

**DISERTASI**

**PREPARASI MATERIAL  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> DIAPLIKASIKAN  
PADA SINTESIS *LIMONENE* BERBAHAN BAKU  
KARET ALAM MENGGUNAKAN METODE  
PIROLISIS VAKUM**



**SELPIANA**

**NIM. 03043681722009**

**PROGRAM STUDI DOKTOR ILMU TEKNIK  
PROGRAM PASCASARJANA  
UNIVERSITAS SRIWIJAYA  
2023**

HALAMAN PENGESAHAN

PREPARASI MATERIAL  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> DIAPLIKASIKAN  
PADA SINTESIS *LIMONENE* BERBAHAN BAKU  
KARET ALAM MENGGUNAKAN METODE  
PIROLISIS VAKUM

DISERTASI

Diajukan untuk Melengkapi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar Doktor dalam  
Bidang Ilmu Teknik Kimia


Oleh:

SELPIANA

NIM. 03043681722009

Palembang, Mei 2023

Promotor

  
Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU  
NIP. 195610241981032001

Ko-Promotor

  
Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU  
NIP. 195603071981031010

Mengetahui,

Dekan Fakultas Teknik

  
Dr. Ir. Ariansyah, M.T.  
NIP. 196706081995121002



Koordinator Program Doktor Ilmu Teknik

  
Dr. Ir. Ariansyah, M.T.  
NIP. 196706081995121002



## HALAMAN PERSETUJUAN

Disertasi berjudul "Preparasi Material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Diaplikasikan pada Sintesis Limonene dari Karet Alam Menggunakan Metode Pirolisis Vakum" telah dipertahankan di hadapan tim penguji pada ujian Disertasi Program Doktor Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya pada hari Jumat tanggal 12 Mei 2023.

Palembang, 12 Mei 2023

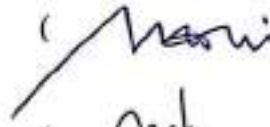
### Ketua Tim Penguji:

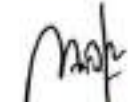
Dr. Ir. Bhakti Yudho Suprpto, S.T., M.T., IPM  
NIP. 197502112003121002

(  )

### Anggota Tim Penguji:

1. Prof. Dr. Ir. H. Muhammad Said, M.Sc  
NIP. 196108121987031003
2. Ir. Erna Yuliwati, M.T., Ph.D  
NIDN. 0228076701
3. Dr. David Bahrin, S.T., M.T.  
NIP. 198110312005011003
4. Dian Kharismadewi, S.T., M.T., Ph.D  
NIDN. 0222048201

(  )

(  )

(  )

(  )

Mengetahui,

Dean Fakultas Teknik



Dr. Ir. Djoni Arliansyah, M.T.  
NIP. 196706151995121002

Koordinator Program Doktor Ilmu Teknik



Ir. Lukman, M.T.  
NIP. 195903211987031001

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah karena limpahan rahmat Allah SWT penulis dapat menyelesaikan disertasi dengan judul "**Preparasi Material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Diaplikasikan pada Sintesis Limonene dari Karet Alam Menggunakan Metode Pirolisis Vakum**" yang merupakan salah satu persyaratan untuk menyelesaikan studi Doktor Ilmu Teknik pada Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya.

Dalam menyelesaikan disertasi ini penulis memperoleh bantuan dari berbagai pihak, dalam kesempatan ini penulis juga menyampaikan ucapan terimakasih kepada :

1. Rektor Universitas Sriwijaya Prof. Dr. Ir. H. Anis Saggaff, MSCE., IPU., ASEAN.Eng yang telah memberikan kesempatan untuk menempuh pendidikan Doktor.
2. Dekan Fakultas Teknik Prof. Dr. Ir. H. Joni Arliansyah M.Eng yang telah memberikan izin untuk menempuh pendidikan pada Prodi Doktor Ilmu Teknik Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya .
3. Prof. Dr. Ir. Nukiman, M.T selaku Ketua Prodi Doktor Ilmu Teknik Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya yang telah memberikan kelancaran pelayanan dalam urusan Akademik.
4. Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU dan Prof Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA , IPU selaku Promotor yang telah memberikan banyak ilmu, bantuan, dukungan, doa serta semangat dalam menyelesaikan pendidikan Doktor.
5. Pimpinan Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya, Dr. Tuti Indah Sari, S.T. M.T dan Dr. Fitri Hadiyah, ST.,M.T. untuk dukungannya selama menjalani pendidikan.

Penulis mempersembahkan pencapaian ini untuk keluarga khususnya orang tua yang telah memberikan sepenuh harapan hingga semua ini terwujud. Untuk suami dan ananda terima kasih untuk dukungannya selama ini.

Semoga disertasi ini dapat menjadi amal jariah bagi penulis dan bermanfaat bagi para pembaca.

Penulis,

Selpiana

## RINGKASAN

PREPARASI MATERIAL  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> DIAPLIKASIKAN PADA SINTESIS LIMONENE DARI KARET ALAM MENGGUNAKAN METODE PIROLISIS VAKUM

Karya Tulis Ilmiah berupa Disertasi, Mei 2023

Selpiana, Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU dan Prof. Dr. Ir. H. Muhammad Djoni Bustan, M.Eng, IPU

iv+ 206 halaman, 64 Gambar, 20 Tabel, 1 Lampiran

Karet alam merupakan sumber daya hayati andalan Indonesia. Namun sejak tahun 2013 harga karet alam Indonesia fluktuatif cenderung menurun. Hal tersebut berdampak langsung pada perekonomian rakyat karena kepemilikan perkebunan karet terbesar adalah perkebunan karet rakyat. Senyawa dominan karet alam adalah *Havea Brasiliensis* yang banyak mengandung *cis 1,4 polyisoprenes*. *Limonene* dipakai sebagai alternatif pengganti *chlorofluorocarbons* (CFCs), metil etil keton (MEK), *xylene*. Permintaan pasar *limonene* pada tahun 2015 adalah 2,5 juta ton dan diperkirakan akan terus meningkat mencapai lebih dari 3,3 juta ton pada tahun 2023. Dalam penelitian ini, akan dilakukan kajian mengenai proses preparasi, dan pengaplikasian material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sebagai katalis yang berperan membantu proses konversi karet alam yang mengandung senyawa dominan *cis 1,4 polyisoprene* menggunakan peralatan terintegrasi,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sebagai katalis bersifat *amphoteric* dan rute proses terbaru. Penelitian ini melalui tiga tahap proses untuk menghasilkan produk utama *limonene* dengan *yield* dan konsentrasi yang tinggi, masing-masing tahapan merupakan satu kesatuan dan saling terikat dan mempengaruhi. Penelitian menghasilkan *limonene* 74.87% dengan menggunakan material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sebagai katalis dengan metode pirolisis vakum.

**Kata kunci:** Karet alam,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, *amphoteric*, *limonene*, pirolisis vakum.

## SUMMARY

Scientific Papers in the form of Dissertation, May 2023

Selpiana, Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU dan Prof. Dr. Ir. H. Muhammad Djoni Bustan, M.Eng, IPU

iv+ 206 pages, 64 pictures, 20 Tables, 1 attachment.

Natural rubber is Indonesia's mainstay of biological resources. However, since 2013 the price of Indonesia's natural rubber has fluctuated, tended to decline. This has a direct impact on the people's economy because the largest ownership of rubber plantations is smallholder rubber plantations. The dominant compound of natural rubber is *Hevea Brasiliensis* which contains a lot of cis 1,4 polyisoprene. Limonene is used as an alternative to chlorofluorocarbons (CFCs), methyl ethyl ketone (MEK), and xylene. The market demand for limonene in 2015 was 2.5 million tons and is expected to continue to increase to more than 3.3 million tons in 2023. In this research, a study will be carried out regarding the preparation process, and the application of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> material as a catalyst which plays a role in assist the conversion process of natural rubber containing the dominant compound cis 1,4 polyisoprene using integrated equipment,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> as a catalyst which is amphoteric and a renewable process route. This research went through three stages of the process to produce the main limonene product with high yield and concentration, each stage is an integral part and is interrelated and influences one another. The research produced 74.87% limonene using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> material as a catalyst using the vacuum pyrolysis method.

**Keywords:** Natural rubber,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, amphoteric, limonene, vacuum pyrolysis.

Palembang, Mei 2023

Promotor

Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU  
NIP. 195610241981032001

Ko-Promotor

Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU  
NIP. 195603071981031010

Mengetahui,  
Koordinator Program Doktor Ilmu Teknik

Prof. Dr. Ir. Nukman, M.T.  
NIP. 195903211987031001

## PERNYATAAN INTEGRITAS

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Selpiana  
NIM : 03043681722009  
Judul : Preparasi Material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Diaplikasikan pada Sintesis Limonene dari Karet Alam Menggunakan Metode Pirolisis Vakum

Menyatakan bahwa Disertasi saya merupakan hasil karya sendiri didampingi oleh Promotor dan Ko Promotor. Apabila ditemukan Unsur Penjiplakan/ Plagiat dalam Disertasi ini, saya bersedia menerima sanksi akademik yang berlaku dari Universitas Sriwijaya.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan sesungguhnya dan dengan sebenarnya.



Palembang, Mei 2023



Selpiana

NIM. 03043681722009



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
HALAMAN PENGESAHAN .....	ii
HALAMAN PERSETUJUAN .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
RINGKASAN .....	vi
PERNYATAAN INTEGRITAS .....	viii
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR TABEL .....	xv
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Permasalahan Penelitian .....	9
1.3. Tujuan Penelitian .....	13
1.4. Manfaat Penelitian .....	14
1.5. Batasan Masalah Penelitian .....	14
1.6. Hipotesis Penelitian .....	15
1.7. Kerangka Penelitian .....	16
1.8. Penelitian Terdahulu .....	17
1.8.1. Penelitian Sintesis $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	17
1.8.1. Penelitian Sintesis <i>Limonene</i> .....	19
1.9. Keterbaruan Penelitian ( <i>Novelty</i> ) .....	23
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Karet Alam .....	24
2.1.1. Komposisi Lateks Karet Alam .....	26
2.1.2. Karet Alam Indonesia .....	30
2.1.3. <i>Standard Indonesian Rubber (SIR)</i> .....	32
2.2. <i>Polyisoprene</i> .....	33
2.2.1. <i>Cis-1,4-polyisoprene</i> .....	34
2.2.2. <i>Trans-1,4 polyisoprene</i> .....	35
2.3. <i>Limonene</i> .....	40
2.4. Termokimia Konversi Biomassa .....	46
2.4.1. Pirolisis .....	47
2.4.2. Klasifikasi metode pirolisis .....	51
2.4.3. Keuntungan pirolisis ditinjau dari segi ekonomis dan lingkungan .....	53
2.4.4. Teknologi Pirolisis Sintesis <i>Limonene</i> .....	55
2.5. <i>Pyrolyser (Pyrolysis Reactor)</i> .....	58
2.5.1. <i>Fixed bed pyrolyser</i> .....	59
2.6. Katalis .....	62
2.6.1. Energi Aktivasi .....	65
2.6.2. Persamaan Arrhenius .....	67
2.6.3. Karakterisasi katalis .....	69

2.6.4.	Kinerja Katalis .....	71
2.6.5.	Fasa Katalis .....	73
2.6.6.	Tahapan Reaksi Katalitik .....	75
2.6.7.	Adsorpsi Desorpsi Isotermal .....	76
2.6.8.	Mekanisme Perengkahan Katalitik .....	78
2.7.	$\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	80
2.8.	Elektrodeposisi .....	87
2.8.1.	Mekanisme Kerja Elektrodeposisi .....	88
2.8.2.	Faktor-faktor yang Mempengaruhi Proses Elektrodeposisi .....	90
2.9.	Konversi Natural Rubber menjadi <i>Limonene</i> .....	91
2.10.	Depolimerisasi .....	93
2.11.	Reaksi <i>Diels Alder</i> .....	95
2.11.1.	Mekanisme Reaksi <i>Diels Alder</i> .....	95
2.11.2.	Diena .....	97
2.11.3.	Dienofil .....	97
2.11.4.	Jenis reaksi <i>Diels-Alder</i> .....	98
2.12.	Mekanisme Degradasi Cis 1,4 <i>polyisoprene</i> .....	99
2.13.	Metode Karakterisasi .....	107
2.13.1.	Sifat-sifat Partikel .....	108
2.13.2.	Brunauer-Emmet-Teller (BET) .....	110
2.13.3.	Scanning Electron Microscopy dengan Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Mapping (SEM-EDS mapping) .....	111
2.13.4.	Analisa Polarisasi Potensiodinamik .....	111
2.13.5.	Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) .....	113
 <b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>		
3.1.	Tempat dan Waktu Penelitian .....	116
3.2.	Alat dan Bahan .....	116
3.3.	Variabel Penelitian .....	117
3.3.1.	Variabel Bebas .....	117
3.3.2.	Variabel Terikat .....	117
3.3.3.	Variabel Kendali .....	117
3.4.	Prosedur Penelitian .....	117
3.5.	Diagram Alir Penelitian .....	121
3.6.	Matriks Penelitian .....	125
3.7.	Rangkaian Peralatan Terintegrasi Sintesis Limonene .....	126
 <b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1.	Karakterisasi Material $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	127
4.1.1.	Polarisasi Potensiodinamik .....	128
4.1.2.	Pertambahan Massa Katoda .....	135
4.1.3.	<i>Current Efficiency</i> Katoda .....	138
4.1.4.	<i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> (SEM-EDS) .....	139

4.1.4.1. Pengamatan Topografi dan Morfologi Sampel.....	135
4.1.4.2. Distribusi dan Komposisi Unsur .....	141
4.1.5. Karakterisasi $\beta$ -PbO <sub>2</sub> dengan <i>X-Ray Diffraction</i> .....	144
4.1.6. Karakterisasi Luas Permukaan dan Pori $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	145
4.2. Degradasi Karet Alam .....	148
4.2.1. Pengaruh Temperatur dan Waktu terhadap Degradasi Karet Alam (Tanpa Katalis).....	148
4.2.2. Pengaruh Persentase Katalis dan Waktu pada Proses Degradasi Karet Alam (Berkatalis).....	154
4.2.3. Distribusi Produk yang Teridentifikasi Selama Degradasi Karet Alam Tanpa Katalis dan Berkatalis .....	157
4.2.4. Mekanisme Reaksi Degradasi Karet alam .....	168
4.2.5. <i>Yield</i> Senyawa Hasil Degradasi Karet Alam tanpa Katalis dan Berkatalis.....	175
4.2.6. Konversi Degradasi Karet Alam tanpa Katalis dan Berkatalis .....	176

## DAFTAR PUSTAKA

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 1.1.</b>	Kerangka penelitian sintesis <i>limonene</i> dari karet alam.....	16
<b>Gambar 2.1.</b>	<i>Cis 1,4 Polyisoprene</i> .....	34
<b>Gambar 2.2.</b>	<i>Trans 1,4 Polyisoprene</i> .....	35
<b>Gambar 2.2.</b>	<i>Trans 1,4 Polyisoprene</i> .....	35
<b>Gambar 2.3.</b>	<i>Limonene</i> .....	41
<b>Gambar 2.4.</b>	Proses Pirolisis yang menghasilkan monomer, dimer, trimer ....	47
<b>Gambar 2.5.</b>	Jenis reaktor pirolisis .....	59
<b>Gambar 2.6.</b>	Diagram alir untuk pirolisis unggun tetap ban bekas pada skala pilot .....	60
<b>Gambar 2.7.</b>	Reaktor <i>fixed bed</i> horizontal .....	61
<b>Gambar 2.8.</b>	Profil Energi Potensial Reaksi (a) Tanpa Katalis dan (b) dengan Katalis .....	63
<b>Gambar 2.9.</b>	Perbandingan Profil Konversi Reaksi Versus Waktu Reaksi ....	65
<b>Gambar 2.10.</b>	Profil Energi Potensial untuk Reaksi (a) Eksotermik dan (b) Endotermik .....	67
<b>Gambar 2.11.</b>	Tahapan Reaksi Katalitik .....	75
<b>Gambar 2.12.</b>	Klasifikasi Adsorpsi Desorpsi Isotermal Berdasarkan IUPAC.....	78
<b>Gambar 2.13.</b>	Mekanisme Reaksi Basa dan Asam .....	83
<b>Gambar 2.14.</b>	Mekanisme Katalisis Oksida Logam .....	85
<b>Gambar 2.15.</b>	Mekanisme Sintesis Limonene Menggunakan $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	86
<b>Gambar 2.16.</b>	Keunggulan Proses Elektrodeposisi .....	87
<b>Gambar 2.17.</b>	Interaksi Ikatan HOMO dan LUMO .....	96
<b>Gambar 2.18.</b>	Inisiasi depolimerisasi generasi radikal dengan pemotongan ikatan $\beta$ pada ikatan rangkap dalam <i>cis-1,4-polyisoprene</i> .....	99
<b>Gambar 2.19.</b>	Depropagasi (unzip) radikal alilik 1 dan 2 menjadi monomer <i>isoprene</i> . .....	100
<b>Gambar 2.20.</b>	Siklisasi intramolekul dan pemotongan radikal alilik 1 menjadi <i>limonene</i> . .....	100
<b>Gambar 2.21.</b>	Mekanisme dekomposisi pirolitik karet alam menjadi monomer <i>limonene</i> dan <i>isoprene</i> . .....	103
<b>Gambar 2.22.</b>	Degradasi <i>1,4 Polyisoprene</i> dan siklisasi radikal bebas .....	104
<b>Gambar 2.23.</b>	Reaksi hidrogenasi dan siklisasi senyawa limonene .....	104
<b>Gambar 2.24.</b>	Pembentukan xylene dan benzene .....	105
<b>Gambar 2.25.</b>	Reaksi pembentukan toluene .....	105
<b>Gambar 2.26.</b>	Pembentukan senyawa naftalena .....	106
<b>Gambar 2.27.</b>	Mekanisme pembentukan <i>limonene</i> dari <i>isoprene</i> melalui Reaksi Diels Alder .....	106
<b>Gambar 2.28.</b>	Mekanisme dekomposisi <i>polyisoprene</i> menjadi propilene dan <i>limonene</i> .....	107
<b>Gambar 3.1.</b>	Diagram alir penelitian tahap ke-1.....	121
<b>Gambar 3.2.</b>	Diagram alir penelitian tahap ke-2.....	122

