

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Penelitian Sebelumnya

Trinh *et al* (2012) dalam penelitiannya melakukan pirolisis cepat terhadap lignin, makroalga, kayu dan jerami dengan variasi temperatur 200°C, 400°C, 600°C, 800°C dan 1000°C dan menyimpulkan semakin tinggi temperatur maka penurunan massa *char* juga semakin besar. Pada makroalga terjadi penurunan massa secara terus menerus pada temperatur 200°C sampai 1000°C.

Munawar Ali *et al.* (2012), meneliti tentang pengolahan sampah plastik menjadi minyak menggunakan proses pirolisis. Penelitian ini menggunakan variasi suhu 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 420°C dan menggunakan variasi waktu 0 menit, 10 menit, 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, 60 menit. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa plastik HDPE mempunyai nilai  $k = 0,12468$  sedangkan plastik LDPE mempunyai nilai  $k = 0,02004$ .

Chaiwong *et al* (2012) melakukan penelitian tentang pengaruh suhu terhadap gas, *liquid (bio-oil)*, dan *solid residu (biochar)* dengan pirolisis lambat pada makroalga dan mikroalga dengan variasi temperatur 100°C sampai 900°C. Dapat disimpulkan pada makroalga terjadi penurunan massa *char* pada temperatur 100°C sampai 900°C. Produk pirolisis makroalga *spirogyra* pada temperatur 550°C yaitu gas 29%, *liquid (bio-oil)* 43%, dan *solid residu (biochar)* 28%, temperatur dekomposisi maksimum pada 318°C dan dekomposisi rata-rata 5,49 % min<sup>-1</sup>, sedangkan produk pirolisis pada makroalga *cladophora* pada temperatur 550°C yaitu gas 30%, *liquid (bio-oil)* 39% dan *solid residue (biochar)* 31%, temperatur dekomposisi maksimum 300°C dan dekomposisi rata-rata 3,92 % min<sup>-1</sup>.

Katarzyna Slopiecka *et al.* (2011) meneliti tentang studi kinetik pirolisis kayu poplar (*populus L.*) dengan metode *thermogravimetric analysis* (TGA) dengan model Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), dan Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Penelitian ini menggunakan range temperatur antara 298°K sampai 973°K dengan heating rate 2, 5, 10, 15 °K.min<sup>-1</sup>. Hasil yang didapatkan dari penelitian ini dengan model Kissinger  $E_a = 153,92$  kJ/mol dan  $A = 2,14 \times 10^{12}$  min<sup>-1</sup>, sedangkan dengan model FWO didapatkan  $E_a = 158,58$  kJ/mol,  $A = 7,69 \times 10^{13}$  min<sup>-1</sup> dan dari model KAS didapatkan  $E_a = 157,17$  kJ/mol,  $A = 1,69 \times 10^{13}$  min<sup>-1</sup>. Ada beberapa metode untuk menganalisa kinetik non-

isothermal solid state. Metode tersebut dapat dibagi menjadi dua bagian yaitu model fitting dan model free.

Tabel 2.1 Metode untuk menganalisa kinetik non-isothermal solid state

| No | Model-fitting |                | Model-free |                          |
|----|---------------|----------------|------------|--------------------------|
|    | Isothermal    | Non-isothermal | Isothermal | Non-isothermal           |
| 1  | Conventional  | Differential   | Standart   | Kissinger                |
| 2  |               | Freeman-Carrol | Friedman   | Flynn-Wall and Ozawa     |
| 3  |               | Coats-Redfern  | AIC        | Vyazovkin and AIC        |
| 4  |               |                |            | Kissinger-Akahira-Sonuse |

Sumber : katarzyna 2011

Danarto *et al.* (2010), meneliti tentang pirolisis limbah serbuk kayu dengan katalisator zeolit. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah padatan dan gas dengan katalis serbuk 200 gram jumlahnya lebih sedikit dibandingkan tanpa katalis. Sedangkan untuk jumlah produk liquid (tar) lebih banyak dibandingkan tanpa katalis.

Is Fatimah (2004), meneliti tentang pengaruh laju pemanasan terhadap komposisi biofuel hasil pirolisis serbuk kayu. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa laju pemanasan mempengaruhi pada komposisi *biofuel*. Penambahan tingkat laju pemanasan menyebabkan peningkatan kuantitas rantai hidrokarbon pada produk.

B.M. Wanegaar *et al.* (1990), meneliti tentang *kinetic rate of pyrolysis* dari batang kayu cemara dengan *flash pyrolysis* dengan metode *thermogravimetric analysis* (TGA). Penelitian ini menggunakan range temperatur 300°C sampai 600°C dengan selang 50°C. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa batang kayu cemara mempunyai nilai  $k = 1,4 \times 10^4$  dan  $E_a = 150$  kJ/mol

## 2.2 Biomassa

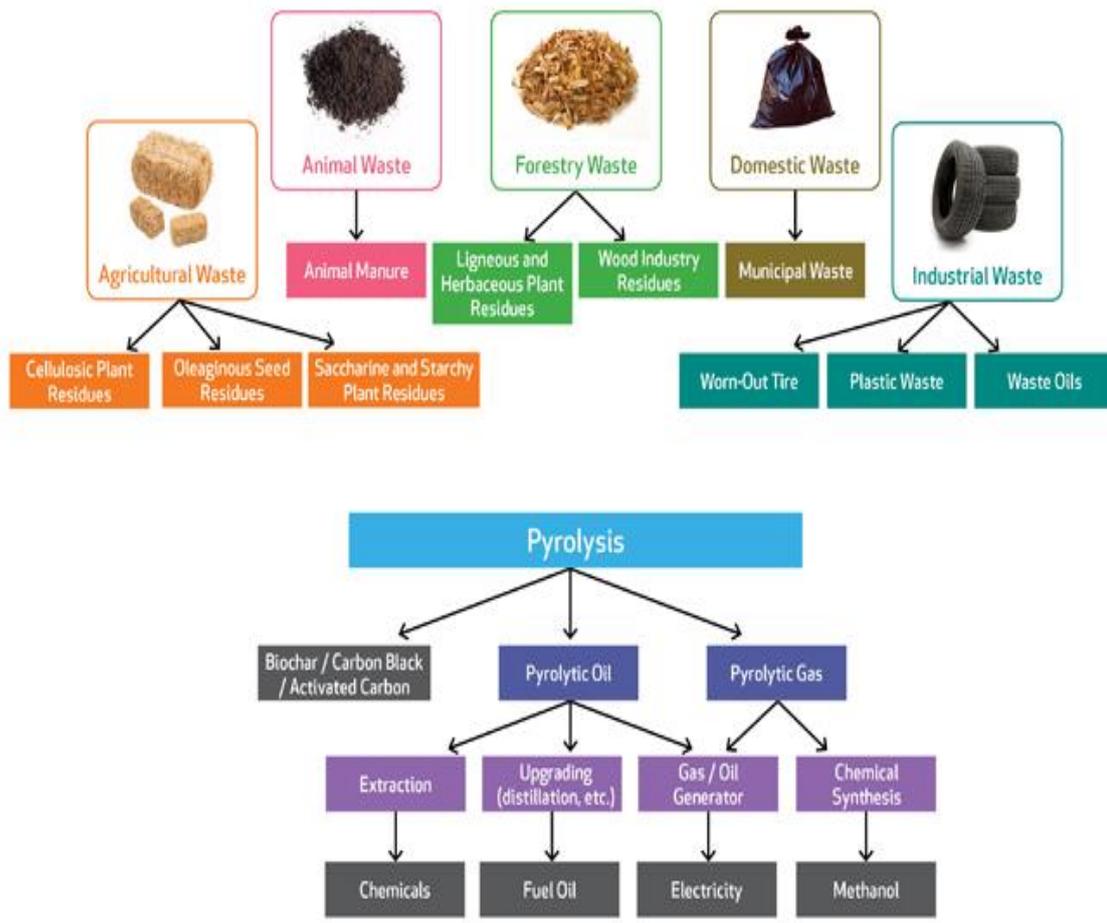
Biomassa adalah bahan organik yang dihasilkan melalui proses fotosintetik, baik berupa produk maupun buangan. Contoh biomassa antara lain adalah tanaman, pepohonan, rumput, ubi, limbah pertanian, limbah hutan, tinja dan kotoran ternak. Selain digunakan untuk tujuan primer serat, bahan pangan, pakan ternak, minyak nabati, bahan bangunan dan sebagainya, biomassa juga digunakan sebagai sumber energi (bahan bakar). Umum yang digunakan sebagai bahan bakar adalah biomassa yang nilai ekonomisnya rendah atau merupakan limbah setelah diambil produk primernya.

