada bilangan gelombang 1546 cm^{-1} terdapat gugus fungsi C=C, karakteristik adanya protein pada karet alam [32]. Pada bilangan gelombang 1446 cm^{-1} dan 1376 cm^{-1} terdapat pita serapan dari CH_2 dan CH_3 [36]. Pada bilangan

gelombang 1241 cm^{-1} , pita serapan muncul karena adanya regangan C-O-C [37]. Pada bilangan gelombang 1035 cm^{-1} terdapat regangan C-O dari ester atau alkohol primer [38]. Pada bilangan gelombang 850 cm^{-1} terdapat vibrasi *bending out of plane* C-H [39]. Serapan bilangan gelombang FTIR dari *Off-grade Rubber* ditampilkan pada Tabel 1.

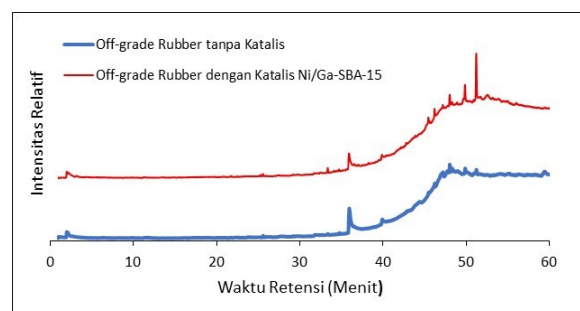
Tabel 1. Serapan Bilangan Gelombang FTIR pada *Off-grade Rubber*.

Bilangan Gelombang <i>Off-grade Rubber</i> (cm ⁻¹)	Bilangan Gelombang <i>Natural Rubber</i> (cm ⁻¹) [40]	Gugus Fungsi [32]
3364	3750-3000	-OH, <i>stretching</i>
2963	3300-2900	-C-H
2918 2853	3000-2700	-CH-, <i>stretching</i> -CH ₃ - -CH ₂ -
1646	1900-1650	-C=O, <i>stretching</i>
1546	1675-1500	-C=C, <i>stretching</i>
1446 1376	1475-1300	-CH ₂ -, <i>bending</i> -CH ₃ -, <i>bending</i>
1241	1210-1310	C-O-C, <i>symmetrical stretching</i>
1035	1035-1085	-C-O, <i>stretching vibration</i>
850	1000-650	-C-H, <i>out of plane bending</i>

3.2. Pirolisis Off-grade Rubber dengan Py-GC/MS

Gambar 2 menampilkan pirogram dari hasil pirolisis off-grade rubber tanpa katalis dan pirolisis off-grade rubber dengan katalis Ni/Ga-SBA-15 pada suhu 200°C dengan menggunakan instrumen Py-GC/MS. Pirogram hasil pirolisis off-grade rubber dengan dan tanpa katalis Ni/Ga-SBA-15

menunjukkan perbedaan profil, khususnya pada waktu retensi 40-60 menit. Penggunaan katalis Ni/Ga-SBA-15 menghasilkan intensitas relatif yang lebih tinggi dengan beberapa puncak tajam pada rentang 45–55 menit, mengindikasikan perbedaan laju dekomposisi termal dan perubahan distribusi produk (Tabel 2). Nilai %area yang dilaporkan pada Tabel 2 telah merepresentasikan net peak area yang telah dikoreksi baseline, sehingga dapat digunakan untuk perbandingan komposisi relatif. Komposisi off-grade rubber umumnya tetap didominasi oleh poli(cis-1,4-isoprena), namun masih dapat mengandung fraksi non-karet seperti protein, mineral, dan lipid [41]. Fraksi lipid pada lateks karet *Hevea* dilaporkan mengandung komponen berbasis asam lemak serta metabolit isoprenoid seperti sterol dan turunannya, yang dapat menjadi prekursor terbentuknya senyawa terpenoid pada produk pirolisis.



Gambar 2. Pirogram Hasil Pirolisis *Off-grade Rubber* pada Suhu 200°C dengan dan tanpa Katalis Ni/Ga-SBA-15 (% berat katalis = 10%).

Berdasarkan Tabel 2 diperoleh senyawa-senyawa yang terdeteksi melalui hasil pirolisis *off-grade rubber* dengan dan tanpa katalis Ni/Ga-SBA-15 pada suhu 200°C. Pada pirolisis tanpa katalis diperoleh senyawa asam heksadekanoat sebagai senyawa dominan. Secara alami karet alam mengandung senyawa asam heksadekanoat, yaitu asam lemak jenuh diperoleh dari hasil pemutusan rantai asam lemak kompleks [42]. Setelah penambahan katalis Ni/Ga-SBA-15, persen area asam heksadekanoat mengalami

penurunan dari 59,31% menjadi 17,64%. Penurunan ini dimungkinkan karena aktivasi gugus karboksilat ($-\text{COOH}$; ikatan $\text{C}=\text{O}$ dan $\text{C}-\text{O}$) yang terjadi pada permukaan katalis, di mana oksigen pada gugus karbonil berinteraksi dengan situs asam Lewis pada Ga, sedangkan Ni memfasilitasi pemutusan ikatan dan reaksi deoksigenasi melalui reaksi dekarboksilasi atau dekarbonilasi sehingga asam lemak terkonversi menjadi hidrokarbon [43].

