

STUDI KINETIKA REAKSI PIROLISIS MAKROALGA HIJAU (*EUCHEUMA COTTONII*) DENGAN ANALISIS TERMOGRAVIMETRI MENGGUNAKAN METODE FRIEDMAN

Halimatus Sa'diyah¹, RR. Dirgarini Julia Nurlianti Subagyono^{1*}, Veliyana Londong Allo¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman, Samarinda

*dirgarini@fmipa.unmul.ac.id

Received: 01 June 2021 / Accepted: 01 July 2021 / Published: 31 July 2021

ABSTRACT

Kinetic study of green macroalgae *Eucheuma cottonii* pyrolysis by thermogravimetry method with the Friedman method has been carried out. Pyrolysis experiments were carried out using a Thermogravimetric Analyzer instrument (5-20 °C/minute heating rates). The green macroalgae contains carbohydrates (13.38%), protein (59.29 mg/g), lipid (0.05%) and crude fiber (10.75%). The active pyrolysis temperature of *E. cottonii* ranged from 140 to 610 °C. The increase in the heating rate rose the initial and final pyrolysis temperatures. The average activation energy value of *E. cottonii* pyrolysis was 204.55 kJ / mol.

Keywords: Kinetics, TGA, pyrolysis, *Eucheuma cottonii*.

ABSTRAK

Studi kinetika reaksi pirolisis makroalga *Eucheuma cottonii* secara termogravimetri dengan metode Friedman telah dilakukan. Proses pirolisis dilakukan dengan variasi laju pemanasan (5-20 °C/menit) menggunakan instrumen *Thermogravimetric Analyzer*. Makroalga hijau *E. cottonii* memiliki kandungan kimia yaitu karbohidrat (13,38 %), protein total (59,29 mg/g), lipid (0,05 %) dan serat kasar (10,75 %). Rentang suhu pirolisis aktif *E. cottonii* berkisar di suhu 140-610 °C. Kenaikan laju pemanasan meningkatkan suhu awal dan akhir pirolisis. Nilai energi aktivasi rata-rata pirolisis *E. cottonii* sebesar 204,55 kJ/mol.

Kata kunci: Kinetika, TGA, pirolisis, *Eucheuma cottonii*.

PENDAHULUAN

Meningkatnya jumlah penduduk berdampak pada peningkatan konsumsi dan kebutuhan bahan bakar minyak. Bahan bakar yang sering digunakan berasal dari fosil, sehingga diperlukan bahan bakar dari sumber alternatif yang dapat diperbaharui. Salah satu sumber bahan bakar alternatif adalah biomassa. Biomassa dapat menurunkan persoalan pemanasan global jika dimanfaatkan sebagai pengganti bahan bakar fosil karena dapat menurunkan emisi CO₂ yang dilepaskan oleh bahan bakar fosil (Yokoyama, 2008). Biomassa dapat didefinisikan sebagai senyawa hidrokarbon yang terdiri dari karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O) dan nitrogen (N) serta sedikit kandungan belerang (S). Unsur-unsur tersebut biasa terdapat dalam bahan-bahan alam yang dapat terbarukan.

Salah satu teknik untuk menghasilkan bahan bakar adalah pirolisis. Secara sederhana, pirolisis merupakan suatu metode pemecahan ikatan kimia hanya dengan menggunakan energi termal. Secara analitik, pirolisis merupakan teknik dalam mempelajari molekul dengan mengamati perilaku molekul tersebut selama proses pirolisis atau dengan mempelajari pecahan-pecahan molekul yang dihasilkan. Berbeda dari proses pembakaran, pirolisis berlangsung dalam suatu sistem tanpa adanya oksigen di dalamnya. Berdasarkan suhu akhir, waktu penahanan

suhu stabil (*holding time*) dan laju pemanasan pirolisis dibagi menjadi pirolisis lambat (*slow pyrolysis*) dan pirolisis cepat (*fast pyrolysis*). Pirolisis adalah dekomposisi termal dari biomassa menjadi gas, cairan dan padatan. Pirolisis biomassa umumnya berlangsung di antara suhu 300 °C sampai dengan 600 °C (Prawita, 2017).