Sumber energi biomassa mempunyai beberapa kelebihan antara lain merupakan sumber energi yang dapat diperbaharui (*renewable*) sehingga dapat menyediakan sumber energi secara berkesinambungan (*sustainable*). Di Indonesia, biomassa merupakan sumber daya alam yang sangat penting dengan berbagai produk primer sebagai serat, kayu, minyak, bahan pangan dan lain-lain yang selain digunakan untuk memenuhi kebutuhan domestik juga diekspor dan menjadi tulang punggung penghasil devisa negara.

Potensi biomassa di Indonesia yang bisa digunakan sebagai sumber energi jumlahnya sangat melimpah. Limbah yang berasal dari hewan maupun tumbuhan semuanya potensial untuk dikembangkan. Tanaman pangan dan perkebunan menghasilkan limbah yang cukup besar, yang dapat dipergunakan untuk keperluan lain seperti bahan bakar nabati. Pemanfaatan limbah sebagai bahan bakar nabati memberi tiga keuntungan langsung. Pertama, peningkatan efisiensi energi secara keseluruhan karena kandungan energi yang terdapat pada limbah cukup besar dan akan terbuang percuma jika tidak dimanfaatkan. Kedua, penghematan biaya, karena seringkali membuang limbah bisa lebih mahal dari pada memanfaatkannya. Ketiga, mengurangi keperluan akan tempat penimbunan sampah karena penyediaan tempat penimbunan akan menjadi lebih sulit dan mahal, khususnya di daerah perkotaan.

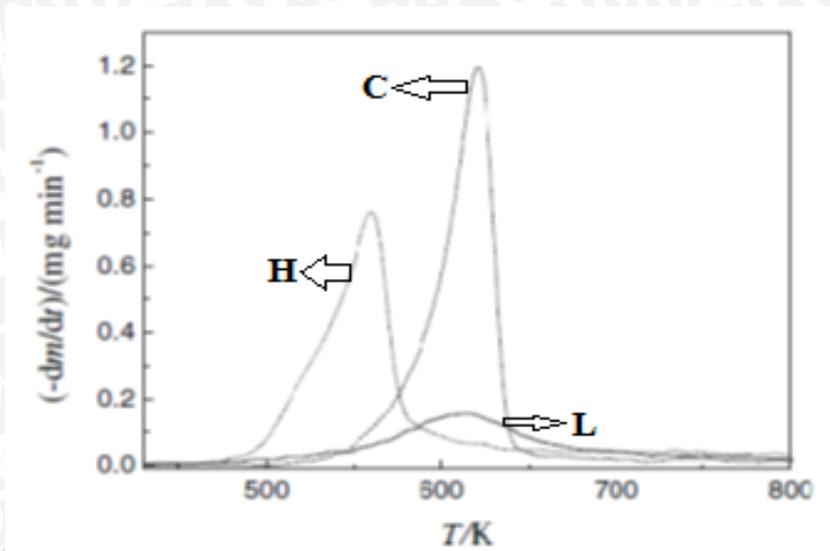
Agar biomassa bisa digunakan sebagai bahan bakar maka diperlukan teknologi untuk mengkonversinya. Terdapat beberapa teknologi untuk konversi biomassa, dijelaskan pada Gambar 2.1. Teknologi konversi biomassa tentu saja membutuhkan perbedaan pada alat yang digunakan untuk mengkonversi biomassa dan menghasilkan perbedaan bahan bakar yang dihasilkan.

Secara umum teknologi konversi biomassa menjadi bahan bakar dapat dibedakan menjadi tiga yaitu pembakaran langsung, konversi termokimiawi dan konversi biokimiawi. Pembakaran langsung merupakan teknologi yang paling sederhana karena pada umumnya biomassa telah dapat langsung dibakar. Beberapa biomassa perlu dikeringkan terlebih dahulu dan didensifikasi untuk kepraktisan dalam penggunaan. Konversi termokimiawi merupakan teknologi yang memerlukan perlakuan termal untuk memicu terjadinya reaksi kimia dalam menghasilkan bahan bakar. Sedangkan konversi biokimiawi merupakan teknologi konversi yang menggunakan bantuan mikroba dalam menghasilkan bahan bakar.



Gambar 2.1: Pemanfaatan biomassa sebagai sumber energi  
 Sumber : Merkez ofis, 2011

Salah satu jenis biomassa yang banyak dijumpai dan memakan banyak tempat penimpunan adalah serbuk kayu. Limbah serbuk kayu banyak melimpah dikarenakan kayu yang akan digunakan atau dibentuk harus diharuskan terlebih dahulu sehingga mengharuskan untuk membuang permukaan kayu supaya menjadi lebih halus dan bisa dibentuk. Hasil sisa penghalusan permukaan kayu inilah yang dikatakan sebagai limbah kayu karena setelah melakukan penghalusan, sisa-sisa hasil penghalusan akan dibuang begitu saja.



Gambar 2.2 : Dekomposisi pada pirolisis dengan *heating rate* 5 K/min  
Sumber : Katarzyna Slopiecka, 2011

Gambar diatas diambil dari penelitian katarzyna yang menjelaskan tentang pirolisis kayu dan dekomposisi unsur-unsur utama kayu menggunakan thermogravimetri analisis. Menjelaskan bahwa ada 3 tahap dekomposisi dari kayu menggunakan TGA yaitu penguapan air, aktif dan pasif pirolisis dan proses dekomposisi dari unsur-unsur kayu. Unsur kayu yang terdekomposisi yaitu hemiselulosa, selulosa, lignin. Dekomposisi dari hemiselulosa terjadi pada temperature 473-653 K sedangkan selulosa terjadi pada temperature 523-653 K, kedua unsur kayu ini terdekomposisi pada tahap aktif pirolisis. Lignin terdekomposisi pada 2 tahap, yaitu aktif dan pasif dengan rentang temperature 453-1173 K.