<b>Gambar 3.3.</b>	Diagram alir penelitian tahap ke-3 tanpa katalis .....	123
<b>Gambar 3.4.</b>	Diagram alir penelitian tahap ke-3 berkatalis .....	124
<b>Gambar 3.5.</b>	Rangkaian Peralatan Terintegrasi Sintesis Limonene .....	126
<b>Gambar 4.1.</b>	Rangkaian sel elektroda pada pengujian polarisasi Tafel .....	129
<b>Gambar 4.2.</b>	Polarisasi Tafel .....	130
<b>Gambar 4.3.</b>	Kurva Polarisasi Tafel 6 V pada variasi konsentrasi asam sulfat .....	131
<b>Gambar 4.4.</b>	Kurva Polarisasi Tafel 9 V pada variasi konsentrasi asam sulfat .....	131
<b>Gambar 4.5.</b>	Kurva Polarisasi Tafel 12 V pada variasi konsentrasi asam sulfat .....	131
<b>Gambar 4.6.</b>	Pertambahan Massa Katoda pada: a. 6 V; b. 9 V; c. 12 V. ....	136
<b>Gambar 4.7.</b>	Pengaruh Konsentrasi $H_2SO_4$ terhadap <i>Current efficiency</i> katoda .....	138
<b>Gambar 4.8.</b>	Hasil pengamatan <i>scanning electron microscopy</i> dengan perbesaran (200 kali, 1000 kali, dan 5000 kali) pada a. 6 V; b. 9 V ; c. 12 V .....	139
<b>Gambar 4.9.</b>	a. <i>multi-element energy dispersive X-ray spectroscopy mapping</i> b. <i>mapping</i> unsur C, O, and Pb at 6 V. ....	141
<b>Gambar 4.10.</b>	a. <i>multi-element energy dispersive X-ray spectroscopy mapping</i> b. <i>mapping</i> unsur C, O, and Pb at 9 V. ....	142
<b>Gambar 4.11.</b>	a. <i>multi-element energy dispersive X-ray spectroscopy mapping</i> b. <i>mapping</i> unsur C, O, and Pb at 12 V. ....	143
<b>Gambar 4.12.</b>	Karakterisasi $\beta$ - $PbO_2$ berdasarkan analisa <i>X-Ray Diffraction</i> ..	145
<b>Gambar 4.13.</b>	Adsorpsi Desorpsi Isotermal dengan Gas Nitrogen .....	146
<b>Gambar 4.14.</b>	Distribusi Ukuran Pori .....	147
<b>Gambar 4.15.</b>	Pengaruh temperature: a. 300°C, b. 330°C, c. 360°C dan waktu terhadap proses pirolisis tanpa katalis. ....	150
<b>Gambar 4.16.</b>	Pengaruh persentase katalis: a. 5%, b. 10%, c. 15% terhadap Proses pirolisis berkatalis .....	155
<b>Gambar 4.17.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>limonene</i> . ....	158
<b>Gambar 4.18.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>alkene</i> . ....	159
<b>Gambar 4.19.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>cycloalkene</i> . ....	161
<b>Gambar 4.20.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>1,5-Cyclooctadiene, 1,5-dimethyl-</i> .....	162
<b>Gambar 4.21.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>xylene</i> .....	163
<b>Gambar 4.22.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>benzene</i> .....	165
<b>Gambar 4.23.</b>	Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap pembentukan senyawa <i>polycyclic</i> .....	167
<b>Gambar 4.24.</b>	Mekanisme degradasi karet alam ( <i>cis 1,4 polyisoprene</i> ) katalis $\beta$ - $PbO_2$ menjadi <i>limonene</i> (skema 1) .....	170

<b>Gambar 4.25.</b> Mekanisme jalur pembentukan radikal dari 1,4 cis <i>Polyisoprene</i> (skema 2).....	171
<b>Gambar 4.26.</b> Mekanisme pembentukan C5-C8 dari degradasi 1,4 cis <i>Polyisoprene</i> (skema 3).....	172
<b>Gambar 4.27.</b> Mekanisme pembentukan pembentukan <i>cycloheptadiene</i> (skema 4).....	173
<b>Gambar 4.28.</b> Mekanisme pembentukan senyawa aromatik (skema 5).....	174
<b>Gambar 4.29.</b> Proses tanpa katalis dan berkatalis terhadap <i>yield</i> senyawa ....	175
<b>Gambar 4.30.</b> Konversi Degradasi Karet Alam tanpa Katalis dan Berkatalis	177

## DAFTAR TABEL

Tabel 1.1. Penelitian terdahulu sintesis $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	17
Tabel 1.2. Penelitian terdahulu sintesis <i>limonene</i> .....	19
Tabel 2.1. Komposisi lateks dan karet alam.....	26
Tabel 2.2. Karakteristik karet alam.....	28
Tabel 2.3. Negara penghasil karet alam dunia.....	30
Tabel 2.4. Provinsi dengan perkebunan karet terluas.....	31
Tabel 2.5. Provinsi Penghasil Karet Kering.....	31
Tabel 2.6. SNI 06-1903-2000.....	33
Tabel 2.7. Perbedaan <i>Polyisoprene</i> alami dan sintetis.....	36
Tabel 2.8. Sifat kimia <i>isoprene</i> .....	38
Tabel 2.9. Sifat <i>Limonene</i> .....	41
Tabel 3.1. Variabel Bebas Berdasarkan Tahapan Penelitian.....	115
Tabel 3.2. Variabel Terikat Berdasarkan Tahapan Penelitian.....	115
Tabel 3.3. Variabel Kendali Berdasarkan Tahapan Penelitian.....	116
Tabel 3.4. Matriks Penelitian tahap ke-2.....	123
Tabel 3.5. Matriks Penelitian tahap ke-3 (tanpa katalis).....	123
Tabel 3.6. Matriks Penelitian tahap ke-3 (berkatalis).....	123
Tabel 4.1. $E_{corr}$ , <i>current density</i> , dan laju korosi 6 V terhadap variasi konsentrasi asam sulfat.....	132
Tabel 4.2. $E_{corr}$ , <i>current density</i> , dan laju korosi 9 V terhadap variasi konsentrasi asam sulfat.....	132
Tabel 4.3. $E_{corr}$ , <i>current density</i> , dan laju korosi 6 V terhadap variasi konsentrasi asam sulfat.....	133

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1. Latar Belakang**

Indonesia merupakan negara yang memiliki kekayaan alam melimpah, baik kekayaan alam biotik maupun abiotik. Karet merupakan salah satu kekayaan alam biotik di Indonesia. Secara umum perkembangan luas areal karet di Indonesia menunjukkan peningkatan sejak tahun 1980-2000, dengan rata-rata pertumbuhan sebesar 1,78% per tahun yaitu dari 2,38 juta ha pada tahun 1980 menjadi 3,37 juta ha pada tahun 2000. Pada periode 20 tahun terakhir yaitu 2001-2020 masih mengalami pertumbuhan positif, tetapi pertumbuhan lebih kecil dari periode pertama yaitu rata-rata 0,46% per tahun, yaitu dari 3,34 juta hektar tahun 2001 menjadi 3,69 juta hektar tahun 2020. Kepemilikan perkebunan karet di Indonesia mayoritas dikuasai oleh Perkebunan Rakyat (PR) yaitu sebesar 82,67%, Perkebunan Besar Negara (PBN) 7,47% dan Perkebunan Besar Swasta (PBS) 9,86% [1].

Peningkatan luas areal lahan karet ini menyebabkan peningkatan produktivitas produksi karet alam Indonesia. Pada lima tahun terakhir Indonesia menjadi produsen karet alam kedua terbesar setelah Thailand di dunia dengan produksi sebesar 23,44% atau rata-rata sebesar 3,37 juta ton dari total produksi dunia. Pertumbuhan produksi karet nasional diperkirakan meningkat perlahan hingga 2024 sebesar 1,70% [1].

Berdasarkan data FAO rata-rata tahun 2013-2017, Indonesia adalah negara pengeksport karet alam terbesar di dunia yang memberikan kontribusi hingga 34,30% terhadap total ekspor karet alam dunia atau rata-rata ekspor 2,76 juta ton/tahun. Posisi kedua negara eskportir karet adalah Thailand dengan kontribusi hanya sebesar 30,24% atau setara 2,43 juta ton/tahun, posisi ke-3 ditempati Malaysia dengan kontribusi 8,39%. Sedangkan Vietnam berada pada posisi ke-4 dengan kontribusi hanya sebesar 7,67 %. Adapun sebaran negara tujuan eksport karet Indonesia ada enam puluh satu negara,



adapun negara dengan permintaan tertinggi adalah Amerika Serikat, Jepang, India, Cina, Korea Selatan [2]. Namun, meskipun memiliki perkebunan karet yang lebih luas, Indonesia secara konsisten kalah dari Thailand dalam hal output karena produktivitas perkebunan karetnya rendah di 1,1 ton per hektar per tahun dibandingkan dengan Thailand sebesar 1,7 ton per hektar.

Karet merupakan kekayaan alam hayati andalan Indonesia, sehingga diharapkan dengan ekspor karet dapat meningkatkan pendapatan negara. Namun hal tersebut bertentangan dengan kenyataan bahwa harga karet pada tujuh tahun terakhir tahun 2014-2020 fluktuatif, tetapi cenderung turun. Pada Januari 2014 sampai Januari 2016 terus mengalami penurunan, jika pada Januari 2014 harga karet masih bertengger di harga 2,14 US\$/kg, maka pada Januari 2016 turun mencapai titik terendah sehingga hanya mencapai 1,08 US\$/kg. Kemudian secara perlahan dari Februari 2016 sampai Februari 2017 harga karet terus mengalami peningkatan hingga puncaknya pada bulan Februari tahun 2017, yaitu mencapai di atas 2,23 US\$/kg. Namun sejak Maret 2017 sampai Desember 2019 harga karet alam dunia terus mengalami penurunan sampai mencapai titik terendah pada November 2018 yaitu hanya mencapai 1,23 US\$/kg. Penurunan tajam harga karet dunia terjadi pada tahun 2017, pada pada bulan Februari 2017 harga karet masih bertengger di harga 2,23 US\$/kg, namun bulan Juni 2017 harga karet merosot hingga mencapai 1,44 US\$/kg atau turun sebesar 55,10%. Selama Juni 2019 – Mei 2020 harga karet dunia masih cenderung turun di harga yang relatif rendah, dengan kisaran harga antara 1,51 US\$/kg di Bulan Juni 2019 sampai 1,11 US\$/kg di bulan April 2020. Harga bulanan karet dunia selama periode Januari 2014 sampai Mei 2020 rata-rata turun 0,64% per bulan. Harga bulanan karet dunia di tahun 2016 cukup baik dengan rata-rata peningkatan harga 4,71% per bulan. Sebaliknya pada tahun 2017 harga bulanan karet rata-rata turun sebesar 1,97% per bulan. Begitu juga di tahun 2018 harga bulanan karet di pasar dunia rata-rata turun sebesar 1,16% per bulan. Sebaliknya di tahun 2019 ada kenaikan harga bulanan karet sebesar 1,33% per bulan, dan tahun 2020 sejak Januari–Mei rata-rata harga karet turun 5,08% per bulan. Posisi harga karet di bulan April 2020 sebesar 1,11 US\$/kg dan di bulan Mei 2020 sebesar 1,12 US\$/kg.

Banyak faktor yang menyebabkan harga karet di pasaran internasional tak kunjung naik sejak 2013. Salah satu faktor harga karet tidak pernah naik karena kelebihan suplai di pasar ekspor, mengingat terdapat sejumlah negara baru yang menjadi eksportir karet. Sebelumnya produksi karet alam dunia hanya berasal dari enam negara penghasil karet alam yaitu Thailand, Indonesia, Vietnam, India, China, dan Malaysia dengan pangsa pasar 85,1 persen. Kemudian, negara produsen baru muncul belakangan seperti Myanmar, Laos, dan Kamboja. Selain faktor tersebut, terjadi situasi yang tidak menguntungkan karena adanya perang dagang, sebagai contoh sebagian pabrik ban dunia, lebih memilih membeli ke Thailand yang menjual lebih murah dari harga karet Indonesia yang berkisar 1,61 dolar AS per kg. Harga karet di pasar berjangka internasional yakni harga karet yang terbentuk di Singapura (SICOM) menjadi acuan transaksi oleh para pelaku bisnis karet alam juga menjadi lemahnya harga karet Indonesia. Lalu, faktor lainnya yakni perkembangan industri otomotif dan ban, saat ini terjadi penurunan ekonomi global sehingga terjadi menurun permintaan terhadap kendaraan. Sementara karet alam dikonsumsi sebanyak 70 persen untuk industri ban dunia. Produksi karet di tiga negara International Tripartite Rubber Council (ITRC) hingga Agustus 2019 diperkirakan hanya mencapai 480.000 ton, tetapi kondisi ini belum berdampak pada kenaikan harga. Pada 2019 harga karet masih di bawah standar yakni hanya sekitar US\$1,3/kg FOB, sehingga harga karet di tingkat petani hanya sekitar Rp5.000/kg-Rp7.000/kg, dan di kelompok tani berkisar Rp8.000/kg-Rp9.000/kg. Data menunjukkan terjadi penurunan ekspor karet Sumatera Selatan pada Mei 2019 sebesar 22 persen, sejalan penurunan produksi karet provinsi Sumatera Selatan yang menyusut hingga 40 persen menjadi 583.000 ton per kuartal I 2019. Padahal pada 2017-2018, produksi karet secara kuartalan berada di kisaran 971.000 ton [3].

Penurunan harga karet alam global telah mengakibatkan penurunan harga tingkat petani di seluruh Indonesia dan pasar penghasil karet lainnya. Petani kecil Indonesia berada di bawah tekanan khusus mengingat masalah produktivitas yang buruk dan industri hilir lokal yang lemah untuk mendukung sektor ini melalui palung siklus komoditas. Menurut Gapkindo, banyak petani karet yang kini masuk

dalam kategori berpenghasilan rendah karena hasil panemnya sudah tidak mampu memenuhi kebutuhannya lagi. Selain itu, sebagian besar petani karet Indonesia adalah pekerja pertanian dan petani penyewa yang harus membagi hasil panen mereka dengan pemilik tanah. Akibatnya, banyak petani karet yang beralih profesi dan menjadi buruh di perkebunan kelapa sawit.

Dampak langsung kepada petani karet yang memiliki perkebunan secara pribadi dan tidak berbentuk badan usaha yang dikelompokkan dalam Perkebunan Rakyat (PR). Sebagai gambaran, dari seratus pohon karet akan mendapat *income* sebesar Rp. 2.316.000, sedangkan modal yang dikeluarkan sebesar adalah Rp. 1.657.000 yaitu sebesar 71,54 % dari nilai produksi. Adapun rincian modal yang utama adalah untuk pemeliharaan dan upah pekerja. Dari 100 pohon karet hanya diperoleh *profit* sebesar Rp. 659.390. Jika dibandingkan dengan keuntungan yang diperoleh dari tanaman perkebunan lain seperti sawit yang menghasilkan Rp.6.500.000 / 100 pohon dan cengkeh Rp. 15.000.000 / 100 pohon [4] maka keuntungan yang dihasilkan oleh perkebunan karet relatif kecil. Keuntungan yang minim tersebut menyebabkan petani karet banyak beralih ke tanaman perkebunan lain diantaranya kelapa sawit yang dianggap lebih menjanjikan ditinjau dari stabilitas harga CPO dan penerapan biodiesel 20% (B20) oleh pemerintah. Melalui analisa anova yang disampaikan dalam [4] diperkirakan produktivitas karet akan tetap mengalami perlambatan hingga lima tahun ke depan sampai tahun 2022 dengan pertumbuhan rata-rata hanya 0,04%/tahun. Untuk mengantisipasi melemahnya perekonomian rakyat khususnya petani karet maka perlu dilakukan usaha alternatif untuk memanfaatkan karet alam menjadi produk yang lebih berdaya guna dan bernilai ekonomis.

Karet (*Hevea brasiliensis*) di Indonesia berasal dari Amerika Selatan diperkenalkan oleh H. A Wickham pada tahun 1864 merupakan rintisan tanaman karet di wilayah Asia Tenggara. Lateks merupakan hasil yang diperoleh dari pohon karet dengan cara disadap antara kulit pohon karet dan kambium, lateks merupakan cairan putih atau kekuningan [5]. Lateks mengandung *polyisoprene* yang tersusun dari polimer 2 methyl 1,3 butadiene terdiri dari *cis-1,4 polyisoprene*

dan [4], *trans-1,4 polyisoprene* [6], bersifat elastis atau elastomer [7] yang mengandung 3.000– 6.000 satuan *isoprene* [8].