Salah satu biomassa yang berpotensi untuk dijadikan bahan baku pirolisis adalah makroalga. Makroalga atau biasa dikenal dengan rumput laut merupakan salah satu sumber daya alam yang sangat potensial di Provinsi Kalimantan Timur. Potensi pengembangan rumput laut di Provinsi Kalimantan Timur cukup menjanjikan karena secara geografis, Kalimantan Timur memiliki tujuh kabupaten dan kota dengan daerah pesisir, yaitu Berau, Balikpapan, Kukar, Bontang, PPU, Paser, dan Kabupaten Kutai Timur. Hingga saat ini, makroalga yang dihasilkan paling banyak diolah sebagai produk makanan. Untuk itu diperlukan upaya untuk melakukan diversifikasi produk, khususnya produk dengan nilai tambah tinggi, salah satunya yaitu sebagai bahan baku pembuatan bahan bakar. Salah satu jenis makroalga yang berpotensi untuk dijadikan bahan bakar yaitu *Eucheuma cottonii*. Berdasarkan morfologinya, *Eucheuma cottonii* mempunyai *thalus* dengan permukaan yang licin, ketika hidup *Eucheuma cottonii* ini berwarna hijau hingga berwarna jingga dan ketika kering akan berwarna kuning kecoklatan. Pada *thalus*nya mempunyai bentuk yang beragam dengan cabang pertama dan cabang kedua tumbuh menyerupai rumput yang rimbun dengan ciri khasnya *thalus* menghadap ke datangnya sinar matahari. Kandungan utama pada makroalga yaitu protein, karbohidrat dan triasilgliserol (Prawita, 2017).

Termogravimetri merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengukur perubahan massa dari suatu komponen sebagai nilai fungsi dari suhu maupun waktu. Hasil yang diperoleh umumnya berupa rekaman diagram yang berkelanjutan. Menurut Juntgen (2008) termogravimetri merupakan salah satu metode analisis termal suatu sampel dengan mengamati penurunan massa sampel sewaktu diberi perlakuan panas dalam lingkungan atmosfer. Informasi kinetika dapat diambil dari percobaan dengan analisis termogravimetri dengan menggunakan berbagai jenis metode. Menurut Dewi setiap studi kinetika mengasumsikan bahwa laju isothermal dari konversi, da/dt , adalah fungsi linear dari k (konstanta laju reaksi yang bergantung pada suhu) dan a (fungsi konversi yang tidak tergantung pada suhu) yaitu:

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (1)$$

dimana $f(a)$ bergantung pada mekanisme dekomposisi tertentu. Berdasarkan persamaan Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

A merupakan frekuensi tumbukan (*collision frequency*) sebagai fungsi faktor pre-eksponensial, E_a ialah energi aktivasi, T ialah suhu dan R adalah konstanta gas ideal (Dewi, 2017).

Metode Friedman adalah metode yang paling sering dipakai untuk menentukan energi aktivasi (Cui, dkk. 2015). Adapun kelebihan dari metode Friedman yakni tidak memerlukan banyak perhitungan dan hasilnya juga lebih akurat dibandingkan dengan metode lain (Al-Ayyed O.S, 2014). Penentuan energi aktivasi suatu proses pirolisis dengan menggunakan TGA dapat memberikan informasi awal apakah proses pirolisis sampel yang dianalisis membutuhkan energi yang besar atau tidak.

Pada penelitian ini karakter fisik dan kimia makroalga hijau *Eucheuma cottoni* dipelajari. Selain itu pada penelitian ini telah dilakukan studi kinetika pirolisis makroalga hijau *Eucheuma cottoni* dengan analisis termogravimetri menggunakan metode Friedman untuk mengetahui nilai energi aktivasi dan rentang suhu pirolisis.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan Penelitian

Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan yaitu timbangan digital, pipet mikro, ayakan 100 *mesh*, tanur, desikator, bunsen, corong *Butchner*, *hot plate*, pompa vakum, cawan porselin, seperangkat alat sokletasi, alat gelas, eppendorf, oven *Binder*, *Laboratory Stone Crusher*, instrumen *Thermogravimetric analyzer 701 LECO*, *Invitrogen Qubit 4 Fluorometer* dan *Thermo Fisher Scientific* tipe *ARL QUANT'X EDXRF*.

Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan yaitu larutan H₂SO₄ 0,3 N, NaOH 1,5 N, petroleum eter, aseton, NaCl 1%, *working solution*, *buffer solution*, larutan standar protein, gas nitrogen dan gas oksigen. Sampel yang digunakan yaitu makroalga hijau (*Eucheuma cottonii*) yang diambil dari perairan budidaya rumput laut Pulau Melahing, Bontang, Kalimantan Timur.

Prosedur Penelitian

1. Preparasi Sampel

Makroalga *Eucheuma Cottonii* yang diperoleh dicuci dengan air bersih untuk menghilangkan pengotor. Lalu makroalga dikeringkan dengan cara dijemur di bawah sinar matahari, lalu dipanaskan dalam oven pada suhu 50 °C selama 6 jam untuk menghilangkan kandungannya. Kemudian makroalga yang telah kering tersebut dihaluskan dengan menggunakan *Laboratory Stone Crusher*.