Tabel 2. Senyawa-Senyawa Hasil Pirolisis *Off-grade Rubber* dengan dan tanpa Katalis pada Suhu 200°C.

No.	Nama Senyawa	Suhu 200°C				Golongan
		Produk Pirolisis <i>Off-grade Rubber</i>		Produk Pirolisis <i>Off-grade Rubber</i> + Ni/Ga-SBA-15		
		Waktu Retensi (Menit)	% Area	Waktu Retensi (Menit)	% Area	
1	1,3,4,6,7,8-Heksahidro-4,6,6,7,8,8-heksametilsiklopenta[g]-2-benzopiran	-	-	33,35	3,08	Benzopiran
2	Asam heksadekanoat	35,94	59,31	35,90	17,65	Asam lemak
3	2,6,10,15,19,23-Pentametil-2,6,18,22-tetrakosatetraen-10,15-diol	45,46	2,47	45,44	3,61	Polien-diol
4	Skualana	48,01	8,67	48,00	8,34	Terpenoid
5	16-Hentriakontanon	-	-	49,65	5,05	Keton
6	Skualena	51,20	4,11	51,19	37,60	Terpenoid

Setelah penambahan katalis Ni/Ga-SBA-15, persen area skualana mengalami

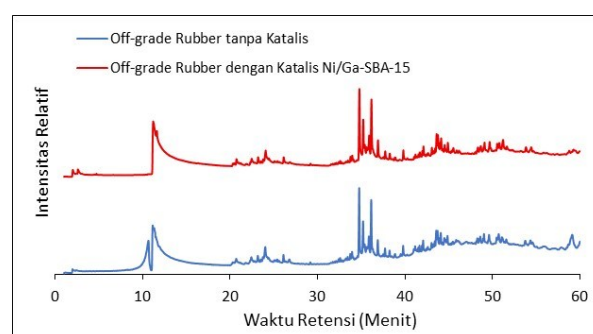
sedikit penurunan dari 8,67% menjadi 8,34%. Skualana ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) merupakan triterpena jenuh

yang umumnya diperoleh dari hidrogenasi skualena, sehingga bersifat lebih stabil/kurang reaktif karena tidak memiliki ikatan rangkap [44]. Sebaliknya, persen area skualena meningkat tajam dari 4,11% menjadi 37,60%. Skualena yang teridentifikasi pada produk pirolisis merupakan triterpena tak jenuh yang berperan sebagai intermediet atau prekursor dalam biosintesis steroid dan turunan triterpenoid [45].

Senyawa 2,6,10,15,19,23-pentametil-2,6,18,22-tetrakosatetraen-10,15-diol merupakan triterpenoid alkohol kompleks yang dapat terbentuk melalui pirolisis fraksi terpena berat [46]. Berdasarkan Tabel 2, senyawa ini juga terdeteksi setelah penambahan katalis Ni/Ga-SBA-15 dengan persen area meningkat dari 2,47% menjadi 3,61%, yang mengindikasikan bahwa katalis dapat memengaruhi distribusi fraksi polien-diol pada kondisi 200 °C [47]. Beberapa senyawa baru terbentuk setelah penambahan katalis. Sebagai contoh, senyawa 16-hentriakontanon terdeteksi pada produk pirolisis setelah penambahan katalis (5,05%), yang dapat dikaitkan dengan transformasi fragmen rantai alifatik panjang/lipid menjadi senyawa keton melalui reaksi ketonisasi pada kondisi berkatalis [48]. Selain itu, senyawa 1,3,4,6,7,8-heksahidro-4,6,6,7,8,8-heksametilsiklopenta[g]-2-benzopiran juga terdeteksi setelah penambahan katalis

(3,08%), yang mengindikasikan terbentuknya senyawa cincin terfusi (benzopiran) sebagai hasil reaksi lanjutan seperti siklisasi/aromatisasi dari prekursor terpenoid pada kondisi berkatalis[49].

Gambar 3 menampilkan pirogram dari hasil analisis pirolisis *off-grade rubber* tanpa katalis dan *off-grade rubber* dengan katalis Ni/Ga-SBA-15 pada suhu 300°C. Berdasarkan Gambar 3 diketahui bahwa penambahan katalis Ni/Ga-SBA-15 meningkatkan kandungan pirolisis dan mempengaruhi distribusi produk sehingga cenderung menghasilkan senyawa lebih spesifik. Tabel 3 menampilkan senyawa-senyawa hasil pirolisis *off-grade rubber* tanpa katalis dan dengan katalis Ni/Ga-SBA-15 dengan %area tertinggi pada masing-masing kondisi eksperimen dari total 50 senyawa yang terdeteksi pada pirogram.



Gambar 3. Pirogram Hasil Pirolisis Off-grade Rubber Pada suhu 300°C dengan dan tanpa Katalis Ni/Ga-SBA-15 (% berat katalis = 10%).