*Polyisoprene* yang terdapat pada karet alam dengan proses *pyrolysis* dengan pengaruh temperatur mengakibatkan ikatan *polyisoprene* mengalami pelemahan pada ikatan  $\beta$  yaitu bagian yang memiliki energi ikatan yang paling lemah, kondisi ini memungkinkan pembentukan radikal bebas yang akan mengalami resonansi sehingga terbentuknya unit-unit monomer *isoprene* ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub> [9]. Unit monomer-monomer *isoprene* ini akan membentuk dimerisasi dan trimerisasi sesuai dengan kondisi termal yang sesuai yang digunakan [10]. Menurut eksperimen yang dilakukan [11] dengan menggunakan metode komputasi dengan pendekatan Gaussian, dimerisasi *isoprene* akan membentuk empat kemungkinan struktur *monoterpene* siklik yaitu *sylvestrene*, *limonene*, *2,4 dimethyl 4 vinyl cyclohexene*, *1,4 dimethyl vinyl cyclohexene*.

*Limonene* ( $C_{10}H_{16}$ ) termasuk golongan *monoterpene* merupakan cairan yang tidak berwarna pada temperatur ruang, memiliki tiga bentuk yaitu *d-limonene*, *l-limonene* dan *dl-limonene* (*dipentene*). *D-limonene*, *l-limonene* dan *dl-limonene* merupakan isomerisasi rasemic, mempunyai sifat fisik yang sama kecuali aktivitas optikal [9], [12]. Pertumbuhan penggunaan *limonene* di bidang industri berkembang pesat sejak 20 tahun yang lalu. Ada banyak kegunaan *limonene* di industri yaitu sebagai solvent, resin, perekat dan sebagai pendispersi pigmen, pewangi beralkohol, spearmint pada pasta gigi dan juga sebagai pengencer minyak pinus, serta sebagai pembersih tangan tanpa air. Penggunaan *limonene* sebagai solvent semakin meningkat karena penggunaan *limonene* lebih aman dan ramah lingkungan serta bersifat *biodegradable*. *Limonene* dipakai sebagai alternatif pengganti *chlorofluorocarbons* (CFCs) yang biasanya digunakan sebagai pelarut di industri [9]. Meskipun *limonene* digunakan secara langsung sebagai aroma alami dalam minyak atsiri atau parfum, nilai utamanya adalah sebagai prekursor untuk sintesis kimia turunannya yang teroksidasi, biasanya senyawa dengan kerangka karbon yang sama dengan *limonene*.

Turunan beroksigen utama dari *limonene* adalah mentol, carvone, carveol,  $\alpha$  terpineol, *limonene oxide*, *perillyl alcohol* karena khasiatnya sebagai obat,

mereka umumnya lebih mahal daripada *limonene* itu sendiri. *Limonene* dan turunannya khususnya alkohol *perillyl*, digunakan secara preventif dan terapeutik dalam onkologi, karena mampu menghambat pertumbuhan kanker hati, kulit, payudara, paru-paru, pankreas, usus besar dan prostat [13]–[17]. Sifat efek ini didasarkan pada tiga mekanisme: a) modifikasi p21 ras *Oncoproteins*, yang bertanggung jawab untuk sinyal transmisi intraseluler pembelahan sel tumor; b) penghambatan sintesis koenzim Q, dengan tidak adanya sel tumor yang lebih mudah dipecah secara oksidatif; dan c) mengaktifkan ekspresi transformasi faktor pertumbuhan- $\beta$  [18]–[21]. Selain itu, senyawa *limonene* dan *pinene* merupakan bahan awal yang sangat baik untuk sintesis industri dari banyak senyawa berharga lainnya, yang biaya produksinya jauh lebih rendah daripada ketika senyawa tersebut diproduksi dari bahan dasar, seperti produk distilasi minyak mentah [22]. Mentol, turunan dari *limonene*, yang dikenal karena kualitas rasanya dan menjadi obat bius yang sangat baik, digunakan untuk mengurangi iritasi pada selaput lendir dan mendukung dalam pengobatan pilek, lebih dari 30 kali lebih mahal daripada *limonene* [23]. Sifat-sifat d-carvone menyerupai mentol: dapat merangsang sistem saraf, dan di samping itu, dapat menghambat perkecambahan kentang ketika disimpan.

Sifat hidrofobik monoterpena memungkinkan senyawa tersebut digunakan dalam pemecahan batu empedu alami non-invasif [18]. Para-*cymene*, dibentuk oleh dehidrogenasi *limonene*, juga merupakan zat antara yang sangat penting, digunakan dalam produksi *p-cresol*. Semua senyawa ini, bersama dengan *limonene* dan bentuknya yang teroksidasi, adalah komponen minyak atsiri dan digunakan sebagai rasa atau aroma dalam industri makanan, parfum dan kosmetik [22], [23]. Selain itu, *limonene* oksida yang sangat reaktif adalah bahan baku untuk sintesis senyawa yang lebih kompleks yang diperlukan untuk produksi obat-obatan, plastik [21]–[23].

Saat ini penggunaan pelarut dengan tingkat toksinitas yang tinggi seperti *clorofluorocarbon* (CFC), metil etil keton (MEK), *xylene* dan freon semakin menurun. Hal ini disebabkan karena meningkatnya kesadaran pihak industri terhadap bahayanya penggunaan bahan kimia, pelarut kimia dapat mengakibatkan

kerusakan lingkungan, kesehatan dan keselamatan kerja, lebih utama adanya peraturan yang membatasi penggunaan atau dihilangkan. *Limonene* merupakan pelarut yang efektif sebagai pengganti komponen beracun dalam campuran pelarut yang biasa digunakan.

Meningkatnya penggunaan pelarut hijau dan *limonene* yang multi fungsi mendorong kecenderungan pertumbuhan pasar *limonene*. Permintaan pasar *limonene* pada tahun 2015 adalah 2,5 juta ton dan diperkirakan akan terus meningkat mencapai lebih dari 3,3 juta ton pada tahun 2023. Penggunaan *limonene* di industri tiap tahun semakin mengalami peningkatan menjadikan permintaan *limonene* pun makin tinggi, hal ini menyebabkan harga *limonene* di pasaran terus mengalami peningkatan. Pada periode 1986-1988 harga *limonene* 1 US \$/Kg dan meningkat menjadi 9 US \$/Kg dalam kurun 1995-1996, pada tahun 1999 mencapai 10 US \$/Kg [12]. Harga *limonene* saat ini berkisar antara \$200/Kg-\$500/Kg tergantung jenis, spesifikasi dan kemurniannya [24]. Jika ditinjau dari permintaan pasar dan harga jual hingga saat ini maka produksi *limonene* sangat layak untuk dikembangkan dan memiliki nilai ekonomis yang tinggi. Dari ulasan di atas dapat disimpulkan bahwa karet alam yang dominan mengandung *cis 1,4-polyisoprene* dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk pembuatan *limonene*.

Dalam penelitian ini, akan dilakukan kajian mengenai proses preparasi, dan pengaplikasian material  $\beta\text{-PbO}_2$  sebagai katalis yang berperan membantu proses konversi karet alam yang mengandung senyawa dominan *cis 1,4 polyisoprene* menggunakan peralatan terintegrasi,  $\beta\text{-PbO}_2$  sebagai katalis bersifat amphoteric dan rute proses terbarukan. Rekayasa  $\beta\text{-PbO}_2$  menggunakan metode *electrodeposition*.

Penelitian terdahulu mengenai sintesis  $\beta\text{-PbO}_2$  dilakukan oleh Dinesh Pratap Singh, dkk [63]. Lembar timah digunakan sebagai anoda dan lembaran platina berfungsi sebagai katoda dengan variasi tegangan dari 2-6 V antara elektroda. Struktur nano timbal oksida ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ) berukuran mikron dan seperti bunga. Oksidasi anodik pada 2V menghasilkan ukuran tepi yang bervariasi (1-2  $\mu\text{m}$ ) struktur seperti segi enam dalam elektrolit. Ketika potensial yang diterapkan ditingkatkan menjadi 4 V sebuah struktur dari segi enam terdistorsi yang terdiri

dari beberapa struktur seperti bunga diperoleh. Peningkatan lebih lanjut dari potensi naik sampai 6 V menghasilkan struktur seperti bunga dari  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> yang memiliki enam kelopak. Diameter struktur seperti bunga adalah 200-500 nm dan ukuran kelopak adalah 100-200 nm.

Delmastro and M. Maja, 2014 [64], pengaruh *doping* berbagai unsur (Ag, As, Co, Ge, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Te, dan Zn) terhadap rasio O/Pb, pada morfologi, dan pada *self-discharge* alpha dan beta timbal dioksida. Dopan ini meningkatkan rasio O/Pb dan, dengan pengecualian As, Te, Sn, dan Mn dalam bentuk beta, menurunkan tingkat *self-discharge*. Efek pada *morphologi* Ge dan Sn pada konsentrasi lebih dari 100 ppm. Gang Hu dkk, 2015 [65], arus konstan alkali bath, dan bahan anoda *inert* komposit Al/Pb/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Pengaruh komposisi dan suhu pada elektrosintesis. Lapisan deposisi  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> pada permukaan substrat Al/Pb dengan elektrosintesis Lapisan deposisi  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> pada permukaan substrat Al/Pb diselidiki dengan metode polarisasi anodik, diuji dengan cara difraksi sinar-X (XRD) dan pemindaian mikroskop elektron (SEM). Lapisan deposisi  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> dibuat pada permukaan substrat Al/Pb dengan elektrosintesis. Kondisi yang sesuai dapat secara efektif meningkatkan laju pembentukan  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> dan menghindari terjadinya reaksi oksigen evolusi. Lapisan pengendapan  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> yang diperoleh dalam penangas basa memiliki struktur belah ketupat, dan terdiri dari sel unit bola.

Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahap proses sehingga diharapkan dapat menghasilkan produk akhir *limonene* dengan *yield* dan konsentrasi yang tinggi, masing-masing tahapan merupakan satu kesatuan dan saling terikat dan mempengaruhi. Tahap pertama pada penelitian ini bertujuan untuk merancang dan membuat peralatan terintegrasi yang digunakan sebagai tempat proses sintesis *limonene* baik menggunakan katalis atau tanpa katalis. Reaktor yang merupakan alat utama yang dirancang sebagai tempat untuk terjadinya degradasi karet alam baik menggunakan katalis (aplikasi material yang disintesis pada tahap kedua) maupun tanpa katalis.

Pada tahap kedua ini bertujuan untuk sintesis material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dengan rute baru kemudian mengkaji karakteristik material tersebut. Sintesis material dilakukan dengan proses elektrokimia. Sintesis material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> menggunakan

prinsip *electrodeposition*. Material akan dipreparasi dengan memvariasikan voltase, konsentrasi elektrolit dan waktu sebagai variabel yang mempengaruhi proses preparasi.  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ini yang akan digunakan sebagai material untuk membantu sintesis *limonene* dari *cis 1,4 polyisoprenes*. Proses preparasi dilakukan dengan menggunakan peralatan elektrokimia. Tujuan dari tahapan ini adalah untuk mengetahui variabel yang paling tepat untuk preparasi material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> melalui pendekatan pengaruh *current density* terhadap deposisi material yang dihasilkan di elektoda. Karakteristik material hasil preparasi akan dihubungkan terhadap karakteristik fisik dan kimia. Hasil penelitian tahap kedua akan diaplikasikan sebagai material pada konversi *cis 1,4 polyisoprene* menjadi *limonene*.

Material hasil elektrodeposisi dikarakterisasi untuk mengetahui sifat fisik dan kimia material. Karakterisasi diuji dengan analisis polarisasi potensiodinamika dengan menggunakan metode polarisasi Tafel untuk mengkaji pengaruh *current density* terhadap deposisi  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> yang dihasilkan, untuk mengetahui morfologi dan sebaran melalui analisa SEM-EDS *mapping*, XRD, BET.

Tahap ketiga yaitu mengaplikasikan material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> yang dihasilkan pada penelitian tahap kedua dengan menggunakan peralatan terintegrasi yang dirancang pada tahap pertama. Tahap ketiga melalui dua langkah; langkah pertama aplikasi peralatan terintegrasi dengan menggunakan bahan baku karet alam tanpa menggunakan katalis. Langkah kedua yaitu menguji material yang dihasilkan pada tahap kedua yang berfungsi membantu terjadinya degradasi karet alam dengan senyawa dominan *cis 1,4 polyisoprene* menjadi *limonene*, sampel yang dihasilkan dari penelitian tahap ketiga dikarakterisasi menggunakan analisa GC-MS.

Keseluruhan rangkaian penelitian yang diawali dari kajian proses yang dituangkan menjadi peralatan terintegrasi, preparasi material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, aplikasi material menggunakan peralatan terintegrasi diharapkan dapat menghasilkan suatu teknologi dan proses berbasis  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> yang dapat digunakan sebagai katalis pada proses konversi *cis 1,4 polyisoprene* menjadi *limonene*.



## 1.2. Permasalahan Penelitian

Banyak penelitian telah menyelidiki pengaruh suhu pirolisis pada *yield limonene*, suhu diselidiki berkisar dari 300 °C hingga 950 °C. Semua penelitian ini melaporkan hasil *limonene* yang lebih rendah pada suhu yang lebih tinggi. Tren ini sesuai dengan kisaran suhu yang dilaporkan, *limonene* terbentuk (antara 410 dan 430 °C), degradasi dan/atau aromatisasi pada suhu yang lebih tinggi. Pada suhu yang relatif rendah (di bawah sekitar 450 °C) *yield limonene* berkurang karena hasil cairan yang rendah (dan dengan demikian pirolisis tidak lengkap). *Limonene* dengan konsentrasi tinggi dalam minyak pirolisis dari penelitian pada 300 °C, seperti yang dilaporkan oleh Laresgoiti et al., Jauh lebih rendah jika dipertimbangkan berdasarkan berat sampel. Sebenarnya, sekitar dua kali lipat *limonene* diperoleh pada 400 dan 500 °C [25]. Penelitian dengan variabel suhu antara 400–500 °C menghasilkan *limonene* maksimum, dilaporkan pada suhu 400 °C [25], 425 °C [26]–[28], 450 °C [29], [30], 475 °C [31], atau 500 °C [32] untuk penelitian yang berbeda. Variasi suhu untuk *yield limonene* maksimum terutama dipengaruhi suhu. Pada suhu masing-masing 500 °C dan 570 °C [32], [33], sedangkan di atas 600 °C hasil ini tidak melebihi sekitar 1,5% berat [32], [34]. Selain itu, harus diperhatikan bahwa jika laju pemanasan rendah dan suhu pirolisis (akhir) melebihi suhu ketika ban benar-benar terpirolisis (yaitu sekitar 550 °C), suhu pirolisis akhir ini tidak akan berpengaruh pada distribusi produk [25], [32], [34].

Penelitian yang secara khusus menyelidiki pengaruh laju pemanasan pada hasil *limonene* akhir [45]. Dua laju pemanasan berbeda dibandingkan (5 dan 35 °C /min), dengan suhu akhir pirolisis 400 °C, dan *yield limonene* tertinggi diperoleh pada laju pemanasan rendah. Sayangnya, penelitian ini tidak melaporkan hasil *limonene* pada suhu pirolisis yang lebih tinggi untuk laju pemanasan yang berbeda. Laju pemanasan juga memiliki pengaruh pada suhu dalam partikel ban, terutama dengan ukuran partikel sampel [35]. Jadi kecenderungan yang diamati [36] bisa berbeda untuk ukuran partikel yang berbeda. Sayangnya, tidak ada hasil yang tersedia untuk pengaruh ukuran partikel pada *yield limonene*.

Undri dkk. mempelajari pirolisis limbah ban menggunakan pemanasan gelombang mikro [37]. Ternyata sangat rumit untuk mengukur (atau bahkan memperkirakan) suhu pirolisis yang sebenarnya, menggunakan daya gelombang mikro di atas kuadrat massa sampel ( $Pm^{-2}$ ). Namun, nilai  $Pm^{-2}$  tidak menunjukkan hubungan langsung dengan suhu yang diukur. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa rendemen *limonene* tertinggi diperoleh pada kekuatan 3 kW dan dengan yang terkecil diselidiki ukuran sampel.