2. Karakterisasi Sampel Biomassa

a. Analisis Kadar Lipid

Analisis kadar lipid dilakukan dengan metode soklet dengan menggunakan instrumen *Micro Soxhlet*. Sampel halus ditimbang sebanyak 2 g kemudian dimasukkan ke dalam *thimble* yang terbuat dari kertas saring (A gram). Setelah itu, bagian atasnya ditutup dengan kapas bebas lemak dan pada ujung *thimble* dilipat dengan rapat lalu dimasukkan ke dalam tabung *Micro Soxhlet*. Bagian ujung bawah tabung *Micro Soxhlet* dihubungkan dengan labu lipid yang sudah dikeringkan dan diketahui massanya (B gram). Selanjutnya bagian atas ekstraktor *Micro Soxhlet* dihubungkan dengan kondensor yang telah dirangkai di atas *waterbath*. Petroleum eter dituangkan sekitar 2 kali volume tabung (± 15 mL) dan dialirkan melalui ujung kondensor. Labu yang telah terisi ekstrak lipid diambil untuk selanjutnya dioven pada suhu 105 °C. Lalu ekstrak lipid didinginkan dalam desikator lalu ditimbang sehingga didapatkan massa konstan (C gram). Kadar lemak lalu dihitung dengan rumus :

$$\text{Kadar lipid} = \frac{(C - B)}{A} \times 100\% \quad (3)$$

A: bobot sampel (gram)

B: bobot labu lipid dan lipid (gram)

C: bobot labu lipid kosong (gram)

b. Analisis Protein Total

Analisis protein dilakukan dengan menggunakan metode fluorometri dengan instrumen *Invitrogen Qubit 4 Fluorometer*. *Buffer working solution* (BWS) dibuat dari 200 μ L *Qubit® Protein Buffer* dan 1 μ L *Qubit® Protein Reagent*. Kemudian, BWS dimasukan ke dalam 6 *tube* eppendorf masing-masing sebanyak 190 μ L. *Tube* eppendorf I diisi dengan larutan standar 1 0 μ g/ μ L sebanyak 10 μ L, *tube* eppendorf II diisi dengan larutan standar 2 200 μ g/ μ L sebanyak 10 μ L, *tube* eppendorf III diisi dengan larutan standar 3 400 μ g/ μ L sebanyak 10 μ L pula. *Tube* eppendorf IV sampai *tube* eppendorf VI masing-masing diisi sebanyak 10 μ L larutan sampel yang dibuat dengan mengambil 1 mg sampel makroalga *Eucheuma cottonii* lalu dilarutkan dalam 100 μ L NaCl 1%. Masing-masing eppendorf dihomogenkan dengan vorteks sekitar (2-3) detik kemudian dengan *Homogenizer* sekitar 40 detik. Keenam *tube* eppendorf tersebut diinkubasi pada suhu ruang selama 15 menit. Selanjutnya sampel dalam *tube* eppendorf dimasukan ke dalam *Qubit 4*

Fluorometer untuk dianalisis. Kemudian hasil yang diperoleh dikalikan dengan faktor pengenceran (100 kali).

c. Analisis Serat Kasar

Analisis serat kasar menggunakan metode gravimetri (asam-basa) yang dilakukan dengan menimbang sampel sebanyak (0,5-1 gram) (sebagai nilai x gram), sampel dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 600 mL lalu ditambahkan 50 mL H_2SO_4 0,3 N. Kemudian sampel dipanaskan di atas *hot plate* selama 30 menit. Setelah itu, sampel ditambahkan dengan 25 mL NaOH 1,5 N dan terus dipanaskan selama 30 menit. Larutan dikeringkan dengan alat pengering dengan suhu 105-110 °C selama 60 menit. Kemudian larutan tersebut dimasukkan ke dalam corong *Bunchner* yang dihubungkan dengan pompa vakum untuk dilakukan penyaringan. Sewaktu penyaringan endapan dicuci terus-menerus dengan aquades panas, 50 mL H_2SO_4 0,3 N, aquades panas lagi dan terakhir dengan 25 mL aseton. Kertas saring dan hasil penyaringan dimasukkan ke dalam cawan penguap dan dipanaskan dalam oven selama satu jam pada suhu 105 °C, lalu didinginkan di dalam deksikator lalu ditimbang (b gram). Kemudian cawan dan isinya diabukan dalam tanur pada suhu 400-600 °C hingga diperoleh abu berwarna putih. Lalu cawan dimasukkan dalam deksikator dan ditimbang massanya (c gram). Kadar serat kasar dihitung dengan memakai rumus sebagai berikut:

$$\text{Kadar serat kasar (\%)} = \frac{b - c - a}{x} \times 100\% \quad (4)$$

Keterangan :

x = bobot contoh

a = bobot kertas saring

b = bobot kertas saring + sampel setelah dioven

c = bobot kertas saring + sampel setelah ditanur.

d. Analisis Proksimat

Analisis proksimat dilakukan dengan prosedur berdasarkan SNI 01-2891-1992, yaitu sebagai berikut :

(1) Kadar Air Total (*Inherent moisture*).