Tabel 3. Senyawa-senyawa hasil pirolisis off-grade rubber dengan dan tanpa katalis pada suhu 300°C.

No.	Nama Senyawa	Suhu 300°C				Golongan
		Produk Pirolisis <i>Off-grade Rubber</i>		Produk Pirolisis <i>Off-grade Rubber + Ni/Ga-SBA-15</i>		
		Waktu Retensi (Menit)	% Area	Waktu Retensi (Menit)	% Area	
1	D-Limonena	11,14	14,08	11,42	20,88	Terpenoid
2	(1R,4R,4aS,8aR)-4,7-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktaidronaftalena	23,01	4,46	24,06*	2,55*	Terpenoid
3	1-etenil-1-metil-2-(1-metiletenil)-4-(1-metiletilidena)-sikloheksana	34,76	9,43	35,22	26,21	Terpenoid
4	(1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-tetrametilbisisiklo [8.1.0] undeka-2,6-diena	35,19	5,47	37,73*	1,76*	Terpenoid
5	(R,1E,5E,9E)-1,5,9-trimetil-12-(prop-1-en-2-il)siklotetradeka-1,5,9-triena	35,58	4,38	43,75	3,98	Terpenoid
6	Asam heksadekanoat	35,86	3,32	35,89	3,42	Asam lemak
7	[1R-(1 α ,3 α ,4 α ,7 β)]-1,2,3,3a,4,5,6,7-oktaidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenil)azulena	36,13	7,56	36,15	13,19	Terpenoid

8	4-Metilena-1-metil-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-1-vinilsikloheptana	-	-	36,90	4,08	Terpenoid
9	1,3-bis(1-metiletenil)-1,3-sikloheptadiena	-	-	43,61	4,02	Terpenoid
10	[1S-(1 α ,2 β ,4 β)]-1-etenil-1-metil-2,4-bis(1-metiletenil)sikloheksana	44,08	3,3	-	-	Terpenoid
11	(1R,4R,5S)-1,8-dimetil-4-(prop-1-en-2-il)spiro[4.5]dek-7-ena	44,85*	1,12*	44,89	4,23	Terpenoid
12	2,6,10,15,19,23-pentametil-2,6,18,22-tetrakosa-2,6,18,22-tetraen-10,15-diol	48,59*	1,81*	51,19	3,44	Terpenoid
13	[S-(E,Z,E,E)]-3,7,11-trimetil-14-(1-metiletil)-1,3,6,10-siklotetradeka-1,3,6,10-tetraena	49,59	3,33	-	-	Terpenoid
14	Stigmast-4-en-3-one	59,11	6,69	-	-	Sterol

Senyawa d-limonena diidentifikasi pada produk pirolisis tanpa dan dengan katalis pada suhu 300°C, di mana setelah penambahan katalis persen area meningkat dari 14,08% menjadi 20,88%. d-limonena merupakan turunan dari monoterpena dan terbentuk karena adanya dekomposisi isoprena pada karet alam. Hal ini menandakan katalis memengaruhi fragmentasi ikatan isoprena dan senyawa aromatik tak jenuh lebih stabil [50]. Senyawa 1-etenil-1-metil-2-(1-metiletenil)-

4-(1-metiletilidena)-sikloheksana merupakan hasil fragmentasi siklik senyawa alifatik isoprenoid [51]. Senyawa ini terdeteksi baik pada kondisi tanpa dan dengan katalis, di mana setelah penambahan katalis persen area meningkat dari 9,43% menjadi 26,21%. Pada suhu 300 °C, pembentukan senyawa ini terjadi karena fragmen isoprenoid tak jenuh yang terbentuk selama pirolisis lebih mudah mengalami reaksi sekunder, seperti reaksi siklisasi, sehingga menghasilkan kerangka

siklik. Mekanisme pembentukan senyawa siklik, seperti limonen, pada temperatur tinggi juga telah dilaporkan pada pirolisis ban bekas [52],[53]. Senyawa [1R- (1 α ,3 $\alpha\beta$, 4 α ,7 β)]-1,2,3,3a,4,5,6,7- oktaidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenil) azulena terbentuk melalui aromatisasi senyawa triterpena selama proses pirolisis [54]. Setelah penambahan katalis, persen area mengalami kenaikan dari 7,56% menjadi 13,19%. Senyawa stigmast-4-en-3-one merupakan senyawa yang terbentuk dari hasil degradasi senyawa triterpena dalam karet alam [55] dengan persen area sebesar 6,69%. Senyawa (1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-tetrametilbisisiklo[8.1.0] undeka-2,6-diena diperoleh melalui isomerasi senyawa isoprenoid. Persen area sebelum penambahan katalis sebesar 5,47%, namun setelah penambahan katalis, senyawa ini tidak teridentifikasi. Senyawa (1R,4R,4aS,8aR)-4,7-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktaidronaftalena terbentuk dari hasil kondensasi isoprena dengan aromatisasi parsial [56] dengan persen area sebelum penambahan katalis sebesar 4,46%, namun setelah penambahan katalis senyawa ini tidak teridentifikasi. Selanjutnya senyawa (R,1E,5E,9E)-1,5,9-trimetil-12-(prop-1-en-2-il)siklotetradeka-1,5,9-triena merupakan senyawa turunan makrosiklik diterpenoid yang terbentuk akibat adanya dekomposisi dan pembentukan kembali karbon rantai