### 2.3 Serbuk kayu mahoni

Serbuk kayu merupakan limbah yang banyak dibuang dari sisa-sisa penebangan kayu maupun sisa-sisa pembuatan bahan jadi yang terbuat dari kayu. Serbuk kayu selama ini hanya dimanfaatkan untuk media tanam untuk jamur dan juga untuk bahan baku pembuatan pakan ternak.

Serbuk kayu ini memiliki potensi untuk diubah menjadi ke dalam bentuk yang lebih berguna apabila diproses dengan benar seperti misalnya bisa dijadikan sebagai bahan bakar. Serbuk kayu juga mudah didapatkan masyarakat luas karena merupakan salah satu limbah yang sering ditemui.

Salah satu jenis kayu yang bisa dijadikan bahan untuk pirolisis adalah kayu mahoni. Kayu mahoni ini merupakan salah satu jenis kayu keras dikarenakan struktur

permukaan kayu yang keras. Untuk sebab itu kayu mahoni sering digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan lemari, kursi dan sejenisnya. Karena sering banyak digunakan sebagai bahan baku barang jadi maka akan banyak sisa-sisa kayu yang terbuang. Sisa-sisa kayu hasil penebangan maupun pembuatan barang mebel ini yang nantinya akan digunakan sebagai bahan untuk pirolisis dan akan di dekomposisi.

Pada penelitian ini menggunakan kayu mahoni yang merupakan salah satu jenis biomassa. Kayu mahoni memiliki tiga unsur utama yaitu *selulosa*, *lignin*, *hemiselulosa*. Secara spesifik kayu mahoni komposisi selulosa 39%, hemiselulosa 35%, dan lignin 20% dari kandungan kayu (A. Dufour, 2007). Syarat biomassa dapat dipirolisis yaitu dikarenakan adanya 3 unsur utama tersebut sehingga dapat menghasilkan produk selama proses pirolisis. Selain itu biomassa dari kayu mahoni memiliki unsur karbon yang banyak sehingga nantinya dapat dijadikan sebagai bahan bakar setelah berlangsungnya proses. Kayu mahoni sendiri merupakan *hardwood* dari kelas *gymnospermae* dengan ciri menggugurkan daun dan memiliki daun yang melebar.

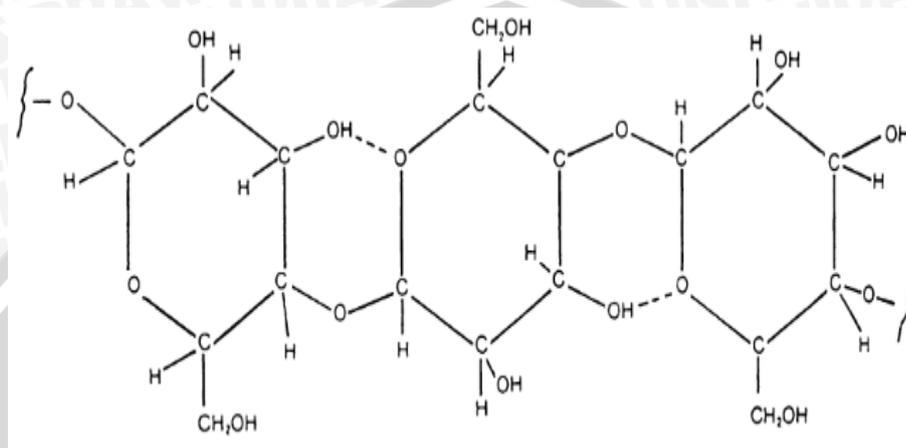
Serbuk kayu mahoni sendiri yaitu salah satu bentuk dari kayu yang dipotong menjadi bagian kecil-kecil yang disebut serbuk. Dengan dijadikannya serbuk maka distribusi temperatur diharapkan lebih merata serta lebih mudah terdekomposisi dari pada menggunakan kayu utuh. Apabila menggunakan kayu utuh maka diperlukan pemanasan yang lebih agar panas mampu masuk sampai ke dalam kayu sehingga butuh waktu yang lama agar panas pada kayu merata. banyak jenis kayu terdapat disekitar kita seperti kayu jati, mahoni, kayu dari pohon mangga, dan lain sebagainya.

Kayu mahoni salah satu kayu yang banyak dimanfaatkan oleh masyarakat umum untuk pembuatan perabotan dan sebagainya. Banyaknya industri dengan bahan baku kayu mahoni maka akan semakin banyak pula limbah yang dihasilkan. Pemanfaatan limbah kayu mahoni pun juga banyak dilakukan oleh masyarakat luas seperti sebagai media untuk jamur oleh petani jamur. Limbah kayu juga dapat dimanfaatkan, diolah ulang sebagai bahan bakar minyak dengan proses pirolisis.

### 2.3.1 Selulosa

Selulosa merupakan komponen organik yang paling umum di bumi yang merupakan komponen struktural dari dinding sel suatu biomassa. Pada kayu jenis *hardwood* memiliki 30% dari berat total kayu tersebut. Selulosa memiliki struktur  $(C_6H_{10}O_5)_n$  yang tergolong rantai panjang polimer dengan derajat polimerisasi yang tinggi dan berat molekul yang besar seperti gambar 2.3. Selulosa memiliki struktur kristal yang

banyak terdiri dari ribuan struktur dan molekul glukosa yang banyak. Struktur tersebut yang menyebabkan kayu memiliki kekuatan yang tinggi, hal tersebut yang memungkinkan terbentuk kerangka struktur terestrial pada biomassa (Klass, 1998). Selulosa terdiri dari gabungan d-glukosa yang terdiri dari enam karbon seperti pada gambar 2.3 dibawah ini.

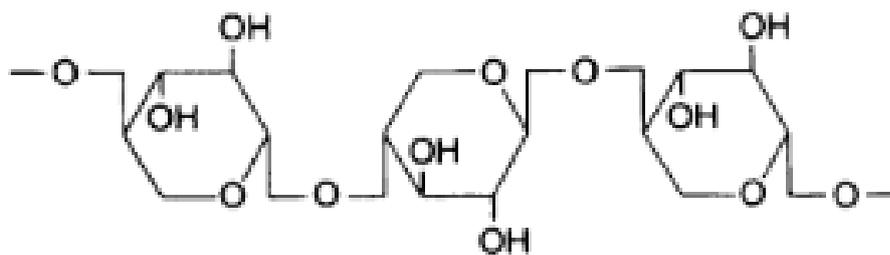


Gambar 2.3 Struktur Molekul Selulosa  
Sumber : Basu, 2010; 37

### 2.3.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan salah satu pembentuk dari dinding sel suatu tanaman. Apabila dibandingkan dengan selulosa yang merupakan struktur yang kuat dan tahan terhadap hidrolisis, hemiselulosa tidak sama, memiliki struktur yang tidak begitu kuat. Dengan suatu rangkaian karbohidrat dengan cabang struktur berantai dan derajat polimerisasi yang kecil, dengan rumus kimia  $(C_5H_8O_4)_n$  (Klass, 1998). Pada gambar 2.4 menunjukkan molekul hemiselulosa. Hemiselulosa cenderung menghasilkan lebih banyak gas dan lebih sedikit *tar* dari pada selulosa (Milne, *et al* 2002). Hemiselulosa memiliki karakteristik larut dalam larutan alkali lemah dan mudah terhidrolisis oleh asam atau basa encer. Biasanya kandungan hemiselulosa yaitu 20-30% dari berat kayu.