Selanjutnya, penelitian yang menggunakan penurunan tekanan atau memvariasikan tekanan operasi dilakukan oleh kelompok Laval Universitas di Kanada, menyelidiki pirolisis limbah ban di skala yang berbeda untuk produksi *limonene* pada kondisi vakum [38]–[40]. Roy melaporkan hasil *limonene* tertinggi 5,0% berat untuk *fixed bed reactor* tetap pada 500 °C [40]. Hasil eksperimen pirolisis vakum oleh Zhang et al. mengkonfirmasi nilai ini (mereka menunjukkan hasil *limonene* 4,9 % berat pada 500 °C) menggunakan alat analisis serupa [41]. Umumnya, penggunaan pirolisis vakum dianggap menjanjikan untuk produksi *limonene* karena waktu tinggal volatil yang berkembang lebih pendek dibandingkan dengan pirolisis atmosfer (menghindari reaksi sekunder). Sebenarnya, Lopez dkk. menyelidiki penurunan tekanan secara sistematis dari tekanan atmosfer menjadi 25 kPa dalam *spouted bed reactor* [42], menunjukkan bahwa *yield limonene* menurun dengan penurunan tekanan. Bersamaan dengan penurunan *yield limonene* ini, peningkatan konsentrasi *isoprene* diamati. Penulis menjelaskan kecenderungan ini dengan mengasumsikan bahwa dimerisasi *isoprene* dalam vakum dihambat. Namun perlu diperhatikan bahwa penelitian ini dilakukan pada penurunan tekanan, dari pada dalam ruang hampa. Penjelasan alternatif (jika dimerisasi diasumsikan tidak mungkin) adalah reaksi *unzipping* (yang menghasilkan satu molekul *isoprene* per unit *isoprene*): lebih disukai daripada reaksi siklisasi internal (yang membentuk satu molekul *dipentene* untuk setiap dua unit *isoprene*) pada tekanan tereduksi, analog dengan prinsip *Le Chatelier* untuk kesetimbangan kimia.

Ada banyak penelitian yang menggunakan berbagai jenis katalis untuk meningkatkan konsentrasi senyawa berharga yang ditargetkan dalam minyak

pirolisis. Sebagian besar penelitian ini menggunakan katalis asam (berbagai jenis zeolit)[27], [43]–[45] [46]–[51]. Secara umum, tujuan penggunaan katalis jenis ini adalah peningkatan hasil aromatik cincin tunggal. Peningkatan kandungan benzena-toluena-xilena ini bagaimanapun juga mengorbankan yield *limonene*. Untuk semua penelitian yang dilaporkan menggunakan zeolite, *yield limonene* mengalami penurunan. *Pyrograms* hasil Miguel et al. [52]. Variabel yang mengatur katalisis adalah ukuran pori katalis, rasio silika/alumina dan rasio katalis terhadap sampel. Secara umum, diasumsikan bahwa hidrokarbon volatil dari pirolisis (termasuk *limonene*) dipecah (reaksi sekunder) oleh zeolit asam, diikuti oleh reaksi reforming [35], [45]. Olazar dkk. memperkuat hipotesis ini dengan pengamatan mereka terhadap peningkatan fraksi hidrokarbon yang lebih ringan dalam minyak pirolisis katalitik [28]. Selanjutnya, perilaku katalitik ini berlaku untuk penelitian ketika unggun katalitik digunakan terpisah [27], [44], [45], [47]–[49], [53], dan untuk penelitian ketika katalis ada dalam reaktor pirolisis itu sendiri (in-situ) [27], [51], [54], [55].

Selain katalis asam ini, hanya beberapa katalis lain yang telah diselidiki. Penggunaan aditif dasar [41]. Zhang dkk menunjukkan bahwa yield *limonene* dapat ditingkatkan secara signifikan saat menggunakan NaOH sebagai katalis pada kondisi vakum. Meskipun konsentrasi *limonene* dalam minyak pirolisis sebanding dengan konsentrasi penelitian tanpa katalis, fakta bahwa lebih banyak minyak diperoleh ketika menggunakan NaOH menunjukkan bahwa lebih banyak *limonene* yang terbentuk. Secara analog, Kar menunjukkan peningkatan hasil minyak menggunakan perlit yang diperluas sebagai katalis [56]. Namun, konsentrasi *limonene* dalam minyak sedikit lebih rendah, menghasilkan yield *limonene* akhir yang sebanding.

Pengaruh jenis reaktor dapat ditinjau pada penelitian menggunakan suhu 500 C dalam reaktor yang berbeda dengan ukuran yang sebanding, yaitu *fixed bed reactor* (XBR) dan *fluidized-bed Reactor* (FBR), menghasilkan 2,55% berat [32], 2,01% berat [45] dan 1,69-2,86% berat [57] untuk XBR dan 2,31 wt% [53] dan 2,09 wt%[44] untuk FBR. Nilai-nilai ini tidak menunjukkan adanya perbedaan yang signifikan untuk kedua jenis reaktor ini.

*Limonene* yang diperoleh dalam bentuk *conical spouted bed reactor* (CSBR), diasumsikan waktu tinggal lebih pendek daripada di FBR. Penelitian yang melaporkan hasil *limonene* dengan tingkat oksigen yang relatif rendah dalam reaktor [58]–[60]. Dari perbandingan antara pirolisis lateks yang sepenuhnya *inert* dan sedikit oksidatif, disimpulkan bahwa hasil *limonene* yang lebih rendah diperoleh ketika ada oksigen [43], [60]. Boxiong et al. juga tidak menggunakan gas pembawa *inert* atau vakum, tetapi karena reaktornya tertutup kepad udara, hanya oksigen yang tersedia di reaktor [47]–[49]. Karena ini adalah jumlah yang relatif kecil dan mudah dikeluarkan dari reaktor, kondisi reaksinya masih dianggap pirolitik. Akhirnya, baik Dai et al. (limbah ban dalam reaktor *fluidized bed*) dan Pradhan dkk. (Ban sepeda di reaktor *fixed bed*) melaporkan *yield limonene* dalam minyak pirolisis, namun, dalam kedua kasus tersebut kondisi operasi, ketika minyak pirolisis ini diproduksi tidak ditentukan [61], [62].

Berdasarkan uraian di atas, permasalahan yang belum terpecahkan pada sintesis *limonene* yaitu persentase perolehan dan konsentrasi *limonene* yang dihasilkan masih relatif rendah dengan konsumsi energi yang cukup tinggi. Pada penelitian ini diperlukan modifikasi untuk mendapatkan teknologi yang mampu diterapkan untuk menjawab kekurangan dari hasil penelitian sebelumnya. Untuk menjawab permasalahan tersebut maka dalam penelitian ini dilakukan kajian khusus sebagai berikut:

1. Bagaimana sintesis  $\beta\text{-PbO}_2$  menggunakan proses elektrodposisi ditinjau dari pengaruh variabel voltase, konsentrasi elektrolit dan waktu?
2. Bagaimana hubungan *current density* terhadap pembentukan  $\beta\text{-PbO}_2$  ditinjau dari *efficiency current* pada proses preparasi material?
3. Bagaimana hubungan uji potensiodinamika metode polarisasi Tafel, SEM-EDS *mapping*, XRD, BET terhadap pembentukan material  $\beta\text{-PbO}_2$  dan *propertiesnya*?
4. Bagaimana pengaruh suhu dan waktu terhadap proses pirolisis degradasi karet alam menjadi *limonene* berdasarkan uji GC-MS tanpa menggunakan material  $\beta\text{-PbO}_2$ ?

5. Bagaimana pengaruh material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> terhadap degradasi karet alam ditinjau melalui faktor suhu dan waktu menggunakan peralatan terintegrasi berdasarkan uji GC-MS?

### 1.3. Tujuan Penelitian

Secara umum, Penelitian ini bertujuan untuk mempersiapkan teknologi sintesis dan aplikasi material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> pada sebuah peralatan terintegrasi untuk mendegrasi karet alam dengan senyawa dominan *cis* 1,4 *polyisoprene* menjadi *limonene* dengan persentase dan konsentrasi tinggi serta konsumsi energi rendah. Namun, tujuan khusus dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Untuk menganalisa pengaruh variabel voltase, konsentrasi elektrolit dan waktu pada proses preparasi material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.
2. Untuk menganalisa hubungan *current density* terhadap pembentukan  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ditinjau dari *efficiency current* pada proses preparasi material.
3. Untuk menganalisa hubungan uji potensiodinamika metode polarisasi Tafel, SEM-EDS *mapping* dan BET terhadap pembentukan material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dan propertiesnya.
4. Untuk menganalisa pengaruh suhu, tekanan dan waktu terhadap proses pirolisis degradasi karet alam menjadi *limonene* berdasarkan uji GC-MS.
5. Untuk menganalisa pengaruh persentase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> terhadap degradasi karet alam terhadap faktor suhu, tekanan dan waktu menggunakan peralatan terintegrasi berdasarkan uji GC-MS.

### 1.4. Manfaat Penelitian

Secara umum penelitian ini memiliki manfaat sebagai metode yang dapat digunakan dalam proses konversi karet alam menjadi *limonene*. Namun, secara khusus, manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Bidang Keilmuan *Electrochemical Engineering*

Hasil penelitian dapat menjadi suatu pengembangan keilmuan dalam preparasi material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> menggunakan proses *electrochemical*

engineering dan pengaplikasiannya pada proses sintesis *limonene* dari karet alam.

2. Bidang keilmuan *Chemical Engineering*

Hasil penelitian dapat menjadi referensi teknologi proses yang dapat digunakan untuk pemanfaatan bahan baku berbasis biomassa menggunakan metode pirolisis.

### 1.5. Batasan Masalah Penelitian

Penelitian ini memiliki beberapa batasan masalah yang membatasi parameter, dan tahapan penelitian. Adapun penelitian ini memiliki batasan masalah sebagai berikut.

1. Penelitian ini hanya bersifat eksperimental laboratorium, penelitian dalam skala pilot (*pilot scale*) dan skala yang besar tidak akan dilakukan.
2. Preparasi material menggunakan metode *electrodeposition* yang dipengaruhi oleh faktor voltase, konsentrasi elektrolit dan waktu.
3. Karakterisasi material menggunakan uji polarisasi potensiodinamika metode polarisasi tafel, SEM-EDS *mapping*, XRD dan BET.
4. Material yang dipreparasi yang selanjutnya digunakan sebagai katalis adalah  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.
5. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini merupakan peralatan terintegrasi yang terdiri dari reaktor jenis *fixed bed*, kondensor, tanki air pendingin dan tanki penampungan hasil, pompa vakum dan pompa untuk mengalirkan air pendingin dilengkapi dengan panel yang beroperasi batch.
6. Bahan baku adalah karet alam jenis SIR 20.
7. Produk utama yang diharapkan adalah *limonene*.

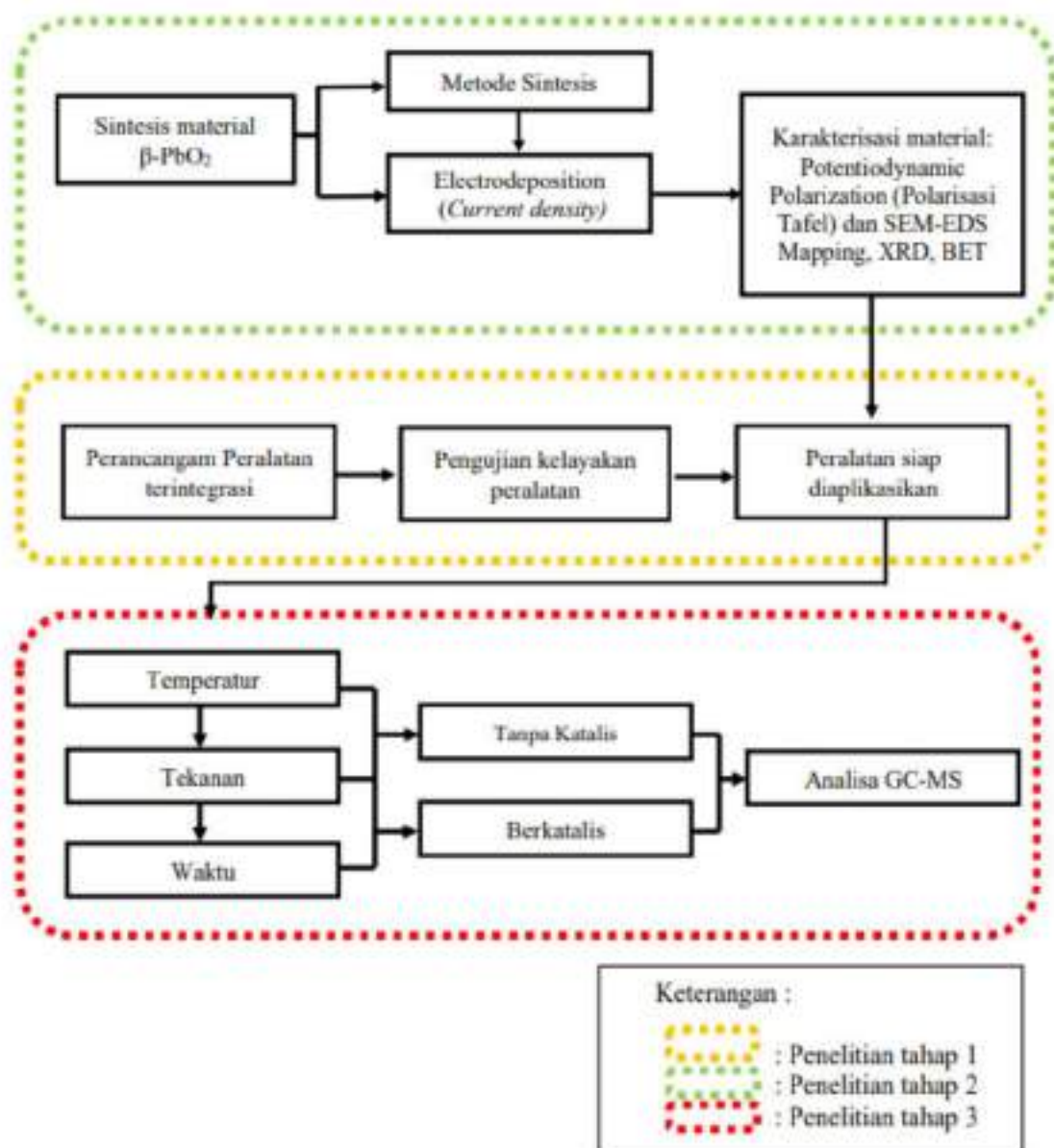
### 1.6. Hipotesis Penelitian

1. Material yang dipreparasi menggunakan metode *electrodeposition* akan dipengaruhi oleh *current density* sebagai salah satu faktor penting penentu *efficiency current* yang terjadi di katoda.

2. Semakin tinggi nilai *current density* maka *efficiency current* akan meningkat, namun pada kondisi tertentu terjadi pasivasi mengakibatkan terbentuknya senyawa oksida, sehingga diperoleh material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.
3. Suhu tinggi dapat mengakibatkan terjadinya reaksi sekunder *limonene* membentuk *limonene* oksida.
4. Penggunaan  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sebagai katalis dapat meningkatkan persentase perolehan *limonene*,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> bersifat amfoter sehingga dalam hal konsumsi elektron dapat berfungsi sebagai asam maupun basa.
5. Persentase perolehan *limonene* akan lebih banyak dihasilkan pada suhu di bawah 400 °C dengan kondisi vakum dan pengaturan tekanan.

### 1.7. Kerangka Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam tiga tahapan dengan kerangka penelitian ditunjukkan dalam Gambar 1.1.



**Gambar 1.1.** Kerangka penelitian sintesis *limonene* dari karet alam.



## 1.8. Penelitian Terdahulu

### 2.6.5. Penelitian Sintesis $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Pada penelitian ini menggunakan katalis yang bersifat asam basa atau bersifat *amphoteric* yang berpengaruh pada proses perengkahan karet alam, diharapkan diperoleh persentase perolehan *limonene* dengan konsentrasi yang tinggi dengan konsumsi energi yang rendah dan waktu yang singkat.