panjang [57]. Senyawa [1S-(1 α ,2 β ,4 β)]-1-etenil-1-metil-2,4-bis(1-metiletenil) sikloheksana, yaitu senyawa yang berasal dari fragmentasi dan rekombinasi ikatan isoprena [43] dengan persen area sebesar 3,3%. Senyawa asam heksadekanoat merupakan asam lemak yang secara alami terdapat dalam karet alam dan diperoleh melalui degradasi termal [42], di mana persen area tidak mengalami perubahan setelah penambahan katalis seperti yang diamati pada suhu 200°C. Hal ini mengindikasikan bahwa, pada kondisi pirolisis kilat yang digunakan, transformasi asam heksadekanoat masih didominasi oleh dekomposisi termal berbasis mekanisme radikal, sedangkan kontribusi *catalytic cracking* oleh Ni/Ga-SBA-15 terhadap senyawa ini belum tampak signifikan [58],[59],[60]. Senyawa 4-metilena-1-metil-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-1-vinilsikloheptana dengan persen area sebesar 4,08% terbentuk melalui reaksi siklisasi fragmen karbon panjang [51] sehingga teridentifikasi setelah penambahan katalis. Senyawa 1,3-bis(1-metiletenil)-1,3- sikloheptadiena dengan persen area sebesar 4,02% terbentuk dari hasil degradasi struktur karet alam dan dibantu oleh katalis melalui reaksi dehidrogenasi[52]. Senyawa 2,6,10,15,19,23-pentametil-2,6,18,22-tetrakosa-2,6,18,22-tetraen-10,15-diol dengan persen area sebesar 3,44% terdeteksi pada produk pirolisis berkatalis,

diduga terbentuk melalui transformasi termokatalitik fragmen terpenoid/lipid teroksigenasi selama reaksi sekunder pada kondisi pirolisis[61],[62].

Pada pirolisis *off-grade rubber*, reaksi katalis Ni/Ga-SBA-15 meliputi 3 tahapan. Tahap pertama merupakan tahap adsorpsi di mana reaktan akan teradsorpsi pada permukaan katalis [63]. Fragmen volatil hasil depolimerisasi *off-grade rubber* teradsorpsi pada pori SBA-15 melalui interaksi fisik (*physisorption*), terutama berupa gaya van der Waals dan, untuk senyawa yang memiliki gugus polar (mis. $-\text{COOH}$), dapat terjadi interaksi asam-basa Lewis antara pasangan elektron bebas pada O dengan situs asam Lewis $\text{Ni}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ pada permukaan katalis [13],[64],[65]. Tahap kedua adalah tahap reaksi, di mana terjadi pembentukan kompleks intermediet [66] dan pemutusan ikatan C-C dan C-H. Tahap terakhir adalah desorpsi di mana setelah reaksi terjadi, produk terdesorpsi dari permukaan katalis Ni/Ga-SBA-15.

Berdasarkan hasil identifikasi produk pirolisis pada kedua suhu, katalis Ni/Ga-SBA-15 menurunkan persentase fraksi berat melalui pemecahan ikatan-ikatan senyawa karbon rantai panjang sehingga diperoleh senyawa yang lebih kecil. Penurunan fraksi berat juga dapat dihubungkan dengan komposisi *off-grade rubber* yang tidak hanya didominasi oleh poli(cis-1,4-isoprena), tetapi

juga mengandung komponen minor seperti asam lemak dan senyawa terpenoid. Situs asam Lewis karena adanya Ga pada SBA-15 [13] dapat mengaktivasi fragmen olefinik/isoprena dan gugus $-\text{COOH}$ pada asam lemak melalui pembentukan intermediet reaktif, sehingga mempercepat terjadinya reaksi sekunder seperti isomerisasi-siklisasi, β -scission, deoksigenasi, dan dekarboksilasi yang menekan pembentukan oligomer berat [13]. Secara sinergis, Ni sebagai situs logam meningkatkan terjadinya pemutusan ikatan C-C pada fragmen rantai panjang dari poliena maupun turunan asam lemak/terpenoid, sehingga menghasilkan fragmen hidrokarbon yang lebih ringan dan menggeser distribusi produk dari fraksi berat menuju fraksi yang lebih kecil [66].