Selama proses hemiselulosa memproduksi lebih banyak gas dan lebih sedikit *tar* serta *char* dibandingkan dengan selulosa (Soltes dan Elder, 1981, 84). Menurut Mohan *et al* (2006) pada *slow pyrolysis* kayu, proses pirolisis hemiselulosa terjadi pada temperatur 180°C.

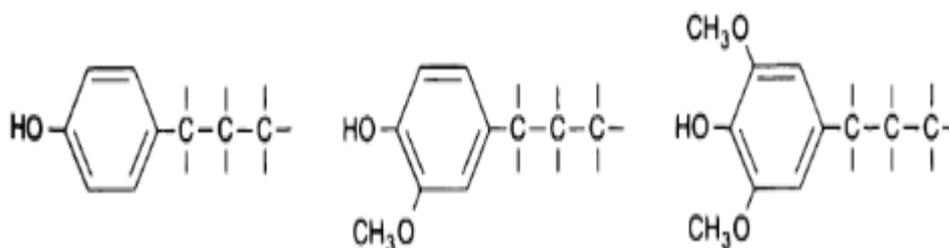


Gambar 2.4 Struktur dari Hemiselulosa  
Sumber : Basu, 2010; 37

### 2.3.3 Lignin

Lignin merupakan polimer *phenylpropane* bercabang yang sangat kompleks dan merupakan bagian sekunder dari dinding sel tanaman seperti gambar 2.5. Lignin memiliki tiga dimensional polimer dari *4-propenyl phenol*, *4-propenyl-2-methoxy phenol*, dan *4-propenyl-2,5-dimethoxyl phenol* (Diebold dan Bridgwater, 1997). Lignin salah satu pembentuk penting dinding sel dari kayu suatu biomassa. Lignin sangatlah mudah larut, meski dalam asam sulfur (Klass, 1998). Dalam kayu *hardwood* lignin terdiri dari 18-25% dari berat total.

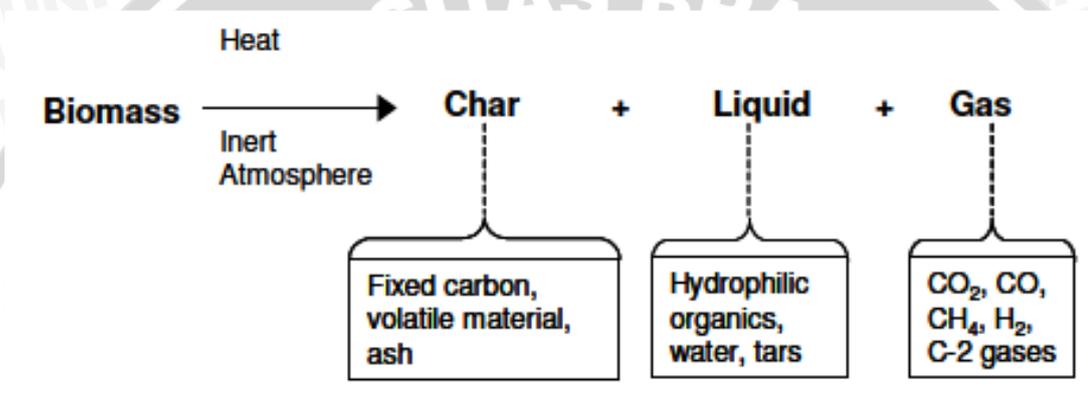
Dalam proses pirolisis lignin lebih cenderung memproduksi 55% *char* (Soltes dan Elder, 1981), 15% *tar*, 20% komponen *liquid* lainnya, dan 12% gas. Lignin lebih sulit untuk dipisahkan dibandingkan dengan selulosa dan hemiselulosa (Mohan, *et al*, 127, 2006). Dekomposisi lignin pada kayu dimulai saat temperatur mencapai 250°C dan terus berlangsung pada temperatur 450°C sampai 500°C dan mencapai puncak reaksi 350°C sampai 450°C (Kudo dan Yoshida, 1957). Dengan begitu lignin merupakan kandungan dari kayu yang paling sulit untuk dipecah.



Gambar 2.5 Struktur Lignin  
Sumber : Basu, 2010; 38

## 2.4 Pirolisis

Pirolisis adalah proses dekomposisi kimia bahan organik melalui proses pemanasan tanpa melibatkan oksigen. Bahan yang biasa digunakan untuk proses pirolisis adalah batu bara, limbah manusia dan hewan, sisa makanan, kertas, plastik, dan biomassa. Produk yang dihasilkan dari proses pirolisis berupa arang (karbon padat), *tar* (minyak), dan gas permanen yang meliputi metana, hidrogen, karbon monoksida dan karbon dioksida. Presentase padatan, cair, dan gas yang dihasilkan dari proses pirolisis dipengaruhi oleh temperatur dan laju pemanasan yang digunakan. Proses pirolisis ditunjukkan pada gambar 2.6.



Gambar 2.6 Proses pirolisis  
Sumber : Brownsort, 2009

Secara umum proses pirolisis meliputi *dehydration* atau penghilangan kadar air dalam bahan organik mulai dari temperatur 100°C. Seiring bertambahnya temperatur akan terjadi dekomposisi bahan organik, pemecahan hemiselulosa menjadi produk volatil diantaranya karbon monoksida, karbon dioksida, dan uap (*condensable vapour*). Pada temperatur lebih tinggi terjadi dekomposisi selulosa juga menghasilkan volatil, dalam temperatur lebih tinggi lignin akan dipecah. sehingga meningkatkan kadar karbon yang terdapat pada produk arang (padatan karbon).

Berdasarkan temperatur dan waktu tinggal (*residence time*), pirolisis dibedakan menjadi tiga tipe utama:

### a. Pirolisis lambat (*Slow Pyrolysis*)

Pirolisis konvensional atau pirolisis lambat ditandai oleh laju pemanasan yang lambat, temperatur rendah dan waktu tinggal (*residence time*) gas dan solid yang lama. Laju pemanasan yang digunakan berkisar antara 0,1 – 2 °C/detik. Tujuan dari pirolisis

lambat adalah untuk mendapatkan produk *char*, tapi ini akan selalu disertai dengan produk-produk cair dan gas.