Tabel 1.1. Penelitian terdahulu mengenai sintesis  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Referensi	Metode	Hasil
<i>Synthesis of Micron-sized Hexagonal and Flower like Nano structures of Lead Oxide (PbO<sub>2</sub>) by Anodic Oxidation of Lead</i> (Dinesh Pratap Singh, Onkar Nath Srivastava, 2011) [63]	Rute oksidasi anodik lembaran timbal dengan variasi sederhana dari tegangan yang diberikan dari 2-6 V antara elektroda. Lembar timah digunakan sebagai anoda dan lembaran platina berfungsi sebagai katoda.	Struktur nano timbal oksida ( $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> ) berukuran mikron dan seperti bunga. Oksidasi anodik pada 2V menghasilkan ukuran tepi yang bervariasi (1-2 m) struktur seperti segi enam dalam elektrolit. Ketika potensial yang diterapkan ditingkatkan menjadi 4 V sebuah struktur dari segi enam terdistorsi yang terdiri dari beberapa struktur seperti bunga diperoleh. Peningkatan lebih lanjut dari potensi naik sampai 6 V menghasilkan struktur seperti bunga dari $\beta$ -PbO <sub>2</sub> yang memiliki enam kelopak. Diameter struktur seperti bunga adalah 200-500 nm dan ukuran kelopak adalah 100-200 nm.
<i>Some Characteristics of PbO<sub>2</sub> Doped with Various Elements</i> (Delmastro and M. Maja, 2014)	Pengaruh doping berbagai unsur (Ag, As, Co, Ge, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Te, dan Zn) terhadap rasio O/Pb, pada morfologi, dan pada self-	Dopan ini meningkatkan rasio O/Pb dan, dengan pengecualian As, Te, Sn, dan Mn dalam bentuk beta, menurunkan tingkat

[64]	discharge alpha dan beta timbal dioksida.	self-discharge. Efek pada morfologi Ge dan Sn pada konsentrasi lebih dari 100 ppm.
<i>Electrosynthesis of Al/Pb/<math>\alpha</math>-PbO<sub>2</sub> composite inert anode materials</i> (Gang Hu et al, 2015) [65]	Arus konstan alkali bath, dan bahan anoda inert komposit Al/Pb/ $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> . Pengaruh komposisi dan suhu pada elektrosintesis. Lapisan deposisi $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> pada permukaan substrat Al/Pb dengan elektrosintesis. Lapisan deposisi $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> pada permukaan substrat Al/Pb diselidiki dengan metode polarisasi anodik, diuji dengan cara difraksi sinar-X (XRD) dan pemindaian mikroskop elektron (SEM).	Lapisan deposisi $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> dibuat pada permukaan substrat Al/Pb dengan elektrosintesis. Kondisi yang sesuai dapat secara efektif meningkatkan laju pembentukan $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> dan menghindari terjadinya reaksi oksigen evolusi. Lapisan pengendapan $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> yang diperoleh dalam penangas basa memiliki struktur belah ketupat, dan terdiri dari sel unit bola.
<i>Effect of current density on interface structure and performance of CF/<math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub> electrodes during zinc electrowinning</i> (Jianhua Liu, Fanhan Liu, Jian Xua, Zhaohui Han, 2019) [66]	Pada penelitian ini, lapisan aktif $\beta$ -PbO <sub>2</sub> diendapkan pada permukaan kain serat karbo secara elektrodeposisi. Elektroda CF/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> diselidiki dengan pemindaian mikroskop elektron (SEM), kurva polarisasi anodik, kurva Tafel, dan metode empat probe. arus korosi minimum ( $2,027 \times 10^{-4}$ A/cm <sup>2</sup> ) menghasilkan transformasi fasa dari $\beta$ -PbO <sub>2</sub> menjadi PbO dan akhirnya menjadi Pb. Elektroda CF/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> disiapkan di bawah 40 mA/cm <sup>2</sup> .	Lapisan aktif $\beta$ -PbO <sub>2</sub> padat yang seragam dan rata diperoleh ketika rapat arus adalah 40 mA/cm <sup>2</sup> . Kualitas pengendapan lapisan aktif partikel $\beta$ -PbO <sub>2</sub> dalam serat karbon dipengaruhi oleh kerapatan arus, sehingga mempengaruhi kekuatan ikatan antar muka antara lapisan aktif dan serat karbon. Tingkat bobot bahan elektroda substrat serat karbon dengan rapat arus 40 mA/cm <sup>2</sup> adalah yang terkecil. Resistivitas antar muka sampel elektroda CF/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> dengan rapat arus 40 mA/cm <sup>2</sup> adalah $6,75 \times 10^{-5}$ m. Overpotentials evolusi oksigen terkecil dan 0,923 V.

		Potensi korosi terbesar (0,901 V).
<i>Anodizing Pb Electrode for Synthesis of <math>\beta</math>-PbO<sub>2</sub> Nanoparticles: Optimization of Electrochemical Parameters</i> (F. Hakimi, F. Rashchi, A. Dolati, dan F. Razi Astaraci, 2022) [67]	Elektrodeposit pada anoda timbal, menggunakan arus searah konstan (DC) dalam larutan 4,8 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , untuk meningkatkan luas permukaan aktif dan meningkatkan aktivitas katalitik elektroda timbal. Untuk meningkatkan hasil nanopartikel PbO <sub>2</sub> , kepadatan arus, suhu dan waktu anodisasi, untuk tujuan ini, substrat timbal diolah terlebih dahulu dalam bak elektrokimia asam sulfat dan asam perklorat, diikuti dengan merendam elektroda dalam asam hidrofluorik dan nitrat. Mekanisme pembentukan $\beta$ -PbO <sub>2</sub> juga diidentifikasi.	Nanopartikel timbal dioksida (PbO <sub>2</sub> ) Kondisi optimal ditemukan kepadatan arus 25 mA cm <sup>-2</sup> , suhu 100 °C dan DC berdenyut 4 jam dan arus konstan 1 jam untuk waktu anodisasi. Hasil nano $\beta$ -PbO <sub>2</sub> dari 41,62%.

### 2.6.6. Penelitian Sintesis *Limonene*

Penelitian degradasi *cis 1,4 polyisoprene* umumnya berbahan baku ban, menggunakan proses dengan suhu tinggi di atas 400 °C dengan katalis bersifat asam atau basa, namun persentase perolehan dan konsentrasi *limonene* masih relatif rendah.

**Tabel 1.2.** Penelitian sintesis *limonene*.

Referensi	Metode Preparasi	Hasil
<i>Formation of dl-Limonene in Used Tire Vacuum Pyrolysis Oils</i> (Pakdel et al. 1991) [9]	Menggunakan bahan baku limbah ban dengan metode pirolisis. Suhu maksimum 510 °C dan tekanan 1 kPa. Kecepatan pengumpanan 3,5 kg/jam.	Diperoleh hasil 15% dari fraksi nafta, atau 2,2% dari berat ban, ditemukan dipentene pada 295 °C hingga 450 °C, kisaran suhu degradasi karet yang paling mungkin di bawah vakum untuk produksi dipentena.

<p><i>Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres Comparison with petroleum naphtha</i> (Benallal, et al. 1995) [38]</p>	<p>Menggunakan metode pirolisis vakum. Pada suhu maksimum <math>t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, tekanan absolut <math>p = 13\text{ kPa}</math> dan laju umpan <math>19\text{ kg/jam}</math> partikel silinder dari ban cross ply (<math>h = 12\text{ mm}</math>, <math>d = 6\text{ mm}</math>).</p>	<p>Diperoleh 50% minyak hidrokarbon, 25% karbon hitam, 9% serat baja dan 5% gas. Minyak pirolitik disuling menjadi empat fraksi: ringan (<math>t &lt; 160\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, 20%) sedang (<math>t = 160\text{--}204\text{ }^{\circ}\text{C}</math>; 6,8%) berat (<math>t = 204\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}</math>; 30,7 %) residu (<math>t &gt; 350\text{ }^{\circ}\text{C}</math>; 42,5%).</p>
<p>H. Pakdel, D. M. Pantea, and C. Roy, "Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires," 2001. [12]</p>	<p>Bahan baku berasal dari berbagai sampel ban mobil dan truk bekas melalui proses pirolisis batch di bawah kondisi vakum dalam reaktor umpan kontinyu. Suhu pirolisis bervariasi dalam kisaran <math>440\text{--}570\text{ }^{\circ}\text{C}</math>.</p>	<p>Dl-<i>limonene</i> adalah produk utama yang terbentuk selama dekomposisi termal dari karet di bawah kondisi reduksi tekanan. Minyak pirolisis setelah didistilasi diperoleh 3,6%. Suhu pirolisis di atas <math>500\text{ }^{\circ}\text{C}</math> cenderung memecah molekul <i>limonene</i> menjadi trimetil benzena, m-ymene dan indane yang memiliki titik didih mirip dengan dl-<i>limonene</i>.</p>
<p><i>Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene</i> (Fengzhen Chen dan Jialin Qian, 2001) [69]</p>	<p>Cis-1,4-Polyisoprene dipirolisis di bawah atmosfer inert pada rentang suhu yang berbeda dengan menggunakan analisis diferensial termal dan kromatografi gas pirolisis. Sampel cis-1,4-poliisoprena <math>20\text{ mg}</math> dengan heating rate of <math>10\text{ }^{\circ}\text{C/min}</math>. Range suhu yaitu suhu ruang-<math>330\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, <math>331\text{ }^{\circ}\text{C}</math> -<math>390\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, <math>391\text{ }^{\circ}\text{C}</math>-<math>430\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, <math>431\text{ }^{\circ}\text{C}</math>-<math>600\text{ }^{\circ}\text{C}</math>.</p>	<p>Diperoleh % area dipentene paling besar pada suhu ruang-<math>330\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, semakin tinggi suhu maka persentase area yang dihasilkan semakin menurun.</p>
<p><i>Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives</i> (Zhang et al, 2008) [70]</p>	<p>Butiran ban bekas dipirolisis dalam kondisi vakum (<math>3,5\text{--}10\text{ kPa}</math>), dan pengaruh suhu dan aditif (<math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>, NaOH). Suhu dari <math>450\text{ }^{\circ}\text{C}</math> menjadi <math>600\text{ }^{\circ}\text{C}</math>.</p>	<p>Penambahan NaOH hasil minyak pirolisis maksimal sekitar 50% berat dicapai pada <math>480\text{ }^{\circ}\text{C}</math> dengan menambahkan 3% berat (b/b, bubuk/butiran ban bekas) dari bubuk NaOH,</p>

		<p><i>dl-limonene</i> dalam minyak pirolisis adalah 12,39% berat. Namun, tidak ada peningkatan pirolisis dengan penambahan <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>. Gas pirolisis terutama terdiri dari <math>\text{H}_2</math>, <math>\text{CO}</math>, <math>\text{CH}_4</math>, <math>\text{CO}_2</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_4</math> dan <math>\text{C}_2\text{H}_6</math>. Arang pirolitik proporsi abunya (di atas 11,5% berat) jauh lebih tinggi.</p>
<p><i>Pyrolysis of latex gloves in the presence of Y-zeolite</i> (Hall et al. 2008) [43]</p>	<p>Pengolahan limbah sarung tangan karet secara pirolisis. Katalis Y-zeolite dengan kandungan <math>\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3</math> rasio 80. Menggunakan Fixed bed reactor, sampel tetap 10g, suhu 380 °C atau 480 °C.</p>	<p>Pirolisis tanpa katalis, terdapat minyak pirolisis terutama terdiri dari <i>limonene</i> dan oligomer. Ketika Y-zeolit ditambahkan ke sistem reaksi, hasil toluena, xilena, metilbenzena, etilbenzena, dan naftalena meningkat secara dramatis. Kehadiran Katalis Y-zeolit juga meningkatkan hasil gas hidrokarbon. Pada suhu yang lebih tinggi menyebabkan peningkatan hasil dari semua bahan utama senyawa, baik dengan atau tanpa katalis.</p>
<p>N. Ahmad <i>et al.</i>, Conversion of polyisoprene based rubber to value-added chemicals and liquid fuel via ethanolysis: Effect of operating parameters on product quality and quantity, [72]</p>	<p>Bahan baku karet alam menggunakan pelarut etanol melalui proses hidrotermal. Skenario 1: dilakukan pada variasi suhu 250-375 C dengan rentang 25 C pada konstanta rasio massa etanol/karet 1/1 dan waktu tinggal 30 menit. Skenario 2: rasio massa etanol/karet berbeda (etanol/karet 0,5/1, 1/1, 2/1, 3/1, dan 4/1), suhu konstan (325 C) dan waktu (30 menit). Skenario 3: waktu tinggal yang berbeda dari 15 hingga 75 menit dengan rentang 15</p>	<p>Dari ketiga skenario diperoleh kondisi optimum suhu 325 C, proporsi massa etanol/PIR 1:1, dan waktu 30 menit. Hasil analisis GC-MS menunjukkan bahwa diperoleh <i>D-limonene</i> (32,86%) dan isoprena (27,76%).</p>

	menit, suhu 325 C dan rasio massa etanol/kart 1/1.	
<i>Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process</i> (Ma et al. 2020) [73]	Pirolisis bertekanan limbah ban dilakukan dalam fixed bed reactor bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu tinggal dan tekanan terhadap konversi <i>limonene</i> . Proses pemanasan dimulai setelah mencapai tekanan yang diinginkan, sampel dipanaskan hingga 500 °C pada 20 °C/min.	Waktu tinggal yang singkat mampu menekan reaksi sekunder <i>limonene</i> . Pada 1,0 MPa, hasil <i>limonene</i> meningkat 20% konsentrasi menjadi 35,10 berat %.
<i>Study on catalytic pyrolysis mechanism of natural rubber (NR) over Zn-modified ZSM5 catalysts</i> (Han et al. 2020) [74]	NR dan <i>D-limonene</i> dipirolisis menggunakan katalis ZSM5, Zn/ZSM5, ZnO/ZSM5 dan ZnS/ZSM5 pada sistem Py-GCMS. Efek pemuatan Zn (1, 3, 5 % berat). Hasil penelitian menunjukkan bahwa introduksi spesi Zn ke dalam zeolit dapat membentuk situs asam Lewis (asam L) baru pada biaya situs asam Brønsted (asam B).	Hasil Py-GC/MS menunjukkan bahwa pemuatan Zn yang tepat membantu meningkatkan selektivitas hidrokarbon aromatik dalam produk pirolisis NR, terutama BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene), tetapi pembebanan Zn yang berlebihan memiliki efek negatif. Dibandingkan dengan metode impregnasi, katalis Zn/ZSM5 disiapkan dengan metode pertukaran ion menunjukkan selektivitas yang lebih tinggi terhadap BTEX karena lebih banyak spesies Zn ada dalam bentuk ion seng divalen
L. Gong <i>et al.</i> , The Effect of Temperature and Particle Size on the Pyrolysis Products of Waste Tires and the Formation Mechanism of Limonene,” [76]	Menggunakan bahan baku ban bekas, menggunakan variasi suhu 300-500 °C dan ukuran partikel.	Hasil <i>limonene</i> mencapai 27,73% pada variasi partikel limbah ban 0,180-0,250 mm dan suhu pirolisis adalah 380 °C.

<i>Novel photothermal pyrolysis on waste tire to generate high-yield limonene</i> (Ren et al. 2022) [77]	Menggunakan bahan baku limbah ban dengan ukuran 0,40-0,60 mm, variasi suhu (400 °C, 500 °C, 600 °C, dan 700 °C). Reaktor berbentuk kubus (100 mm × 30 mm × 30 mm), gas nitrogen 1000 mL/menit. Reaktor disinari oleh empat lamp cup untuk mencapai pemanasan fototermal. Intensitas cahaya dikendalikan oleh daya DC tegangan 7.05 V, 8.55 V, 10.02 V, dan 12.00 V, selama 10 menit.	Pirolisis fototermal menghasilkan <i>limonene</i> , hingga 8,98% berat pada 600 °C.
--	--	---

### 1.9. Keterbaruan Penelitian (*Novelty*)

Berdasarkan penelitian terdahulu dapat dipelajari bahwa penelitian mengenai sintesis *limonene* masih berfokus menggunakan ban sebagai bahan baku, kondisi operasi masih relatif tinggi, persentase perolehan dan konsentrasi *limonene* masih relatif rendah. Katalis yang digunakan bersifat asam atau bersifat basa. Adapun keterbaruan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Kajian mengenai proses preparasi  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> menggunakan metode *electrodeposition* dalam satu langkah dan tanpa aditif.
2. Material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> yang digunakan sebagai katalis bersifat *amphoteric* (asam dan basa) diharapkan meningkatkan aktivitas katalitik dan selektivitas, sehingga persentase dan konsentrasi *limonene* yang dihasilkan lebih tinggi melalui proses pirolisis vakum.
3. Desain dan aplikasi peralatan terintegrasi untuk mengaplikasikan material  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sehingga terbentuk *limonene*.
4. Kajian proses yang dipengaruhi suhu, waktu, dan katalis, penelitian berlangsung pada kondisi operasi dibawah suhu 400 °C.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Pusat Data dan Sistem Informasi Pertanian Sekretariat Jendral Pertanian-Kementerian Pertanian, "Outlook Karet 2020".
- [2] BPS-Statistics Indonesia, "Statistik Karet Indonesia 2020".
- [3] "ekonomi.bisnis.com," 2022.
- [4] Pusat Data dan Sistem Informasi Pertanian Sekretariat Jenderal-Kementerian Pertanian, "Outlook Karet 2017".
- [5] W. Johanis, M. Sabirin, and H. Winarto, "Isolasi dan Identifikasi Senyawa Terpena Hasil Pirolisis Getah Karet Alam (*Hevea brasiliensis*)."  
Accessed: Nov. 17, 2022. [Online]. Available: <https://jurnal.ugm.ac.id/bimipa/article/view/13861>
- [6] C. M. Wang *et al.*, "An ab initio analysis of the Diels-Alder reaction between two isoprenes," *Comput Theor Chem*, vol. 1017, pp. 174–181, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.comptc.2013.05.023.
- [7] T. Kan, V. Strezov, and T. Evans, "Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers," *Fuel*, vol. 191, pp. 403–410, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.100.
- [8] P. H. Bahan Bakar Cair Dari Tremboso Menggunakan Katalis Zeolit Dan Zsm-, L. Buchori, D. Dwi Anggoro, and S. Budi Sasongko dan Nita Aryanti, "SEMINAR REKAYASA KIMIA DAN PROSES 2010 JURUSAN TEKNIK KIMIA FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS DIPONEGORO SEMARANG".
- [9] H. Pakdel, C. Roy, + H W N E Aublnt, G. Jean, and S. Coulombet, "Formation of dl-Limonene in Used Tire Vacuum Pyrolysis Oils." doi: [doi.org/10.1021/es00021a018](https://doi.org/10.1021/es00021a018).
- [10] S. Groves and R. Lehrle-, "PYROLYSIS MECHANISMS OF NATURAL RUBBER DEDUCED FROM THE DEPENDENCE OF PRODUCT YIELDS ON SAMPLE SIZE," 1992.
- [11] P. T. Williams, "Pyrolysis of waste tyres: A review," *Waste Management*, vol. 33, no. 8, pp. 1714–1728, 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.05.003.
- [12] H. Pakdel, D. M. Pantea, and C. Roy, "Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires," 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap)



- [13] J. A. Elegbede, C. E. Ejson, A. Qureshi, M. A. Tanner, and M. N. Gould, "Inhibition of DMBA-induced mammary cancer by the monoterpene d-limonene," 1984. [Online]. Available: <http://carcin.oxfordjournals.org/>
- [14] C. E. Elson, T. H. Maltzman, J. L. Boston, M. A. Tanner, and M. N. Gould, "Anti-carcinogenic activity of d-limonene during the initiation and promotion/progression stages of DMBA-induced rat mammary carcinogenesis Downloaded from," 1988. [Online]. Available: <http://carcin.oxfordjournals.org/>
- [15] A. Gupta and P. B. Myrdal, "Development of a perillyl alcohol topical cream formulation," *Int J Pharm*, vol. 269, no. 2, pp. 373–383, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.ijpharm.2003.09.026.
- [16] S. Bardon, V. Foussard, S. Fournel, and A. Loubat, "Monoterpenes inhibit proliferation of human colon cancer cells by modulating cell cycle-related protein expression." [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/canlet](http://www.elsevier.com/locate/canlet)
- [17] American Institute for Cancer Research, *Dietary Phytochemicals in Cancer Prevention and Treatment*, vol. 401. in *Advances in Experimental Medicine and Biology*, vol. 401. Boston, MA: Springer US, 1996. doi: 10.1007/978-1-4613-0399-2.
- [18] I. R. Hardcastle *et al.*, "Inhibition of Protein Prenylation by Metabolites of Limonene," 1999.
- [19] K. J. Ahn, C. K. Lee, E. K. Choi, R. Griffin, C. W. Song, and H. J. Park, "Cytotoxicity of perillyl alcohol against cancer cells is potentiated by hyperthermia," *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, vol. 57, no. 3, pp. 813–819, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0360-3016(03)00737-5.
- [20] P. L. Crowell, R. R. Chang, Z. Ren, C. E. Elson, and M. N. Gould, "Selective inhibition of isoprenylation of 21-26-kDa proteins by the anticarcinogen d-limonene and its metabolites," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 266, no. 26, pp. 17679–17685, 1991, doi: 10.1016/s0021-9258(19)47425-5.
- [21] R. E. Buller, *Reconciling art and mothering*.
- [22] A. Gawarecka and A. Wróblewska, "LIMONENE EPOXIDATION ON SELECTED TITANIUM-SILICATE CATALYST," pp. 9–15, 2015.
- [23] W. A. Duetz, H. Bouwmeester, J. B. van Beilen, and B. Witholt, "Biotransformation of limonene by bacteria, fungi, yeasts, and plants," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 61, no. 4. Springer Verlag, pp. 269–277, 2003. doi: 10.1007/s00253-003-1221-y.