Sebelum penambahan katalis, proses dekomposisi pirolisis hanya bergantung pada suhu tinggi. Namun setelah penambahan katalis, terjadi perubahan jalur reaksi sehingga pemutusan ikatan C-C dan C-O lebih efisien dan efektif. Peningkatan suhu menyebabkan frekuensi tumbukan molekul meningkat sehingga laju reaksi dekomposisi semakin meningkat, sehingga semakin banyak molekul-molekul yang memiliki energi yang cukup untuk melewati energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya pemutusan ikatan. Selain pengaruh suhu terhadap laju dekomposisi, aspek kestabilan katalis juga

menjadi pertimbangan penting. Oleh karena itu, studi lanjutan perlu dilakukan untuk menilai *reusability* katalis pada beberapa siklus pirolisis melalui pengujian berulang serta karakterisasi katalis pasca pirolisis untuk memastikan bahwa katalis tidak mengalami degradasi maupun deaktivasi.

IV. KESIMPULAN

Pirolisis kilat off-grade rubber pada suhu 200°C dan 300°C menghasilkan senyawa turunan terpenoid, turunan asam lemak, serta hidrokarbon aromatik dan non-aromatik, dengan distribusi produk yang berbeda setelah penambahan katalis Ni/Ga-SBA-15. Pada suhu pirolisis 200°C, penambahan Ni/Ga-SBA-15 menurunkan %area asam heksadekanoat dari 59,31% menjadi 17,65%, serta meningkatkan %area skualena dari 4,11% menjadi 37,60%. Pada suhu pirolisis 300 °C, katalis meningkatkan % area fraksi monoterpena, ditunjukkan oleh kenaikan %area d-limonena dari 14,08% menjadi 20,88%, serta meningkatkan %area produk siklik turunan isoprenoid, yakni 1-etenil-1-metil-2-(1-metiletetil)-4-(1-metiletetilidena)-sikloheksana yang meningkat dari 9,43% menjadi 26,21%. Pola ini mengindikasikan bahwa pada temperatur pirolisis lebih tinggi, Ni/Ga-SBA-15 dapat mendorong terjadinya reaksi sekunder untuk membentuk senyawa terpenoid. Katalis

Ni/Ga-SBA-15 memiliki selektivitas relatif untuk menurunkan kandungan asam lemak dan meningkatkan pembentukan senyawa terpenoid. Studi lanjutan tetap diperlukan untuk mengonfirmasi selektivitas ini secara lebih komprehensif melalui variasi rasio katalis dan kondisi reaksi, serta mengevaluasi stabilitas dan *reusability* katalis dalam beberapa siklus penggunaan.

V. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kementerian Pendidikan Tinggi, Sains dan Teknologi atas bantuan dana dalam pelaksanaan penelitian penulis melalui hibah Fundamental Reguler dengan nomor kontrak 616/UN17.L1/HK/2024.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. M. K. S. P. Adhikari, A. N. Rahman, M. F. Ismail, and N. Zainuddin, "Mini Review on the Preservatives for Natural Rubber Latex (NRL)," *Malaysian J. Chem.*, vol. 25, no. 3, pp. 212–220, 2023, doi: 10.55373/mjchem.v25i3.212.
- [2] M. Sipayung and E. Eddyanto, "Process and Characterization of Natural Rubber Modification (Sir-20) With Grafting Maleat Anhydride," *Indones. J. Chem. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 1, p. 18, 2022, doi: 10.24114/ijest.v5i1.33141.

- [3] S. T. M. T. Togar Timoteus Gultom, *Pembangkit Energi Baru Terbarukan*. Cendikia Mulia Mandiri, 2024. 1230–1237, 2019, doi: 10.1039/c8ra09034c.
- [4] J. Riandis, A. Setyawati, and S. Ari, “Pirolisis Menjadi Bahan Bakar Minyak Plastic Waste Processing Using Pyrolysis Method Into Fuel Oil,” *J. Chemurg.*, vol. 05, no. 200, pp. 8–14, 2021
- [5] W. Johanis, M. Sabirin, and H. Winarto, “Isolasi dan Identifikasi Senyawa Terpena Hasil Pirolisis Getah Karet Alam (*Hevea brasiliensis*),” *Berk. MIPA*, vol. 23, no. 2, pp. 124–131, 2014.
- [6] S. A. Novita, S. Santosa, N. Nofialdi, A. Andasuryani, and A. Fudholi, “Review Article: Operational Parameters of Biomass Pyrolysis,” *Agroteknika*, vol. 4, no. 1, pp. 53–67, 2021.
- [7] G. D. Assaury, S. K. Ahnaf, A. T. Arinanda, and S. Sahraeni, “Pembuatan Arang Aktif Dari Gambut Hasil Pirolisis Katalitik Dengan Aktivator NaCl,” *Metana*, vol. 19, no. 1, pp. 29–34, 2023, doi: 10.14710/metana.v19i1.53234.
- [8] W. Trisunaryanti, E. Suarsih, Triyono, and I. I. Falah, “Well-dispersed nickel nanoparticles on the external and internal surfaces of SBA-15 for hydrocracking of pyrolyzed α -cellulose,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 3, pp. 1230–1237, 2019, doi: 10.1039/c8ra09034c.
- [9] Subagyo, RR, D, J, N; Nabila, M, M; Chintya, Z, L, C, B, P; Nabilah, S, S; Devira, U, U; Assyfa, M, Q; Mohd, A, K; Rahmat, G; Veliyana, L, “Pyrolysis of microalgae over Ni/Al-SBA-15 and Ni/Ga-SBA-15 catalysts prepared using a low-acidity solvent and ultrasonic-assisted sol-gel method.”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 186, p. 106935, 2025
- [10] Subagyo, R, R, D, J, N; Sri, A, P; Maykel, M; Mamun, M; Rudy, A, N; dan Rahmat, “Catalytic Pyrolysis of the Green Microalgae *Botryococcus braunii* over Ni/SBA-15 Prepared by the Ultrasonic-Assisted Sol-Gel Method,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 9, pp. 8582–8595, 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c07748.
- [11] S. De, J. Zhang, R. Luque, and N. Yan, “Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 3314–3347, 2016, doi: 10.1039/c6ee02002j.
- [12] X. Yu and C. T. Williams, “Recent applications of nickel and nickel-based bimetallic catalysts for hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to fuels,” *Catal. Sci.*