Degradasi dari biomassa dimulai dengan proses pirolisis dari temperatur 100 °C hingga 500 °C (Simeoni et al, 2001; Shanmukharadhy & Sudhakar, 2007; Tonbul, 2008; Yuan & Liu, 2007). Produk-produk Non-combustible, seperti CO<sub>2</sub>, senyawa organik, dan uap air, dihilangkan pada temperatur antara 100 °C dan 200 °C. Di atas temperatur 200 °C, terjadi pemecahan stuktur komponen bahan bakar menjadi gas dengan massa molekul yang rendah (*volatile*) dan *char* karbon. Pada temperatur 500 °C semua *volatile* hilang, yang tersisa adalah *char* (Beall & Eickner, 1970).

#### b. Pirolisis cepat (*Fast Pyrolysis*)

Pirolisis cepat adalah metode untuk memproduksi cairan dari bahan organik. Hal tersebut memiliki keuntungan yaitu biaya produksi yang rendah, efisiensi panas yang tinggi, penggunaan bahan bakar fosil yang rendah, dan netralitas CO<sub>2</sub> (Mohan et al, 2006). Pirolisis cepat ditandai dengan tingkat pemanasan tinggi ( $2 < HR < 200$  °C/detik) dan pendinginan yang cepat dari produk cair untuk menghentikan reaksi sekunder dari produk (Klass, 1998; Bridgwater, 2004; Bock, 2006). Tingkat pemanasan cepat tercapai dengan temperatur operasi yang tinggi, waktu kontak yang sangat singkat, dan partikel yang sangat halus (Demirbas, 2004). Untuk menghasilkan produk cair yang maksimal, temperatur yang diperlukan kira-kira 500 °C, ukuran partikel biomassa (<2mm), kelembaban (<10%) dan uap harus segera dipisahkan dari *char* mencegah reaksi sekunder yang menyebabkan terbentuknya produk gas (Bridgwater, 2004; Kersten et al, 2005). Hasil dari proses pirolisis cepat adalah 60-75% bio-oil, 15-25% *char*, dan 10-20% *non-condensable gas*, tergantung pada bahan baku yang digunakan (Mohan et al, 2006).

#### c. Pirolisis Kilat (*Flash Pyrolysis*)

Proses pirolisis ini berlangsung hanya beberapa detik saja dengan pemanasan yang sangat tinggi, yaitu berkisar antara 200-1000 °C/detik dan dengan temperatur lebih dari 550 °C. Proses ini akan menghasilkan produk *char* dan tar yang sedikit

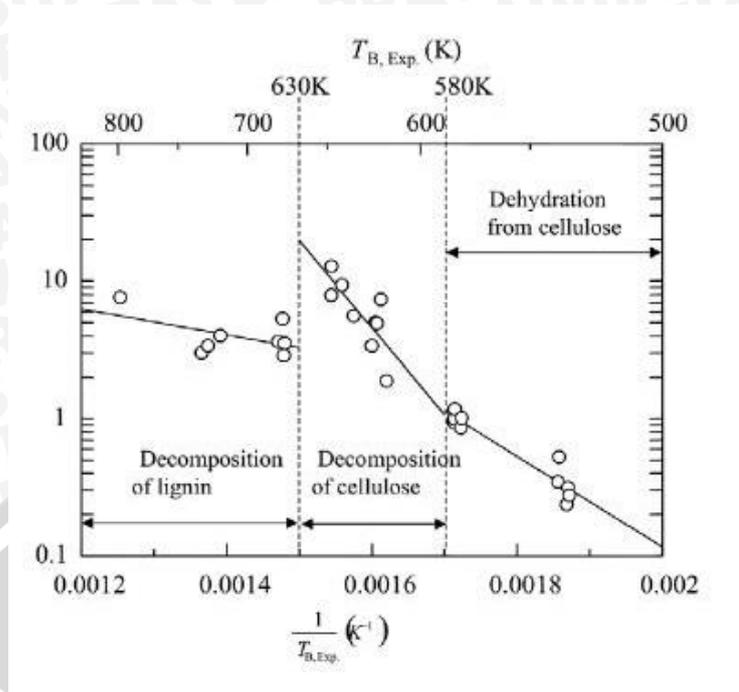
Tabel 2.2 Tipe proses pirolisis

| pyrolysis process | heating velocity<br>[°C/s] | residence time<br>[s] | main product(s)        |
|-------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------|
| slow              | $\ll 1$                    | 300 – 1800            | char<br>gas, oil, char |
| fast              | 500 – 100000               | 0.5 – 5               | oil                    |
| flash             | $> 10^5$                   | $< 1$                 | oil                    |
|                   |                            | $< 1$                 | gas                    |
|                   |                            | $< 0.5$               | gas                    |

Sumber : Meijer (2001)

### 2.5 Pirolisis Biomassa

Selulosa, hemiselulosa, dan lignin merupakan komponen utama dari biomassa, yang memiliki properties yang berbeda. Hemiselulosa adalah konstituen yang paling reaktif dan lignin sebaliknya (Probstein dan Hicks, 1982). Pirolisis biomassa keseluruhan dapat digambarkan dalam hal perilaku komponen-komponen ini. Laju reaksi, produk, dan perilaku termal lainnya dari pirolisis biomassa dianggap sebagai kombinasi dari perilaku komponen utamanya. Dikarenakan pirolisis merupakan proses termokimia maka diperlukan energi aktivasi agar dapat membuat proses pirolisis terjadi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang harus ada pada sistem kimia untuk melangsungkan reaksi kimia. Energi aktivasi diperkenalkan oleh saintis dari Swedia bernama Svante Arrhenius pada tahun 1889. Energi aktivasi juga dapat didefinisikan sebagai energi minimum yang diperlukan untuk memulai reaksi kimia. Energi aktivasi suatu reaksi biasanya dilambangkan dengan  $E_a$  dalam satuan kilojoule per mol (kJ/mol).



Gambar 2.7 Dekomposisi Komponen Biomassa  
Sumber : Widya Wijanti *et al*, 2012

## 2.6 Char

*Char* merupakan salah satu zat yang dihasilkan dari proses pirolisis serbuk kayu. *Char* ini berwarna gelap hitam, berbentuk pada yang banyak mengandung unsur karbon (C). Nama lain dari *char* adalah *bio-char*, *solid residue of pyrolysis*. *Char* terbentuk dari depolimerisasi dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. *Char* memiliki banyak keunggulan antara lain untuk menyuburkan tanah serta sebagai bahan bakar padat.

Kualitas *char* dapat dilihat dari massa, volume, dan nilai kalornya. Metode pirolisis akan membuat serbuk kayu yang memakan banyak tempat pembuangan dan memiliki nilai kalor yang rendah akan menjadi sebuah bahan bakar padat yang memiliki nilai kalor tinggi tetapi mengurangi massa dan volumenya sehingga tidak memakan banyak tempat pembuangan memakan banyak tempat. *Char* dengan volume dan massa yang besar tetapi nilai kalornya tinggi adalah *char* dengan kualitas tinggi.



Gambar 2.8 *Char* hasil pirolisis

Sumber : Laboratorium Motor Bakar Jurusan Mesin FT-UB

### 2.7 *Kinetic Rate*

Salah satu usaha untuk memperoleh energi terbarukan dalam mengatasi krisis energi dengan memanfaatkan sampah organik disekitar kita yaitu dengan pirolisis. Pirolisis merupakan salah satu proses kimia dengan penggunaan panas untuk menguraikan suatu biomassa untuk keperluan lain. Dalam proses kimia akan terjadi reaksi kimia. Di pirolisis sendiri terjadi reaksi kimia yang nantinya dapat menguraikan biomassa. Sedangkan dalam proses kimia itu sendiri dipengaruhi oleh *kinetic rate*.