- [24] B. Directory, “[Molecular Formula] C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> [MDL Number] Chemical Properties.” [Online]. Available: [https://www.chemicalbook.com/CASEN\\_5989-27-5.htm2/7](https://www.chemicalbook.com/CASEN_5989-27-5.htm2/7)
- [25] M. F. Laresgoiti, B. M. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M. A. Cabrero, and M. J. Chomón, “Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 917–934, 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2003.12.003.
- [26] M. Arabiourrutia, G. Lopez, G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, and J. Bilbao, “Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor,” *Chem Eng Sci*, vol. 62, no. 18–20, pp. 5271–5275, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.ces.2006.12.026.
- [27] M. Olazar, M. Arabiourrutia, G. López, R. Aguado, and J. Bilbao, “Effect of acid catalysts on scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 82, no. 2, pp. 199–204, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.03.006.
- [28] G. Lopez, M. Olazar, M. Amutio, R. Aguado, and J. Bilbao, “Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis in a conical spouted bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5423–5431, Nov. 2009, doi: 10.1021/ef900582k.
- [29] S. Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J. H. Yan, and K. F. Cen, “Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 43, no. 17, pp. 5133–5145, Aug. 2004, doi: 10.1021/ie030115m.
- [30] F. M. Coelho and R. P. Vieira, “Synthesis of renewable poly(limonene): A kinetic modeling study to improve the polymerization,” *Brazilian Archives of Biology and Technology*, vol. 63, 2020, doi: 10.1590/1678-4324-2020200022.
- [31] I. M. ROFIQUL, H. HANIU, and A. B. M. RAFIQUL, “Limonene-Rich Liquids from Pyrolysis of Heavy Automotive Tire Wastes,” *Journal of Environment and Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 681–695, 2007, doi: 10.1299/jee.2.681.
- [32] G. G. Choi, S. H. Jung, S. J. Oh, and J. S. Kim, “Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO<sub>2</sub> activation of pyrolysis char,” *Fuel Processing Technology*, vol. 123, pp. 57–64, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.02.007.
- [33] P. T. Williams and A. J. Brindle, “Temperature selective condensation of tyre pyrolysis oils to maximise the recovery of single ring aromatic compounds,” *Fuel*, vol. 82, no. 9, pp. 1023–1031, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(03)00016-4.

- [34] P. T. Williams and D. T. Taylor, "The batch pyrolysis of tyre waste-fuel properties of the derived pyrolytic oil and overall plant economics," 1993.
- [35] K. Y. Cheung, K. L. Lee, K. L. Lam, C. W. Lee, and C. W. Hui, "Integrated kinetics and heat flow modelling to optimise waste tyre pyrolysis at different heating rates," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 5, pp. 856–863, May 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.11.028.
- [36] M. Banar, V. Akyildiz, A. Özkan, Z. Çokaygil, and Ö. Onay, "Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)," *Energy Convers Manag*, vol. 62, pp. 22–30, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.enconman.2012.03.019.
- [37] A. Undri, S. Meini, L. Rosi, M. Frediani, and P. Frediani, "Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products," in *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier B.V., 2013, pp. 149–158. doi: 10.1016/j.jaap.2012.11.011.
- [38] B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot, and M. A. Poirier, "Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres Comparison with petroleum naphtha," 1995.
- [39] C. Roy, B. Labrecque, and B. de Caumia, "Recycling of scrap tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis," 1990.
- [40] C. Roy, H. Darmstadt, B. Benallal, and C. Amen-Chen, "Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber," 1997.
- [41] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, and J. Chang, "Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives," *Waste Management*, vol. 28, no. 11, pp. 2301–2310, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.10.009.
- [42] G. Lopez *et al.*, "Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor," *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, no. 19, pp. 8990–8997, Oct. 2010, doi: 10.1021/ie1000604.
- [43] W. J. Hall, N. Zakaria, and P. T. Williams, "Pyrolysis of latex gloves in the presence of Y-zeolite," *Waste Management*, vol. 29, no. 2, pp. 797–803, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.06.031.
- [44] Paul T. Williams Alexander J. Brindle, "Fluidised bed catalytic pyrolysis of scrap tyres: Influence of catalyst:tyre ratio and catalyst temperature," 2002.

- [45] P. T. Williams and A. J. Brindle, "Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres," 2003. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap)
- [46] M. Arabiourrutia, M. Olazar, R. Aguado, G. López, A. Baron, and J. Bilbao, "HZSM-5 and HY zeolite catalyst performance in the pyrolysis of tires in a conical spouted bed reactor," *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, no. 20, pp. 7600–7609, Oct. 2008, doi: 10.1021/ie800376d.
- [47] B. Shen, C. Wu, R. Wang, B. Guo, and C. Liang, "Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY," *J Hazard Mater*, vol. 137, no. 2, pp. 1065–1073, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.040.
- [48] S. Boxiong, W. Chunfei, L. Cai, G. Binbin, and W. Rui, "Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 78, no. 2, pp. 243–249, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.07.004.
- [49] S. Boxiong, W. Chunfei, G. Binbin, W. Rui, and Liangcai, "Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts," *Appl Catal B*, vol. 73, no. 1–2, pp. 150–157, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.07.006.
- [50] W. Qu *et al.*, "Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities," *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 10, pp. 2389–2395, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.014.
- [51] M. Olazar, R. Aguado, M. Arabiourrutia, G. Lopez, A. Barona, and J. Bilbao, "Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 2909–2916, Sep. 2008, doi: 10.1021/ef8002153.
- [52] G. S. Miguel, J. Aguado, D. P. Serrano, and J. M. Escola, "Thermal and catalytic conversion of used tyre rubber and its polymeric constituents using Py-GC/MS," *Appl Catal B*, vol. 64, no. 3–4, pp. 209–219, May 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.004.
- [53] P. T. Williams and A. J. Brindle, "Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 24, no. 7, pp. 921–929, Jul. 2003, doi: 10.1080/09593330309385629.
- [54] M. Arabiourrutia, M. Olazar, R. Aguado, G. López, A. Baron, and J. Bilbao, "HZSM-5 and HY zeolite catalyst performance in the pyrolysis of tires in a conical spouted bed reactor," *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, no. 20, pp. 7600–7609, Oct. 2008, doi: 10.1021/ie800376d.

- [55] W. Qu *et al.*, "Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities," *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 10, pp. 2389–2395, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.014.
- [56] Y. Kar, "Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite," *Waste Management*, vol. 31, no. 8, pp. 1772–1782, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.04.005.
- [57] M. Kyari, A. Cunliffe, and P. T. Williams, "Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires," *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 3, pp. 1165–1173, May 2005, doi: 10.1021/ef049686x.
- [58] F. A. López, T. A. Centeno, F. J. Alguacil, and B. Lobato, "Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant," *J Hazard Mater*, vol. 190, no. 1–3, pp. 285–292, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.039.
- [59] F. A. López, T. A. Centeno, F. J. Alguacil, B. Lobato, and A. Urien, "The GRAUTHERMIC-Tyres process for the recycling of granulated scrap tyres," in *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier B.V., 2013, pp. 207–215. doi: 10.1016/j.jaap.2012.12.007.
- [60] D. G. ., S. B. ., J. Y. Nur Haryani Zakaria, "Shoulder Surfing Defence for Recall-based Graphical Passwords," 2011.
- [61] Debalaxmi Pradhan and R. K. Singh, "Thermal Pyrolysis of Bicycle Waste Tyre Using Batch Reactor," 2011.
- [62] X. Dai, X. Yin, C. Wu, W. Zhang, and Y. Chen, "Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor," 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/energy](http://www.elsevier.com/locate/energy)
- [63] D. Pratap Singh and O. Nath Srivastava, "Synthesis of Micron-sized Hexagonal and Flower-like Nanostructures of Lead Oxide (PbO<sub>2</sub>) by Anodic Oxidation of Lead," *Nano Micro Letter*, vol. 3, no. 4, pp. 223–227, 2011, doi: 10.3786/nml.v3i4.p223-227.
- [64] A. Delmastro and M. Maja, "Some Characteristics of PbO<sub>2</sub> Doped with Various Elements," 1984. doi: 10.1016/0021-2162(84)90252-2
- [65] G. Hu *et al.*, "Electrosynthesis of Al/Pb/a-PbO<sub>2</sub> composite inert anode materials," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 25, no. 6, pp. 2095–2102, Jun. 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63820-1.
- [66] J. Liu, F. Liu, J. Xu, and Z. Han, "Effect of current density on interface structure and performance of CF/β-PbO<sub>2</sub> electrodes during zinc

- electrowinning," *Ceram Int*, vol. 46, no. 2, pp. 2403–2408, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.233.
- [67] F. Hakimi, F. Rashchi, A. Dolati, and F. R. Astaraci, "Anodizing Pb Electrode for Synthesis of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Nanoparticles: Optimization of Electrochemical Parameters," *J Electrochem Soc*, vol. 166, no. 13, pp. D617–D625, 2019, doi: 10.1149/2.0551913jes.
- [68] F. LAWSON, "Tin Oxide—Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Nature*, vol. 215, no. 5104, pp. 955–956, Aug. 1967, doi: 10.1038/215955a0.
- [69] F. Chen and J. Qian, "Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene q," 2002. [Online]. Available: [www.fuelfirst.com](http://www.fuelfirst.com)
- [70] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, and J. Chang, "Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives," *Waste Management*, vol. 28, no. 11, pp. 2301–2310, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.10.009.
- [71] Y. He *et al.*, "Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a novel heterovalent-tin photocatalyst with hierarchical 3D nanostructures under visible light," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 3, pp. 1266–1269, 2014, doi: 10.1039/C3RA45743E.
- [72] N. Ahmad *et al.*, "Conversion of poly-isoprene based rubber to value-added chemicals and liquid fuel via ethanolysis: Effect of operating parameters on product quality and quantity," *Energy*, vol. 191, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2019.116543.
- [73] S. Ma *et al.*, "Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 151, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104899.
- [74] Y. Han, J. Yu, T. Chen, X. Liu, and L. Sun, "Study on catalytic pyrolysis mechanism of natural rubber (NR) over Zn-modified ZSM5 catalysts," *Journal of the Energy Institute*, vol. 94, pp. 210–221, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.joei.2020.09.005.
- [75] O. M. Berengue *et al.*, "Semiconducting Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelts: Growth and electronic structure," *J Appl Phys*, vol. 107, no. 3, p. 033717, 2010, doi: 10.1063/1.3294613.
- [76] L. Gong *et al.*, "The Effect of Temperature and Particle Size on the Pyrolysis Products of Waste Tires and the Formation Mechanism of Limonene," *Rev. Chim*, vol. 72, no. 3, pp. 45–57, doi: 10.37358/Rev.Chim.1949.
- [77] Q. Ren *et al.*, "Novel photothermal pyrolysis on waste tire to generate high-yield limonene," *Fuel*, vol. 329, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125482.

- [78] K. P. Nair, *Tree Crops*. Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-62140-7.
- [79] K. Berthelot, F. Peruch, and S. Lecomte, "Highlights on *Hevea brasiliensis* (pro)hevein proteins," *Biochimie*, vol. 127. Elsevier B.V., pp. 258–270, Aug. 01, 2016. doi: 10.1016/j.biochi.2016.06.006.
- [80] A. Yamin Abdul Rahman *et al.*, "Draft genome sequence of the rubber tree *Hevea brasiliensis*," 2013. [Online]. Available: [www.rubberstudy.com](http://www.rubberstudy.com)
- [81] H.-H. Greve, "Rubber, 2. Natural," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. doi: 10.1002/14356007.a23\_225.
- [82] Y. I. Shinjo Kohjiya, *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. Woodhead Publishing, 2014.
- [83] S. Makani, M. Brigodiot, and E. Marechal, "Thermal Stability, Fractionation, and Chemical Modification of Chlorinated Rubbers. I. Infrared and <sup>13</sup>C-NMR Study of the Structure of Chlorinated Natural Rubber Modified under Various Experimental Conditions."
- [84] M. v Fskina, A. S. K. Hachaturov, L. B. K. Rentsel', K. K. Yutudzhyan, A. D. Litmanovich, and A. v Topchiyev, "A STUDY OF THE STRUCTURE OF NATURAL RUBBER BY THE <sup>13</sup>C NMR METHOD\*," *Polymer Science U.S.S.R*, vol. 30, no. 1, pp. 159–165, 1988, doi: 10.00+.00.
- [85] S. K. Yasuyuki Tanaka, "Structure of Cis Polyisoprene from *Lactarius Mushrooms*," *Acta Biochemica Polonica*, vol. 41, no. 3, pp. 303–309, 1994.
- [86] S. Toki *et al.*, "New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction," *Macromolecules*, vol. 35, no. 17, pp. 6578–6584, Aug. 2002, doi: 10.1021/ma0205921.
- [87] Y. Tanaka, "STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NATURAL POLYISOPRENES: SOLVE THE MYSTERY OF NATURAL RUBBER BASED ON STRUCTURAL STUDY."
- [88] W. Xie *et al.*, "Initiation of rubber biosynthesis: In vitro comparisons of benzophenone-modified diphosphate analogues in three rubber-producing species," *Phytochemistry*, vol. 69, no. 14, pp. 2539–2545, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.phytochem.2008.07.011.
- [89] J. E. Puskas, K. Chiang, and B. Barkakaty, "Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry," in *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, Elsevier Inc., 2014, pp. 30–67. doi: 10.1533/9780857096913.1.30.

- [90] A Subramaniam, "Gel Permeation Chromatography of Natural Rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 346–358.
- [91] J. Tangpakdee and Y. Tanaka, "CHARACTERIZATION OF SOL AND GEL IN HEV EA NATURAL RUBBER."
- [92] M. J. Forrest, "Rubber Analysis: Polymers, Compounds and Products," 2001.
- [93] L. Vaysse, F. Bonfils, J. Sainte-Beuve, and M. Cartault, "Natural Rubber," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, Elsevier, 2012, pp. 281–293. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00267-3.
- [94] M. Salomez *et al.*, "Micro-organisms in latex and natural rubber coagula of Hevea brasiliensis and their impact on rubber composition, structure and properties," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 117, no. 4. pp. 921–929, Oct. 01, 2014. doi: 10.1111/jam.12556.
- [95] S. Liengprayoon *et al.*, "Lipid compositions of latex and sheet rubber from Hevea brasiliensis depend on clonal origin," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 115, no. 9, pp. 1021–1031, Sep. 2013, doi: 10.1002/ejlt.201300023.
- [96] N. Ohya, Y. Tanaka, K. Ogurat, and T. Koyama, "ISOPENTENYL DIPHOSPHATE ISOMERASE ACTIVITY IN LACTARIUS MUSHROOMS," 1997.
- [97] J. C. Paterson-Jones, M. G. Gilliland, and J. van Staden, "The Biosynthesis of Natural Rubber," *J Plant Physiol*, vol. 136, no. 3, pp. 257–263, 1990, doi: 10.1016/S0176-1617(11)80047-7.
- [98] P. N. Alam, "Sintesa dan Karakteristik Sifat Mekanik Karet Nanokomposit," 2009. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/277763734>
- [99] H. Handayani, M. I. Faturrohman, and I. Kuncoro, "KARAKTERISTIK SIFAT FISIK DAN KETAHANAN TERHADAP MINYAK DARI KARET ALAM EPOKSI," *Jurnal Penelitian Karet*, vol. 29, no. 1, p. 49, Jun. 2011, doi: 10.22302/jpk.v29i1.111.
- [100] "SNI 06-1903-2000".
- [101] R. P. Perdana, "Kinerja Ekonomi Karet dan Strategi Pengembangan Hilirisasinya di Indonesia," *Forum penelitian Agro Ekonomi*, vol. 37, no. 1, p. 25, Jul. 2020, doi: 10.21082/fae.v37n1.2019.25-39.
- [102] D. M. Preiss, W. M. Sawyer, and W. C. Simpson, "Characteristics of Experimental cis-1,4 Polyisoprene Latices," 1963.