- Technol.*, vol. 13, no. 3, pp. 802–825, 2022, doi: 10.1039/d2cy01179d.
- [13] W. Cai, X. Ni, F. Meng, L. Sun, R. Wang, and S. Lin, *From Al-SBA-15 to Ga-SBA-15: Morphology and acidity evolution in the acid-free synthesis*, vol. 335. 2022. doi: 10.1016/j.micromeso.2022.111823.
- [14] G. M. Zhidomirov, A. A. Shubin, M. A. Milov, V. B. Kazansky, R. A. van Santen, and E. J. M. Hensen, “Cluster Model DFT Study of CO Adsorption to Gallium Ions in Ga/HZSM-5.”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.112 (9), 2008, pp. 3321-3326
- [15] X. Wei *et al.*, “Hierarchical gallium-modified ZSM-5@SBA-15 for the catalytic pyrolysis of biomass into hydrocarbons”, *Renewable Energy*, Vol. 200. 2022, pp.1037-1046
- [16] M. A. dan S. Y. S. Taruna Asral Sukma Suci, “24444-Article Text-58234-66687-10-20221031,” vol. 2, no. 1, pp. 122–127, 2022.
- [17] S. Sarah, R. Dirgarini Julia Nurlianti Subagyono, and V. Londong Allo, “Sintesis Dan Karakterisasi Material Silika Mesopori Sba-15 Dengan Ultrasonic Assisted Sol-Gel Method Menggunakan Pelarut Asam Asetat,” *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, pp. 193–198, 2022.
- [18] R. Ridhawati, A. W. Wahab, N. La Nafie, and I. Raya, “Pengaruh Metode Sintesis Silika Mesopori SBA-15 terhadap Analisis Differential Scanning Calorimetry dan Pengukuran Low Angles X-Ray Diffraction,” *INTEK J. Penelit.*, vol. 5, no. 1, pp. 39–43, 2018, doi: 10.31963/intek.v5i1.198.
- [19] N. Lestari, R. Dirgarini Julia Nurlianti Subagyono, and V. L. Allo, “Studi Pirolisis Ampas Tebu Dengan Menggunakan Instrumen Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spestrumetry (Py-GC-MS),” *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, pp. 129–135, 2022.
- [20] Marsella, Y., R. R. D. . N. S., dan Rahmat, G. (2023). Pirolisis Serbuk Kayu Ulin (*Eusideroxylon zwageri*) dengan Katalis Ni/SBA-15 menggunakan Instrumen Pyrolysis-Ga Chromatography-Mass Spectrometry (Py-GC/MS). *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. 194-200.
- [21] A. M. Qosim, J. Kimia, F. Unmul, R. R. Dirgarini, J. N. Subagyono, and R. Gunawan, “Studi Pirolisis Mikroalga (*Spirulina Platensis*) Terhadap Konsentrasi Produk Turunan Karbohidrat”, *Prosiding Seminar Nasional Kimia. Kim* pp. 40–43, 2023.
- [22] L. Concentration, K. Januszewicz, P. Kazimierski, T. Suchocki, and D.