*Kinetic rate* atau laju reaksi merupakan banyaknya zat yang tereaksi selama proses pirolisis dalam satuan waktu. Selama proses pirolisis terjadi proses dekomposisi material yang berupa serbuk kayu. Dengan pengaruh temperatur tertentu dan juga dianggap tidak adanya oksigen yang nantinya digantikan dengan nitrogen agar tidak terjadinya proses pembakaran pada temperatur tinggi. Dengan hal tersebut maka hasil produk sangatlah bergantung dari *Kinetic rate* selama proses dekomposisi terjadi. Pada proses kimia laju dalam reaksi dapat dituliskan sebagai berikut (Katarzyna, 2011):

Untuk mencari kinetik dengan variabel waktu dan perubahan massa menggunakan:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.1)$$

Dengan  $\alpha$  adalah data pengurangan berat dari serbuk kayu yang terdekomposisi dan didefinisikan sebagai:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (2.2)$$

Dari mekanisme pirolisis sederhana dapat ditentukan laju pirolisisnya dari *Arrhenius equations* untuk memasukan variabel temperature sebagai berikut:

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.3)$$

Gabungkan dua persamaan (1) dan (3) menjadi pernyataan (4) yaitu metode analisis untuk menghitung parameter kinetik pada basis hasil TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.4)$$

Fungsi dari pernyataan  $f(\alpha)$  dan turunannya  $f'(\alpha) = -1$  digunakan untuk menjelaskan reaksi pertama solid-state, sebab itu banyak penulis membatasi fungsi matematika  $f(\alpha)$  dengan mengikuti pernyataan :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.5)$$

Substitusi pernyataan (5) pada persamaan (4) maka akan didapat reaksi rate

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.6)$$

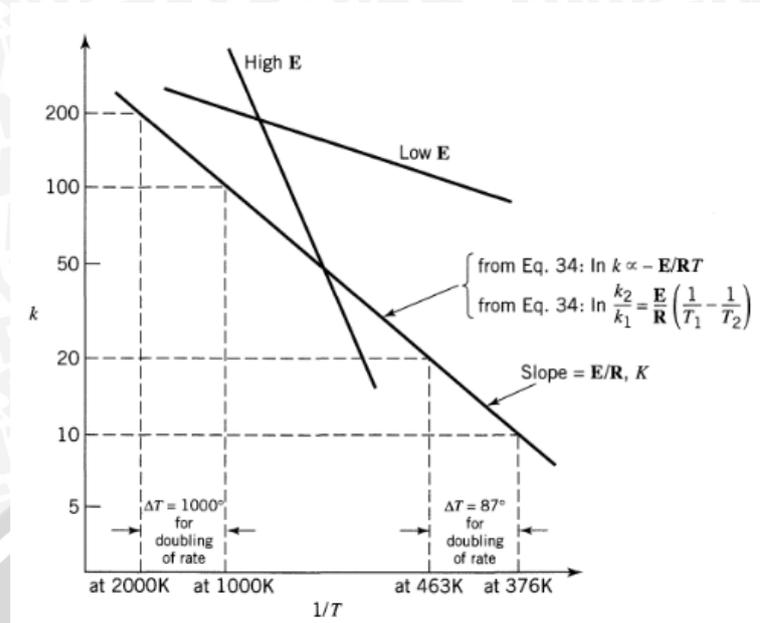
Untuk percobaan TGA non-isothermal pada garis lurus *heating rate*  $\beta = dT/dt$ , maka persamaan (6) dapat ditulis sebagai:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.7)$$

Dimana:

- k = kecepatan reaksi (gr/s)
- R = gas dalam keadaan konstan (8,314 J/Kmol)
- Ea = energi aktivasi (kJ mol<sup>-1</sup>)
- A = faktor pre-exponential (min<sup>-1</sup>)
- M<sub>i</sub> = massa biomassa sample (gr)
- M<sub>a</sub> = massa aktual biomassa (gr)
- M<sub>f</sub> = massa biomassa setelah pirolisis (gr)

Persamaan ini menyatakan fraksi bahan yang dikonsumsi dalam satuan waktu. Dalam percobaan ini energi aktivasi diperoleh dari *non-isothermal* TGA. Metode yang digunakan untuk menghitung parameter kinetik disebut metode *non-isothermal* bebas model dan membutuhkan satu set tes eksperimen pada tingkat pemanasan yang berbeda.



Gambar 2.9 Grafik hubungan temperatur dengan *kinetic rate*  
 Sumber : Levenspiel, 1999; 28.

## 2.8 Heating rate

*Heating rate* merupakan besarnya peningkatan temperatur dalam satuan waktu. *Heating rate* salah satu faktor yang mempengaruhi proses pirolisis, sehingga pirolisis dapat dikategorikan menjadi *slow*, *fast*, *flash* pirolisis. Pirolisis dapat dikategorikan sebagai *slow* pirolisis apabila memiliki *heating rate* 0,1-1°K/s, *fast* pirolisis dengan *heating rate* 10-200 °K/s, dan 1000°K/s untuk *flash* pirolisis. Dalam berbagai penelitian menunjukkan bahwa produksi *char* lebih cenderung pada *slow* pirolisis, sedangkan *volatile* (uap biomassa) meningkat produksinya pada *fast* pirolisis menurut Lewellen *et al.* Dengan begitu *heating rate* sangatlah mempengaruhi berlangsungnya proses pirolisis.

## 2.9 Analisa Termal

Analisa termal dapat didefinisikan sebagai pengukuran sifat-sifat fisik dan kimia material sebagai fungsi dari suhu. Pada prakteknya, istilah analisa termal seringkali digunakan untuk sifat-sifat spesifik tertentu. Misalnya entalpi, kapasitas panas, massa dan koefisien ekspansi termal. Pengukuran koefisien ekspansi termal dari batangan logam merupakan contoh sederhana dari analisa termal. Contoh lainnya adalah pengukuran perubahan berat dari garam-garam oksida dan hidrat pada saat mengalami dekomposisi akibat pemanasan. Dengan menggunakan peralatan modern, sejumlah besar material dapat dipelajari dengan metode ini. Penggunaan analisa termal pada ilmu mengenai zat padat telah demikian luas dan bervariasi, mencakup studi reaksi keadaan