- [103] H. A. M. S. J. W. W. M. S. E. Schoenberg, "Polyisoprene," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 52, pp. 526–602, 1977.
- [104] Y. Tanaka, "STRUCTURE AND BIOSYNTHESIS MECHANISM OF NATURAL POLYISOPRENE," 1989.
- [105] D. M. Preiss, W. M. Sawyer, and W. C. Simpson, "Characteristics of Experimental cis-1,4 Polyisoprene Latices," 1963.
- [106] Elena. Ceaușescu, *Stereospecific polymerization of isoprene*. Pergamon, 1983.
- [107] P. Tambunan Pusat Penelitian dan Pengembangan Hutan Badan Penelitian and dan Inovasi Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan, "Plants emit isoprene as a molecular genetic evaluation and physiological adaptation," *Jurnal Hutan Tropis*, vol. 4, no. 2, 1661.
- [108] A. B. Guenther and R. K. Monson, "Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability' Observations With Eucalyptus and Emission Rate Algorithm Development," 1991.
- [109] "Material Safety Data Sheet (MSDS)-Isoprene."
- [110] T. D. Sharkey, A. E. Wiberley, and A. R. Donohue, "Isoprene emission from plants: Why and how," *Annals of Botany*, vol. 101, no. 1. pp. 5–18, Jan. 2008. doi: 10.1093/aob/mcm240.
- [111] W. Jud, L. Fischer, E. Canaval, G. Wohlfahrt, A. Tissier, and A. Hansel, "Plant surface reactions: an opportunistic ozone defence mechanism impacting atmospheric chemistry," 2015.
- [112] M. T. Benjamin, M. Sudol, L. Blochi, and A. M. Winerg, "LOW-EMITTING URBAN FORESTS: A TAXONOMIC METHODOLOGY FOR ASSIGNING ISOPRENE AND MONOTERPENE EMISSION RATES," 1996.
- [113] D. W. Christianson, "Structural and Chemical Biology of Terpenoid Cyclases," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 17. American Chemical Society, pp. 11570–11648, Sep. 13, 2017. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00287.
- [114] B. Danon, P. van der Gryp, C. E. Schwarz, and J. F. Görgens, "A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112. Elsevier B.V., pp. 1–13, Mar. 01, 2015. doi: 10.1016/j.jaap.2014.12.025.
- [115] K.-G. Fahlbusch *et al.*, "Flavors and Fragrances," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. doi: 10.1002/14356007.a11\_141.

- [116] Y. W. Kim *et al.*, "Safety evaluation and risk assessment of D-limonene," *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, vol. 16, no. 1, pp. 17–38, 2013, doi: 10.1080/10937404.2013.769418.
- [117] J. J. McBride, "LIMONENE-A VERSATILE CHEMICAL," 1990. [Online]. Available: <http://asmedigitalcollection.asme.org/CES/proceedings-pdf/CEC1990/99779/72/2370597/cec1990-3605.pdf>
- [118] A. F. Thomas, "Limonene."
- [119] K. Januszewicz *et al.*, "Waste rubber pyrolysis: Product yields and limonene concentration," *Materials*, vol. 13, no. 19, pp. 1–14, Oct. 2020, doi: 10.3390/ma13194435.
- [120] B. Danon, P. van der Gryp, C. E. Schwarz, and J. F. Görgens, "A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112. Elsevier B.V., pp. 1–13, Mar. 01, 2015. doi: 10.1016/j.jaap.2014.12.025.
- [121] J. D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, "Waste tyre pyrolysis - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 23. Elsevier Ltd. pp. 179–213, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
- [122] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory*. Academic Press, 2010.
- [123] S. Groves and R. Lehrle-, "PYROLYSIS MECHANISMS OF NATURAL RUBBER DEDUCED FROM THE DEPENDENCE OF PRODUCT YIELDS ON SAMPLE SIZE," 1992.
- [124] Biomass Pyrolysis, "ALTERNATIVE FUELS FROM BIOMASS SOURCES," <https://www.e-education.psu.edu/>.
- [125] A. Quek and R. Balasubramanian, "Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals - A review," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 101. Elsevier B.V., pp. 1–16, 2013. doi: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.
- [126] J. C. W Chien and J. K. Y Kiang, "POLYMER REACTIONS-X THERMAL PYROLYSIS OF POLY(ISOPRENE)\*," 1979.
- [127] H. Zhou, "Combustible Solid Waste Thermochemical Conversion A Study of Interactions and Influence Factors." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8790>

- [128] A. Anca-Couce, "Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 53. Elsevier Ltd, pp. 41–79, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.pecs.2015.10.002.
- [129] T. J. Morgan, S. Q. Turn, A. George, and J. Aburto, "Fast pyrolysis behavior of banagrass as a function of temperature and volatiles residence time in a fluidized bed reactor," *PLoS One*, vol. 10, no. 8, Aug. 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0136511.
- [130] H. Zhou, C. Wu, A. Meng, Y. Zhang, and P. T. Williams, "Effect of interactions of biomass constituents on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation during fast pyrolysis," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 110, no. 1, pp. 264–269, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.09.007.
- [131] L. Ramin, M. H. N. Assadi, and V. Sahajwalla, "High-density polyethylene degradation into low molecular weight gases at 1823 K: An atomistic simulation," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 110, no. 1, pp. 318–321, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.09.022.
- [132] J. D. Martinez, R. Murillo, T. Garcia, and A. Veses, "Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor," *J Hazard Mater*, vol. 261, pp. 637–645, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.077.
- [133] A. Buekens and Y. Sakat, "Introduction to Feedstock Recycling of Plastics Related papers Feedstock recycling of waste polymeric material," 2006.
- [134] B. M. Wagenaar<sup>1</sup>, R. H. Venderbosch<sup>1</sup>, J. Carrasco<sup>2</sup>, R. Strenziok<sup>3</sup>, and B. J. van der Aa<sup>4</sup>, "Rotating Cone Bio-Oil Production and Applications."
- [135] D. E. Dugaard and R. C. Brown, "Enthalpy for pyrolysis for several types of biomass," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 4, pp. 934–939, Jul. 2003, doi: 10.1021/ef020260x.
- [136] R. Aguado, M. Olazar, D. Vález, M. Arabiourrutia, and J. Bilbao, "Kinetics of scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 73, no. 2, pp. 290–298, 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2005.02.006.
- [137] J. Yang and C. Roy, "thermochimica acta ELSEVIER A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers," 1996.
- [138] L. W. Collins, W. R. Downs, E. K. Gibson, and G. W. Moore, "AN EVALUATION OF DISCARDED TIRES AS A POTENTIAL SOURCE OF FUEL," 1974.

- [139] K. Y. Cheung, K. L. Lee, K. L. Lam, T. Y. Chan, C. W. Lee, and C. W. Hui, "Operation strategy for multi-stage pyrolysis," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 165–182, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.02.004.
- [140] D. A. Laird, R. C. Brown, J. E. Amonette, and J. Lehmann, "Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 3, no. 5, pp. 547–562, Sep. 2009. doi: 10.1002/bbb.169.
- [141] C. Gomez, E. Velo, F. Barontini, and V. Cozzani, "Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, no. 23, pp. 10222–10233, 2009, doi: 10.1021/ie9007985.
- [142] E. Aylón *et al.*, "Assessment of tire devolatilization kinetics," in *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, 2005, pp. 259–264. doi: 10.1016/j.jaap.2004.09.006.
- [143] S. Galvagno, S. Casu, T. Casabianca, A. Calabrese, and G. Cornacchia, "Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results." [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/wasman](http://www.elsevier.com/locate/wasman)
- [144] R. Murillo, E. Aylón, M. v. Navarro, M. S. Callén, A. Aranda, and A. M. Mastral, "The application of thermal processes to valorise waste tyre," in *Fuel Processing Technology*, Jan. 2006, pp. 143–147. doi: 10.1016/j.fuproc.2005.07.005.
- [145] H. Sinn, W. Kaminsky, and J. Janning, "Processing of Plastic Waste and Scrap Tires into Chemical Raw Materials, Especially by Pyrolysis<sup>®</sup>I."
- [146] T. Malkow, "Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal," *Waste Management*, vol. 24, no. 1, pp. 53–79, 2004, doi: 10.1016/S0956-053X(03)00038-2.
- [147] R. Murillo, E. Aylón, M. v. Navarro, M. S. Callén, A. Aranda, and A. M. Mastral, "The application of thermal processes to valorise waste tyre," in *Fuel Processing Technology*, Jan. 2006, pp. 143–147. doi: 10.1016/j.fuproc.2005.07.005.
- [148] R. Murillo, A. Aranda, E. Aylón, M. S. Callén, and A. M. Mastral, "Process for the separation of gas products from waste tire pyrolysis," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 5, pp. 1734–1738, Mar. 01, 2006. doi: 10.1021/ie0506421.
- [149] P. T. Williams, R. P. Bottrill, and A. M. Cunliffe, "Combustion of tyre pyrolysis oil," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, no. 4, pp. 291–301, 1998, doi: 10.1205/095758298529650.

- [150] DImitar Hristov Dimitrov, "US 7101464," 2008
- [151] C. Ludlow-Palafox and H. A. Chase, "Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes," *Ind Eng Chem Res*, vol. 40, no. 22, pp. 4749–4756, Oct. 2001, doi: 10.1021/ie010202j.
- [152] L. Landini, S. G. de Araújo, A. B. Lugão, and H. Wiebeck, "Preliminary analysis to BIIR recovery using the microwave process," *Eur Polym J*, vol. 43, no. 6, pp. 2725–2731, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.03.017.
- [153] A. Zanchet, L. N. Carli, M. Giovanela, J. S. Crespo, C. H. Scuracchio, and R. C. R. Nunes, "Characterization of microwave-devulcanized composites of ground SBR scraps," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 41, no. 6, pp. 497–507, 2009, doi: 10.1177/0095244309345411.
- [154] B. Diao, A. I. Isayev, and V. Y. Levin, "BASIC STUDY OF CONTINUOUS ULTRASONIC DEVULCANIZATION OF UNFILLED SILICONE RUBBER."
- [155] J. Seok and A. I. Isayev, "ULTRASONICALLY TREATED POLYPROPYLENE/GROUND TIRE RUBBER BLENDS."
- [156] J. W. N and A. I. Isayev, "Recycling of Roofing Membrane Rubber by Ultrasonic Devulcanization."
- [157] M. Tapale and A. I. Isayev, "Continuous Ultrasonic Devulcanization of Unfilled NR Vulcanizates," 2007.
- [158] C. Kook Hong and A. I. Isayev, "Continuous Ultrasonic Devulcanization of Carbon Black-Filled NR Vulcanizates," 2001.
- [159] S. Park and E. F. Gloyna, "Statistical study of the liquefaction of used rubber tyre in supercritical water," 1997.
- [160] D. T. Chen, C. A. Perman, M. E. Riechert, and J. Hoven, "Depolymerization of tire and natural rubber using supercritical fluids."
- [161] K. Onsri, P. Prasassarakich, and S. Ngamprasertsith, "Co-liquefaction of Coal and Used Tire in Supercritical Water," *Energy Power Eng*, vol. 02, no. 02, pp. 95–102, 2010, doi: 10.4236/epe.2010.22014.
- [162] L. Tang and H. Huang, "An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 72, no. 1, pp. 35–40, 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2004.02.001.
- [163] M. Kojima, M. Tosaka, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, "Devulcanization of carbon black filled natural rubber using supercritical carbon dioxide," in *Journal of Applied Polymer Science*, Jan. 2005, pp. 137–143, doi: 10.1002/app.20806.

- [164] K. Jiang *et al.*, "Complete devulcanization of sulfur-cured butyl rubber by using supercritical carbon dioxide," *J Appl Polym Sci*, vol. 127, no. 4, pp. 2397–2406, Feb. 2013, doi: 10.1002/app.37542.
- [165] J. M. Bouvier, F. Charbel, and M. Gelus, "Gas-Solid Pyrolysis of Tire Wastes-Kinetics and Material Balances of Batch Pyrolysis of Used Tires," 1987.
- [166] H. Pakdel, C. Roy, + H W N E Aublnt, G. Jean, and S. Coulombet, "Lite) Formation of dl-Limonene in Used Tire Vacuum Pyrolysis Oils."
- [167] H. Pakdel, D. M. Pantea, and C. Roy, "Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires," 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap)
- [168] C. Roy, A. Chaala, and H. Darmstadt, "The vacuum pyrolysis of used tires End-uses for oil and carbon black products," 1999.
- [169] J. M. Bouvier and M. Gelus, "PYROLYSIS OF RUBBER WASTES IN HEAVY OILS AND USE OF THE PRODUCTS," 1986.
- [170] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, and A. Aranzabal, "Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud," *Appl Catal B*, vol. 104, no. 3–4, pp. 211–219, May 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.03.030.
- [171] M. Amutio *et al.*, "Valorisation of waste tires by pyrolysis over a FCC catalyst in a conical spouted bed reactor," in *Chemical Engineering Transactions*, Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, 2012, pp. 817–822. doi: 10.3303/CET1229137.
- [172] P. T. Williams and A. J. Brindle, "Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature," 2002. [Online]. Available: [www.fuelfirst.com](http://www.fuelfirst.com)
- [173] M. Olazar, R. Aguado, M. Arabiourrutia, G. Lopez, A. Barona, and J. Bilbao, "Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 2909–2916, Sep. 2008, doi: 10.1021/ef8002153.
- [174] P. T. Williams and A. J. Brindle, "Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres," 2003. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap)
- [175] J. Shah, M. Rasul Jan, and F. Mabood, "Catalytic Pyrolysis of Waste Tyre Rubber into Hydrocarbons Via Base Catalysts," 2008.
- [176] F. Murena, E. Garufi, and F. Gioia, "Hydrogenative pyrolysis of waste tyres: kinetic analysis," 1996.

- [177] S. H. D. J. , V. S. Zuzana MIKULOVÁ, "LABORATORY AND PILOT RESEARCH OF PYROLYSIS PROCESS," *Transactions of the VŠB*, no. 1920, pp. 45–56, 2012.
- [178] F. A. López, T. A. Centeno, F. J. Alguacil, B. Lobato, and A. Urien, "The GRAUTHERMIC-Tyres process for the recycling of granulated scrap tyres," in *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier B.V., 2013, pp. 207–215. doi: 10.1016/j.jaap.2012.12.007.
- [179] A. M. Mastral, R. Murillo, M. S. Callén, T. Garcia, and C. E. Snape, "Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor," *Energy and Fuels*, vol. 14, no. 4, pp. 739–744, Jul. 2000, doi: 10.1021/ef990183e.
- [180] A. Mastral, R. Murillo, M. Callen, and T. Garcia, "Optimisation of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels," 2000. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/resconrec](http://www.elsevier.com/locate/resconrec)
- [181] P. T. Williams and A. J. Brindle, "Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 24, no. 7, pp. 921–929, Jul. 2003, doi: 10.1080/09593330309385629.
- [182] M. Olazar, R. Aguado, M. Arabiourrutia, G. Lopez, A. Barona, and J. Bilbao, "Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 2909–2916, Sep. 2008, doi: 10.1021/ef8002153.
- [183] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, and A. Balas, "Progress in used tyres management in the European Union: A review," *Waste Management*, vol. 32, no. 10, pp. 1742–1751, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.05.010.
- [184] I. Hita, M. Arabiourrutia, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, and P. Castaño Sánchez, "Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, Elsevier Ltd, pp. 745–759, Apr. 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.11.081.
- [185] E. B. Machin, D. T. Pedroso, and J. A. de Carvalho, "Energetic valorization of waste tires," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, Elsevier Ltd, pp. 306–315, Feb. 01, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.110.
- [186] B. O. Oboirien and B. C. North, "A review of waste tyre gasification," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 5, Elsevier Ltd, pp. 5169–5178, Oct. 01, 2017. doi: 10.1016/j.jece.2017.09.057.