- Karda, "Waste Rubber Pyrolysis : Product Yields and," pp. 20–25, 2020.
- [23] J. A. Hiltz, "Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry identification of poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers.", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 55 (2), pp. 135-150, 2000.
- [24] A. A. El-Sherbeni, A. M. Awed, A. R. Gabr, and S. M. El-Badawy, "Biomass-Derived Bio-Oil for Asphalt Binder Applications: Production Feasibility and Performance Enhancement," *Constr. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 14–16, 2025, doi: 10.3390/constrmater5010011.
- [25] W. Deglas and F. Yosefa, "Penguujian Kadar Yodium, NaCl Dan Kadar Air Pada Dua Merek Garam Konsumsi," *Agrofood*, vol. 2, no. 1, pp. 16–21, 2020, doi: 10.63848/agf.v02n1.3.
- [26] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, "Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 1, pp. 191–215, 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
- [27] J. Eke, J. A. Onwudili, and A. V. Bridgwater, "Influence of Moisture Contents on the Fast Pyrolysis of Trommel Fines in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 7, pp. 3711–3722, 2020, doi: 10.1007/s12649-018-00560-2.
- [28] D. S. Nawawi *et al.*, "Karakteristik kimia biomassa untuk energi," *Ilmu Teknol. Kayu Trop.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–51, 2018.
- [29] J. E. Silva *et al.*, "Colored cotton crop wastes valorization through pyrolysis: a study of energetic characterization and analytical Py-GC/MS," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–11, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-60019-4.
- [30] L. Puri, Y. Hu, and G. Naterer, "Critical review of the role of ash content and composition in biomass pyrolysis," *Front. Fuels*, vol. 2, no. March, pp. 1–19, 2024, doi: 10.3389/ffuel.2024.1378361.
- [31] ISO 247-1, "Rubber - Determination of ash — Part 1: Combustion method," vol. 2018, pp. 1–8, 2018.
- [32] R. A. Nyquist, M. A. Leugers, M. L. McKelvy, R. R. Papenfuss, C. L. Putzig, and L. Yurga, "Infrared Spectrometry," *Anal Chem*, vol. 62 (12), pp. 223r-55r, 1990
- [33] N. Sutipanwihan, V. Kitsawat, P. Sintharm, and M. Phisalaphong, "Natural Rubber Films Reinforced with Cellulose and Chitosan Prepared by Latex Aqueous Microdispersion,"

- Polymers (Basel)*., vol. 16, no. 18, 2024, doi: 10.3390/polym16182652.
- [34] S. Rolere, S. Liengprayoon, L. Vaysse, J. Sainte-Beuve, and F. Bonfils, "Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously," *Polym. Test.*, vol. 43, pp. 83–93, 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.02.011.
- [35] T. I. Sari, S. Selpi, P. Susmanto, N. K. Khalisa, and R. R. Maisyaroh, "Karakteristik Karet Alam Tergrafting Pati (Starch) Dari Kulit Pisang Yang Dimodifikasi Dengan Asam Akrilat (NR-g-St/AA)," *J. Penelit. Karet*, vol. 40, no. 2, pp. 93–106, 2022, doi: 10.22302/ppk.jpk.v40i2.821.
- [36] E. Manaila, M. D. Stelescu, and G. Craciun, "Degradation studies realized on natural rubber and plasticized potato starch based eco-composites obtained by peroxide cross-linking," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, no. 10, 2018, doi: 10.3390/ijms19102862.
- [37] A. Masek, K. Diakowska, and M. Zaborski, "Physico-mechanical and thermal properties of epoxidized natural rubber/polylactide (ENR/PLA) composites reinforced with lignocellulose," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 3, pp. 1467–1476, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5682-5.
- [38] J. Intapun, T. Rungruang, S. Suchat, B. Cherdchim, and S. Hiziroglu, "The characteristics of natural rubber composites with klason lignin as a green reinforcing filler: Thermal stability, mechanical and dynamical properties," *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 7, 2021, doi: 10.3390/polym13071109.
- [39] M. Rahmah, A. R. Ahmad Khusyairi, H. Nur Khairunnisya, and M. Siti Nurbalqis, "Oven Ageing versus UV Ageing Properties of Natural Rubber Cup Lump/EPDM Rubber Blend with Mangosteen Powder (MPP) as Natural Antioxidant," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 548, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/548/1/012014.
- [40] E. Eddiyanto, A. Nababan, and A. Sinaga, "Modification Of Natural Rubber Sir-20 With Cyclisation and Grafting Methods with Maleic Anhydride," *Indones. J. Chem. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, p. 67, 2022, doi: 10.24114/ijcst.v5i2.37450.
- [41] N. Lehman *et al.*, "Influence of Non-Rubber Components on the Properties of Unvulcanized Natural Rubber from Different Clones," *Polymers (Basel)*.,