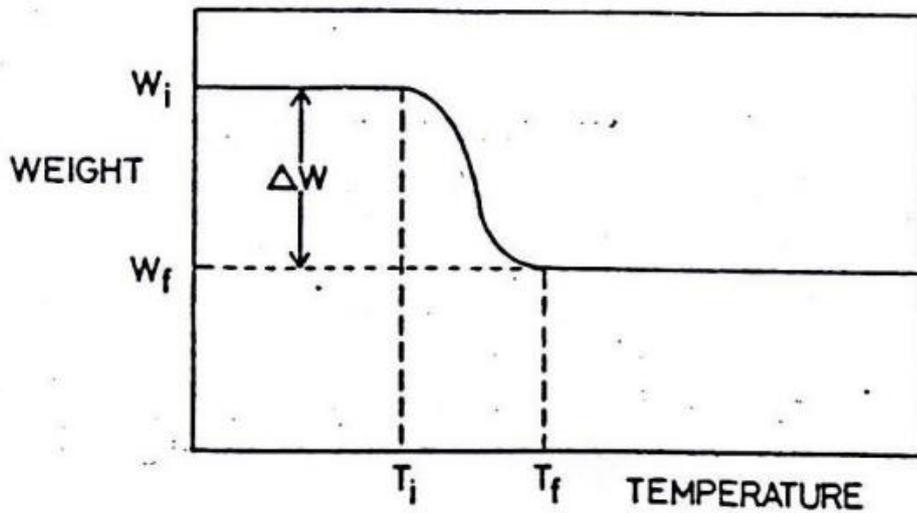
padat, dekomposisi termal dan transisi fasa dan penentuan diagram fasa. Kebanyakan padatan bersifat 'aktif secara termal' dan sifat ini menjadi dasar analisa zat padat menggunakan analisa termal.

Dua jenis teknik analisa termal yang utama adalah analisa termogravimetrik (TGA), yang secara otomatis merekam perubahan berat sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu, dan analisa diferensial termal (DTA) yang mengukur perbedaan suhu,  $\Delta T$ , antara sampel dengan material referen yang inert sebagai fungsi dari suhu.

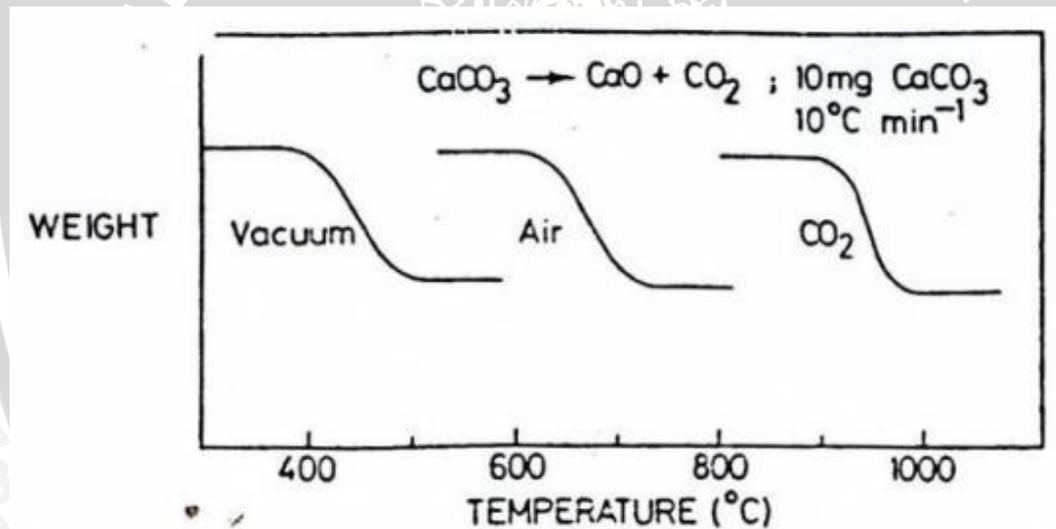
Dengan peralatan analisa termal yang modern dan otomatis, dimungkinkan untuk karakterisasi material dengan TGA dan DTA menggunakan alat yang sama dengan beberapa model yang memungkinkan pengukuran TGA dan DTA secara simultan. Peralatan analisa termal agak rumit dan mahal, karena berbagai peristiwa termal dan sifat-sifat fisik dapat dipelajari secara cepat, sensitif dan akurat. Namun demikian, prinsip dasar operasi peralatan ini sebenarnya cukup sederhana.

### **2.9.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)**

Thermogravimetri adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Hasilnya biasanya berupa rekaman diagram yang kontinu; reaksi dekomposisi satu tahap yang skematik diperlihatkan pada Gambar 2.8 sampel yang digunakan, dengan berat beberapa miligram, dipanaskan pada laju konstan, berkisar antara 1 – 20  $^{\circ}\text{C}$  /menit, mempertahankan berat awalnya,  $W_i$ , sampai mulai terdekomposisi pada suhu  $T_i$ . Pada kondisi pemanasan dinamis, dekomposisi biasanya berlangsung pada range suhu tertentu,  $T_i - T_f$ , dan daerah konstan kedua teramati pada suhu diatas  $T_f$ , yang berhubungan harga berat residu  $W_f$ . Berat  $W_i$ ,  $W_f$ , dan  $\Delta W$  adalah harga-harga yang sangat penting dan dapat digunakan pada perhitungan kuantitatif dari perubahan komposisinya, dll. Bertolak belakang dengan berat, harga  $T_i$  dan  $T_f$ , merupakan harga yang bergantung pada beragam variabel, seperti laju pemanasan, sifat dari padatan (ukurannya) dan atmosfer di atas sampel. Efek dari atmosfer ini dapat sangat dramatis, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.9 untuk dekomposisi  $\text{CaCO}_3$ ; pada kondisi vakum, dekomposisi selesai sebelum  $\sim 500$   $^{\circ}\text{C}$ , namun dalam  $\text{CO}_2$  tekanan atmosfer 1 atm, dekomposisi bahkan belum berlangsung hingga suhu di atas 900  $^{\circ}\text{C}$ . Oleh sebab itu,  $T_i$  dan  $T_f$  merupakan nilai yang sangat bergantung pada kondisi eksperimen, karenanya tidak mewakili suhu-suhu dekomposisi pada equilibrium.



Gambar 2.10. Skema termogram bagi reaksi dekomposisi satu tahap  
 Sumber : Agus Setiabudi, 2014