- [187] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Artetxe, and J. Bilbao, "Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor," *Ind Eng Chem Res*, vol. 50, no. 10, pp. 6061–6070, May 2011, doi: 10.1021/ie2002999.
- [188] I. Hita, A. Gutiérrez, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, and P. Castaño, "Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports," *Fuel*, vol. 145, pp. 158–169, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.055.
- [189] S. Karthikeyan, C. Sathiskumar, and R. S. Moorthy, "Effect of process parameters on tire pyrolysis: a review," 2012.
- [190] W. M. Lewandowski, K. Januszewicz, and W. Kosakowski, "Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 140. Elsevier B.V., pp. 25–53, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jaap.2019.03.018.
- [191] M. Rofiqul Islam, H. Haniu, and M. Rafiqul Alam Beg, "Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties," *Fuel*, vol. 87, no. 13–14, pp. 3112–3122, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.04.036.
- [192] M. R. Islam, M. U. H. Joardder, S. M. Hasan, K. Takai, and H. Haniu, "Feasibility study for thermal treatment of solid tire wastes in Bangladesh by using pyrolysis technology," *Waste Management*, vol. 31, no. 9–10, pp. 2142–2149, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.04.017.
- [193] I. M. ROFIQUL, H. HANIU, and A. B. M. RAFIQUL, "Limonene-Rich Liquids from Pyrolysis of Heavy Automotive Tire Wastes," *Journal of Environment and Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 681–695, 2007, doi: 10.1299/jee.2.681.
- [194] A. M. Cunliffe and P. T. Williams, "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres," 1998.
- [195] S. N. Kane, A. Mishra, and A. K. Dutta, "Preface: International Conference on Recent Trends in Physics (ICRTP 2016)," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 755, no. 1. Institute of Physics Publishing, Nov. 01, 2016. doi: 10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [196] O. Bičáková and P. Straka, "Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production," *Energy Convers Manag*, vol. 116, pp. 203–213, May 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.069.



- [197] N. M. Mkhize, B. Danon, P. van der Gryp, and J. F. Görgens, "Condensation of the hot volatiles from waste tyre pyrolysis by quenching," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 124, pp. 180–185, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.007.
- [198] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. doi: 10.1002/14356007.a05\_313.pub2.
- [199] F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, "Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield," 1999.
- [200] Raymond. Chang, *Chemistry*. McGraw-Hill, 2010.
- [201] C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice." McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 209–266, 1995.
- [202] W. Trisumaryanti, *Dari Sampah Plastik Menjadi Bensin Solar*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press, 2018.
- [203] I. (Ib) Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH, 2003.
- [204] H. S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*.
- [205] T. K. Lower, "Atoms, electrons and the periodic table," 1997.
- [206] A. Lilić, T. Wei, S. Bennici, J. F. Devaux, J. L. Dubois, and A. Auroux, "A Comparative Study of Basic, Amphoteric, and Acidic Catalysts in the Oxidative Coupling of Methanol and Ethanol for Acrolein Production," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 17, pp. 3459–3472, Sep. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701040.
- [207] P. Camiti, A. Gervasini, C. Tiozzo, and M. Guidotti, "Niobium-containing hydroxyapatites as amphoteric catalysts: Synthesis, properties, and activity," *ACS Catal*, vol. 4, no. 2, pp. 469–479, Feb. 2014, doi: 10.1021/cs4010453.
- [208] V. v Brei, S. v Prudius, I. I. Lozhechnik, E. I. Oranskaya, and D. v Shistka, "MIXED AMPHOTERIC OXIDE  $ZrO_2-Al_2O_3$  AS CATALYST FOR THE CONVERSION OF 2-METHYL-3-BUTYN-2-OL," 2011.
- [209] A. Guerrero-Torres *et al.*, "Influence of the incorporation of basic or amphoteric oxides on the performance of Cu-based catalysts supported on sepiolite in furfural hydrogenation," *Catalysts*, vol. 9, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.3390/catal9040315.

- [210] K. D. (Kali D. Sen, C. K. Jørgensen, and J. A. (Julio A. ) Alonso, *Electronegativity*. Springer-Verlag, 1987.
- [211] J. Cao, H. Zhao, F. Cao, and J. Zhang, "The influence of F- doping on the activity of PbO<sub>2</sub> film electrodes in oxygen evolution reaction," *Electrochim Acta*, vol. 52, no. 28, pp. 7870–7876, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.06.038.
- [212] W. Walukiewicz, "Amphoteric native defects in semiconductors," *Appl Phys Lett*, vol. 54, no. 21, pp. 2094–2096, 1989, doi: 10.1063/1.101174.
- [213] A. M. Robinson, J. E. Hensley, and J. Will Medlin, "Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 8. American Chemical Society, pp. 5026–5043, Aug. 05, 2016. doi: 10.1021/acscatal.6b00923.
- [214] H. Schaper, J. J. Berg-Slot, and W. H. J. Stork, "Stabilized Magnesia: a Novel Catalyst (Support) Material."
- [215] H. Lauren-Pernot, F. Luck, and J. M. Popa, "Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids."
- [216] M. W. de Lange, J. G. van Ommen, and L. Lefferts, "Deoxygenation of benzoic acid on metal oxides 1. The selective pathway to benzaldehyde," 2001.
- [217] Q. Lu, Y. Zhang, Z. Tang, W. Z. Li, and X. F. Zhu, "Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts," *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 2096–2103, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.02.030.
- [218] T. N. Pham, T. Sooknoi, S. Crossley, and D. E. Resasco, "Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Applications in Bio-oil Upgrading," 2013. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>
- [219] C. A. Gaertner, J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, and J. A. Dumesic, "Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in biomass conversion," *J Catal*, vol. 266, no. 1, pp. 71–78, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2009.05.015.
- [220] A. M. Robinson, J. E. Hensley, and J. Will Medlin, "Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 8. American Chemical Society, pp. 5026–5043, Aug. 05, 2016. doi: 10.1021/acscatal.6b00923.
- [221] M. Hamzehloo, T. M. Garakani, P. Norouzi, and M. R. Ganjali, "Electrodeposition of Nano-Structured PbO<sub>2</sub> on Glassy Carbon Electrodes by FFT Continuous Cyclic Voltammetry Electrodeposition of Nano-

Structured PbO<sub>2</sub> on Glassy Carbon Electrodes by FFT Continuous Cyclic Voltammetry," 2012. [Online]. Available: [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)

- [222] P. Mandal, A. K. Gupta, and B. K. Dubey, "Synthesis of graphite/PbO<sub>2</sub> anode: electrodeposition process modeling for improved landfill leachate treatment using RSM and ANN approach," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, no. 4, pp. 1947–1962, Apr. 2020, doi: 10.1007/s13762-019-02460-x.
- [223] R. Li, J. Zhou, J. Liu, and B. Chen, "Effects of current density on preparation and performance of Al/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites," *Mater Res Express*, vol. 6, no. 7, Apr. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab12af.
- [224] H. T. Yang *et al.*, "Effects of current density on preparation and performance of Al/conductive coating/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>-WC-ZrO<sub>2</sub> composite electrode materials," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 24, no. 10, pp. 3394–3404, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63482-8.
- [225] S. Kordoghli, B. Khiari, M. Paraschiv, F. Zagrouba, and M. Tazerout, "Impact of different catalysis supported by oyster shells on the pyrolysis of tyre wastes in a single and a double fixed bed reactor," *Waste Management*, vol. 67, pp. 288–297, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.06.001.
- [226] B. Qu *et al.*, "Kinetic analysis of waste tire pyrolysis with metal oxide and zeolitic catalysts," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 152, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104949.
- [227] W. Li *et al.*, "Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires," *Cuilhua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 4, pp. 526–532, Apr. 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)60998-6.
- [228] K. Ding, Z. Zhong, B. Zhang, J. Wang, A. Min, and R. Ruan, "Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic hydrocarbons: An analytical Py-GC/MS study," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 122, pp. 55–63, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.10.023.
- [229] R. Yuwapornpanit and S. Jitkarnka, "Cu-doped catalysts and their impacts on tire-derived oil and sulfur removal," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 111, pp. 200–208, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2014.11.009.
- [230] J. Gupta, K. Papadikis, E. Y. Konyshova, Y. Lin, I. v. Kozhevnikov, and J. Li, "CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis," *Appl Catal B*, vol. 285, May 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119858.

- [231] M. Arabiourrutia, G. Lopez, M. Artetxe, J. Alvarez, J. Bilbao, and M. Olazar, "Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 129. Elsevier Ltd, Sep. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2020.109932.
- [232] Z. He *et al.*, "Light olefin production from catalytic pyrolysis of waste tires using nano-HZSM-5/T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 129, pp. 66–71, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2017.12.002.
- [233] J. Wang *et al.*, "Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire using a tandem reactor with cascade bubbling fluidized bed and fixed bed system," *Energy Convers Manag*, vol. 180, pp. 60–71, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.10.056.
- [234] M. C. Kloetzel, "The Diels–Alder Reaction with Maleic Anhydride", *Organic Reactions*, vol. 4, pp. 1–29, 1948.
- [235] H. L. Holmes, "The Diels–Alder Reaction Ethylenic and Acetylenic Dienophiles," *Organic Reactions*, vol. 4, pp. 60–173, 1948.
- [236] M. J. ; O. S. ; S. J. J. Dewar, "Mechanism of the Diels–Alder reaction: Reactions of butadiene with ethylene and cyanoethylenes," *J Am Chem Soc*, 1986. doi: doi:10.1021/ja00279a018.
- [237] E. Goldstein, B. Beno, and K. N. Houk, "Density Functional Theory Prediction of the Relative Energies and Isotope Effects for the Concerted and Stepwise Mechanisms of the Diels–Alder Reaction of Butadiene and Ethylene," 1996.
- [238] K. B. P. and J. R. K. Joseph J. Gajewski, "Transition State Structure Variation in the Diels–Alder Reaction from Secondary Deuterium Kinetic Isotope Effects: The Reaction of a Nearly Symmetrical Diene and Dienophile Is Nearly Synchronous," *J. Am. Chem. SOC*, vol. 109, 1987.
- [239] K. N. Houk, Y.-T. Lin, and F. K. Brown, "Evidence for the Concerted Mechanism of the Diels–Alder Reaction of Butadiene with Ethylene," 1986.
- [240] D. Craig, J. J. Shipman, and R. B. Fowler, "The Rate of Reaction of Maleic Anhydride with 1,3-Dienes as Related to Diene Conformation."
- [241] E. Kwon and M. J. Castaldi, "Fundamental understanding of the thermal degradation mechanisms of waste tires and their air pollutant generation in a N<sub>2</sub> atmosphere," *Environ Sci Technol*, vol. 43, no. 15, pp. 5996–6002, Aug. 2009, doi: 10.1021/es900564b.
- [242] A. K. Bhowmick, S. Rampalli, K. Gallagher?, R. Seeger, and D. McIntyre, "The Degradation of Guayule Rubber and the Effect of Resin Components on Degradation at High Temperature."

- [243] S. Tamura, K. Murakami, and H. Kuwazoe, "Isothermal Degradation of cis-1,4-Polyisoprene Vulcanizates."
- [244] J. C. W Chien and J. K. Y Kiang, "POLYMER REACTIONS-X THERMAL PYROLYSIS OF POLY(ISOPRENE)\*," 1979.
- [245] F. Chen and J. Qian, "Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene q." [Online]. Available: [www.fuelfirst.com](http://www.fuelfirst.com)
- [246] F. Cataldo, "Thermal depolymerization and pyrolysis of cis-1,4-polyisoprene: preparation of liquid polyisoprene and terpene resin," 1998.
- [247] S. A. Groves, R. S. Lehrle, M. Blazso, and T. Szckely, "Natural rubber pyrolysis: study of temperature-and thickness-dependence indicates dimer formation mechanism," 1991.
- [248] W. J. Hall, N. Zakaria, and P. T. Williams, "Pyrolysis of latex gloves in the presence of Y-zeolite," *Waste Management*, vol. 29, no. 2, pp. 797–803, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.06.031.
- [249] F. Chen and J. Qian, "Studies of the thermal degradation of waste rubber," in *Waste Management*, Elsevier Ltd, 2003, pp. 463–467. doi: 10.1016/S0956-053X(03)00090-4.
- [250] E. Kwon and M. J. Castaldi, "Fundamental understanding of the thermal degradation mechanisms of waste tires and their air pollutant generation in a N<sub>2</sub> atmosphere," *Environ Sci Technol*, vol. 43, no. 15, pp. 5996–6002, Aug. 2009, doi: 10.1021/es900564b.
- [251] G. G. Choi, S. J. Oh, and J. S. Kim, "Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization," *Energy*, vol. 141, pp. 2234–2241, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.12.015.
- [252] G. Kostorz, *High-Tech Ceramics: Viewpoints and Perspectives*. Zurich: Academic Press, 1989.
- [253] I. Ivanov *et al.*, "Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes," 2000. [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/hydromet](http://www.elsevier.nl/locate/hydromet)
- [254] S. Dashti, F. Rashchi, M. Emamy, and E. Vahidi, "The Influence of Anode Composition on Energy Consumption and Current Efficiency in Zinc Electrowinning," *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 7, pp. E166–E172, 2017, doi: 10.1149/2.1031707jes.
- [255] M. Clancy, C. J. Bettles, A. Stuart, and N. Birbilis, "The influence of alloying elements on the electrochemistry of lead anodes for electrowinning

- of metals: A review," *Hydrometallurgy*, vol. 131–132, pp. 144–157, 2013, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.11.001.
- [256] B. Yu, R. Xu, S. He, Z. Qin, and W. Wang, "Preparations and performances testing of  $\alpha/\beta$ -PbO<sub>2</sub> phase compositions prepared in methanesulfonic acid in order to provide more appropriate environmentally sustainable electrodes," *Electrochemistry*, vol. 87, no. 4, pp. 197–203, 2019, doi: 10.5796/electrochemistry.18-00066.
- [257] T. C. Wang *et al.*, "Rendering High Surface Area, Mesoporous Metal-Organic Frameworks Electronically Conductive," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12584–12591, Apr. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16834.
- [258] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 97, no. 11, Wiley-Liss Inc., pp. 2781–2791, Nov. 01, 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [259] D. Li, S. Lei, F. Lin, L. Zhong, W. Ma, and G. Chen, "Study of scrap tires pyrolysis – Products distribution and mechanism," *Energy*, vol. 213, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.119038.
- [260] E. Kwon and M. J. Castaldi, "Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated from the thermal degradation of styrene butadiene rubber (SBR) in N<sub>2</sub> atmosphere," *Environ Sci Technol*, vol. 42, no. 6, pp. 2175–2180, Mar. 2008, doi: 10.1021/es7026532.
- [261] H. Agarwala, X. Chen, J. R. Lyonnet, B. A. Johnson, M. Ahlquist, and S. Ott, "Amphoteric Lewis acid/base activity enables an unprecedented pathway for low-energy C-O cleavage in the electrocatalytic reduction of carbon dioxide."
- [262] J. Wang *et al.*, "Catalytic conversion of rubber wastes to produce aromatic hydrocarbons over USY zeolites: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio," *Energy Convers Manag*, vol. 197, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111857.
- [263] S. Yousatit *et al.*, "Natural rubber as a renewable carbon source for mesoporous carbon/silica nanocomposites," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-69963-3.
- [264] D. Li, S. Lei, F. Lin, L. Zhong, W. Ma, and G. Chen, "Study of scrap tires pyrolysis – Products distribution and mechanism," *Energy*, vol. 213, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.119038.

- [265] K. Ding, Z. Zhong, B. Zhang, J. Wang, A. Min, and R. Ruan, "Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic hydrocarbons: An analytical Py-GC/MS study," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 122, pp. 55–63, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.10.023.
- [266] J. Wang *et al.*, "Catalytic conversion of rubber wastes to produce aromatic hydrocarbons over USY zeolites: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio," *Energy Convers Manag*, vol. 197, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111857.
- [267] K. Ding, Z. Zhong, B. Zhang, J. Wang, A. Min, and R. Ruan, "Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic hydrocarbons: An analytical Py-GC/MS study," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 122, pp. 55–63, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.10.023.
- [268] P. Osorio-Vargas *et al.*, "Catalytic pyrolysis of used tires on noble-metal-based catalysts to obtain high-value chemicals: Reaction pathways," *Catal Today*, vol. 394–396, pp. 475–485, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.06.029.
- [269] "cyclooctadiene".
- [270] P. T. Williams and S. Besler, "Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components," 1995.
- [271] J. L. Binder, K. C. Eberly, and G. E. P. Smith, "The Dimers of Isoprene\*," 1959.
- [272] J. Li *et al.*, "Formation Mechanism of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons during Pyrolysis of Styrene Butadiene Rubber in Waste Passenger Car Tires," *ACS Omega*, vol. 7, no. 47, pp. 42890–42900, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c04994.
- [273] F. Xu *et al.*, "TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire," *Energy Convers Manag*, vol. 175, pp. 288–297, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.09.013.
- [274] E. Kwon and M. J. Castaldi, "Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated from the thermal degradation of styrene butadiene rubber (SBR) in N<sub>2</sub> atmosphere," *Environ Sci Technol*, vol. 42, no. 6, pp. 2175–2180, Mar. 2008, doi: 10.1021/es7026532.
- [275] S. S. Choi, J. C. Kim, and H. M. Lee, "Analysis of origin to cause blowout of carbon black-reinforced rubber composites using GC/MS," *J Appl Polym Sci*, vol. 110, no. 5, pp. 3068–3072, Dec. 2008, doi: 10.1002/app.28472.
- [276] "amphoteric3".

- [277] P. Osorio-Vargas *et al.*, “Tuning the product distribution during the catalytic pyrolysis of waste tires: The effect of the nature of metals and the reaction temperature,” *Catal Today*, vol. 372, pp. 164–174, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.035.