- vol. 14, no. 9, pp. 1–14, 2022, doi: 10.3390/polym14091759.
- [42] S. Kawahara, T. Kakubo, J. T. Sakdapipanich, Y. Isono, and Y. Tanaka, “Characterization of fatty acids linked to natural rubber - Role of linked fatty acids on crystallization of the rubber,” *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 20, pp. 7483–7488, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00098-7.
- [43] P. Mäki-Arvela, I. Kubickova, M. Snåre, K. Eränen and D. Y. Murzin, “Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives”, *Energy & Fuels*, vol.21 (1), pp. 30–41, 2007.
- [44] R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Béland and M. Pagliaro, ”Catalytic Hydrogenation of Squalene to Squalane”, *Organic Process Research & Development*, vol. 18 (9), pp. 1110-1115, 2014
- [45] L. H. Reddy and P. Couvreur, “Squalene: A natural triterpene for use in disease management and therapy,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 61, no. 15, pp. 1412–1426, 2009, doi: 10.1016/j.addr.2009.09.005.
- [46] S. B. Ghimiş *et al.*, “Direct Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zr–Ce-Incorporated SBA-15 Catalysts for the Pyrolysis Reaction of Algal Biomass,” *Energies*, vol. 17, no. 15, 2024, doi: 10.3390/en17153765.
- [47] S. Oh, H. S. Choi, I. G. Choi, and J. W. Choi, “Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 25, pp. 15116–15126, 2017, doi: 10.1039/c7ra01166k.
- [48] V. Anand, R. Gautam, and R. Vinu, “Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of Schizochytrium limacinum microalga,” *Fuel*, vol. 205, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.049.
- [49] L. Zhang, Z. Bao, S. Xia, Q. Lu, and K. B. Walters, *Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes*, vol. 8, no. 12. 2018. doi: 10.3390/catal8120659.
- [50] X. Zhao, L. Wei, S. Cheng, and J. Julson, “Review of heterogeneous catalysts for catalytically upgrading vegetable oils into hydrocarbon biofuels,” *Catalysts*, vol. 7, no. 3, 2017, doi: 10.3390/catal7030083.
- [51] H. Jouhara, D. Ahmad, I. van den Boogaert, E. Katsou, S. Simons, and N. Spencer, “Pyrolysis of domestic based feedstock at temperatures up to 300 °C,” *Therm. Sci. Eng. Prog.*, vol. 5, no. October 2017, pp. 117–143, 2018, doi: 10.1016/j.tsep.2017.11.007.

- [52] J. Poblete, R. Jiménez, F. Ronsse, S. Ghysels, and L. E. Arteaga-Pérez, "Understanding limonene synthesis from waste tire pyrolysis through a kinetics-based perspective.", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 191, p. 107207, 2025
- [53] J. Nisar *et al.*, "Pyrolysis of waste tire rubber: Influence of temperature on pyrolysates yield," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 3469–3473, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.05.021.
- [54] Q. Dai *et al.*, "Formation of PAHs during the pyrolysis of dry sewage sludge," *Fuel*, vol. 130, pp. 92–99, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.04.017.
- [55] K. Rose and A. Steinbüchel, "Biodegradation of natural rubber and related compounds: Recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 71, no. 6, pp. 2803–2812, 2005, doi: 10.1128/AEM.71.6.2803-2812.2005.
- [56] Magnani, C, S, H., Danny, Q, T., Karl, T, H., dan Thomas, J, M. (2021). Syntheses of Complex Terpenes from Simple Polyprenyl Precursors. *Acc Chem Res.* 53(4), 949-961.
- [57] A. Meguro, T. Tomita, M. Nishiyama, and T. Kuzuyama, "Identification and Characterization of Bacterial Diterpene Cyclases that Synthesize the Cembrane Skeleton," *ChemBioChem*, vol. 14, no. 3, pp. 316–321, 2013, doi: 10.1002/cbic.201200651.
- [58] M. H. Almatarneh *et al.*, "Mechanistic Investigation of the Pyrolysis of Brown Grease," *J. Chem.*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/8844225.
- [59] K. K. Ferreira, L. S. Ribeiro, and M. F. R. Pereira, "Analysis of Reaction Conditions in Palmitic Acid Deoxygenation for Fuel Production," *Catalysts*, vol. 14, no. 12, 2024, doi: 10.3390/catal14120853.
- [60] T. Maluangnont, P. Praserttham, and T. Sooknoi, "Catalytic deoxygenation of fatty acids via ketonization and α -carbon scissions over layered alkali titanate catalysts under N₂," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 53, pp. 34293–34302, 2022, doi: 10.1039/d2ra06530d.
- [61] E. W. Buenger, A. Bodi, M. A. Burgos-Paci, and P. M. Mayer, "Monoterpene flash pyrolysis reveals weakly coupled mechanistic domains and fleeting biradical intermediates," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 43, pp. 23400–23409, 2025, doi: 10.1039/d5cp03144c.
- [62] J. Leiner, A. Stolle, B. Ondruschka, T. Netscher, and W. Bonrath, "Thermal behavior of pinan-2-ol and linalool," *Molecules*, vol. 18, no. 7, pp. 8358–

- 8375, 2013, doi:
10.3390/molecules18078358.
- [63] M. F. Ansyari and T. B. Santoso, "Identifikasi Rate Determining Step (RDS) pada Reaksi Hidrogenasi i-Oktana menjadi i-Oktana dengan Katalis Ni/Al₂O₃," *J. Polym. Chem. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 7–18, 2024, doi: 10.52330/jpcet.v2i1.320.
- [64] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, and C. Minot, "Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides," *Catal. Today*, vol. 85, no. 2–4, pp. 125–143, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00381-X.
- [65] J. De Roo, Y. Justo, K. De Keukeleere, and F. Van Den Broeck, "Carboxylic-Acid-Passivated Metal Oxide Nanocrystals: Ligand Exchange Characteristics of a New Binding Motif", *Angewandte Chemie*, vol. 24 (22), pp. 6488-6491, 2015
- [66] H. Zhang, R. Xiao, B. Jin, G. Xiao, and R. Chen, "Biomass catalytic pyrolysis to produce olefins and aromatics with a physically mixed catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 140, pp. 256–262, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.094.