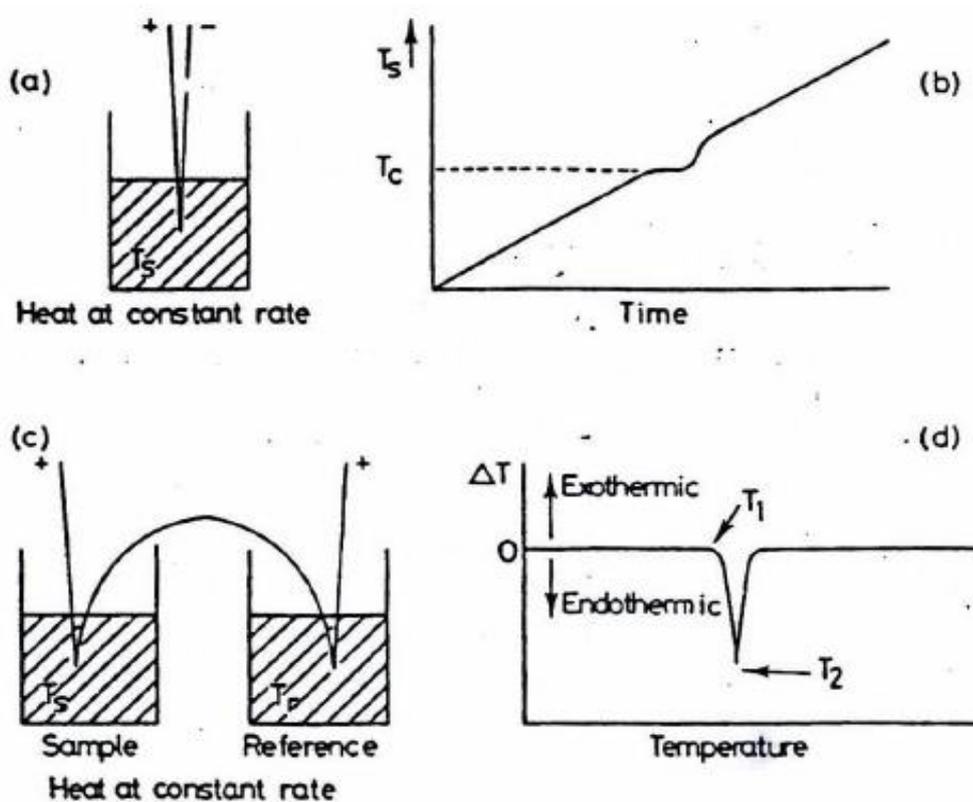


Gambar 2.11 Dekomposisi CaCO<sub>3</sub> pada atmosfer yang berbeda  
 Sumber : Agus Setiabudi, 2014

### 2.9.2 Differential thermal analysis (DTA)

Differential thermal analysis (DTA) adalah teknik dimana suhu dari sample dibandingkan dengan material referen inert selama perubahan suhu terprogram. Suhu sample dan referen akan sama apabila tidak terjadi perubahan, namun pada saat terjadinya beberapa peristiwa termal, seperti pelelehan, dekomposisi atau perubahan struktur kristal pada sample, suhu dari sample dapat berada di bawah (apabila perubahannya bersifat endotermik) ataupun di atas (apabila perubahan bersifat eksotermik) suhu referen.

Alasan penggunaan sample dan referen secara bersamaan diperlihatkan pada Gambar 2.12 Pada Gambar (a) sampel mengalami pemanasan pada laju konstan dan suhunya,  $T_s$  dimonitor secara kontinu menggunakan termokopel. Suhu dari sample sebagai fungsi dari waktu diperlihatkan pada Gambar 2.12 (b) plotnya berupa suatu garis linear hingga suatu peristiwa endotermik terjadi pada sampel, misalnya titik leleh  $T_c$ . Suhu sample konstan pada  $T_c$  sampai peristiwa pelehan berlangsung sempurna, kemudian suhunya meningkat dengan tajam untuk menyesuaikan dengan suhu program. Peristiwa termal pada sample yang berlangsung pada  $T_c$  teramati sebagai deviasi yang agak luas dari slop baseline (b).



Gambar 2.12 Metode DTA. Grafik (b) hasil dari set-up yang diperlihatkan pada (a) dan grafik (d), jejak DTA yang umum, hasil dari pengaturan yang diperlihatkan pada (c)

Sumber : Agus Setiabudi, 2014

Pada Gambar 2.12 (c) diperlihatkan pengaturan yang digunakan pada DTA. Sampel dan referen ditempatkan bersebelahan dalam heating block yang dipanaskan ataupun didinginkan pada laju konstan; termokopel identik ditempatkan pada keduanya dan dikoneksikan. Ketika sampel dan referen berada pada suhu yang sama, output bersih dari pasangan termokopel ini akan sama dengan nol. Pada saat suatu peristiwa termal

berlangsung pada sampel, perbedaan suhu,  $\Delta T$ , timbul antara keduanya yang kemudian terdeteksi dari selisih tegangan dari kedua termokopel. Termokopel ketiga (tidak diperlihatkan pada gambar) digunakan untuk memonitor suhu heating block dan hasilnya diperlihatkan sebagai  $\Delta T$  versus suhu (Gambar 2.12 d). Baseline horizontal, menunjukkan  $\Delta T=0$ , sedangkan penyimpangan dari baseline akan berupa puncak yang tajam sebagai akibat dari berlangsungnya peristiwa termal pada sampel. Suhu puncak yang muncul dapat ditentukan dari suhu dimana deviasi mulai timbul,  $T_1$ , ataupun pada suhu puncak,  $T_2$ . Penggunaan  $T_1$  mungkin saja lebih tepat, namun seringkali kurang jelas kapan puncak bermula, dan karenanya lebih umum digunakan  $T_2$ . Ukuran dari puncak dapat diperbesar sehingga peristiwa termal dengan perubahan entalpi yang kecil dapat terdeteksi. Gambar 2.12 (d) sangat mudah diolah, sehingga cara ini digunakan sebagai cara yang lebih sensitif dan akurat untuk memperoleh data dibandingkan Gambar 2.12 (b) dan dipakai pada metode umum mempresentasikan hasil DTA.

Instrumen DTA komersial dapat digunakan pada range suhu -190 sampai 16000C. Ukuran sampel biasanya kecil, beberapa miligram, sehingga mengurangi pemunculan masalah akibat gradien termal dalam sampel yang dapat mengurangi sensitivitas dan akurasi.

Sel DTA biasanya didisain untuk memaksimalkan sensitivitasnya terhadap perubahan termal, namun hal ini sering berakibat pada kehilangan respon kalorimetrik; sehingga tinggi puncak hanya berhubungan dengan besar perubahan entalpi secara kualitatif saja. Dimungkinkan untuk mengkalibrasi peralatan DTA sehingga harga entalpi yang kuantitatif dapat diperoleh, namun kalibrasi ini cukup rumit.

Keuntungan dari DTA adalah :

- dapat menentukan kondisi eksperimental sampel (baik dengan tekanan tinggi atau vakum)
- instrument dapat digunakan dalam temperatur tinggi
- karakteristik transisi dan reaksi pada temperatur tertentu dapat dideteksi dengan baik

DTA juga dapat digunakan untuk menghitung ukuran kuantitatif seperti pengukuran entalpi. DTA dapat mendeteksi perubahan yang instan pada massa sampel. Perhitungan entalpi oleh DTA adalah dengan menggunakan metode perbedaan massa.

Karena DTA memungkinkan sampel mengalami kehilangan berat saat pengukuran, DTA sangat berguna untuk material dengan dekomposisi yang cukup intensif seperti elastomer, material eksotermik, dll Berikut faktor-faktor yang mempengaruhi hasil pengujian DTA :

- Berat sampel
- Ukuran partikel
- Laju pemanasan
- Kondisi atmosfer
- Kondisi material itu sendiri

Jadi dapat didefinisikan kalau DTA adalah teknik untuk merekap perbedaan temperatur antara sampel material dengan material referensi terhadap waktu, dimana kedua spesimen diperlakukan dibawah temperatur yang identik didalam lingkungan pemanasan atau pendinginan pada laju yang dikontrol

### 2.10 Hipotesa

Semakin tinggi temperatur dan nilai *heating rate* yang digunakan maka akan didapatkan nilai *kinetic rate* yang tinggi juga.