Pengukuran kadar air total dilakukan dengan menggunakan metode termogravimetri (metode oven). Sebanyak 1 g sampel ditimbang dalam cawan. Setelah itu, sampel dipanaskan dalam oven selama 3 jam pada suhu 105 °C. Lalu sampel didinginkan dalam deksikator serta ditimbang massanya. Adapun perhitungan kadar air total sebagai berikut:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{massa setelah dikeringkan}}{\text{massa sampel sebelum dikeringkan}} \times 100\% \quad (5)$$

(2) Kadar Zat Terbang (*Volatile matter*)

Pengukuran kadar zat terbang dilakukan dengan menggunakan metode termogravimetri (metode oven) yang merupakan tahap lanjutan dari kadar air. Sebanyak 1 g sampel ditimbang dalam cawan. Setelah itu, sampel dipanaskan dalam oven selama 1 jam pada suhu 900 °C. Lalu sampel didinginkan dalam deksikator serta ditimbang massanya. Adapun perhitungan kadar zat terbang ialah sebagai berikut:

$$\text{Kadar zat terbang (\%)} = \left[\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \right] - M_{ad} \quad (6)$$

Dengan :

m_1 : berat cawan dan tutup (gram),

m_2 : adalah berat cawan dan tutup + sampel sebelum pemanasan (gram),

m_3 : berat cawan dan tutup + sampel setelah pemanasan (gram),

M_{ad} : kadar air (%).

(3) Kadar Abu Total (*Dry Ashing*).

Pengukuran kadar abu total pada sampel ialah tahap terakhir, dilakukan dengan menggunakan metode *drying ash*. Sebanyak 1 g sampel ditimbang pada cawan yang telah diketahui massanya. Kemudian cawan sampel diarakkan pada nyala pembakaran dan ditanur pada suhu 550 °C hingga pengabuan terjadi secara sempurna. Lalu cawan sampel didinginkan dalam deksikator dan massanya ditimbang. Adapun perhitungan kadar abu sebagai berikut :

$$\text{Kadar abu (\%)} = \frac{\text{massa abu}}{\text{massa sampel}} \times 100\% \quad (7)$$

(4) Kadar Karbon Terikat (*Fixed Carbon*)

Pengukuran kadar karbon terikat merupakan hasil akumulasi dari kadar air, kadar zat terbang dan kadar abu total. Setelah alat selesai menganalisis kadar-kadar tersebut maka kadar karbon terikat dapat dihitung sebagai berikut:

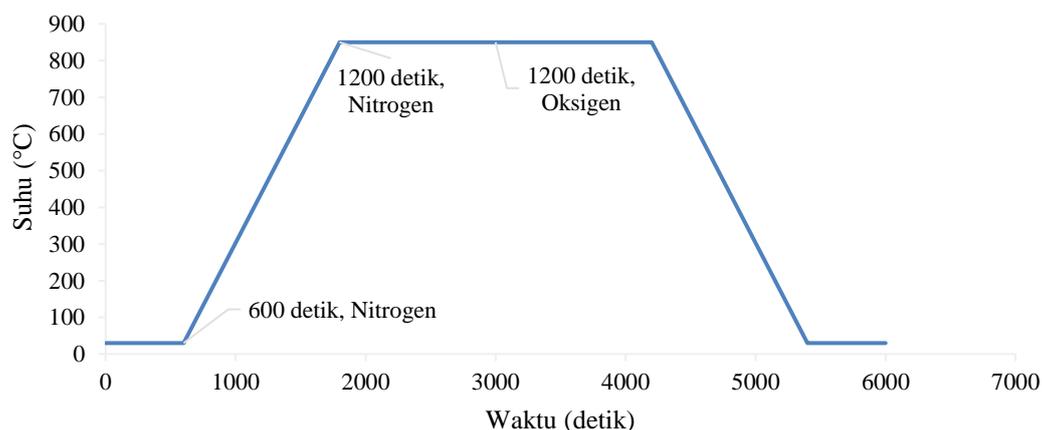
$$\text{Kadar karbon terikat (\%)} = 100\% - (\text{kadar air} + \text{abu} + \text{zat terbang}) \quad (8)$$

(5) Karakterisasi XRF

Karakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Fluorescence* (XRF) dilakukan untuk mengetahui kandungan (%) logam dan oksida logam sampel biomassa dengan metode *X-Ray Fluorescence*. Sampel dikarakterisasi dengan alat uji *Thermo Fisher Scientific* tipe *ARL QUANT'X EDXRF* yang berbasis *X-Ray Fluorescence* (XRF).

3. Analisis Termogravimetri

Analisis termogravimetri dilakukan dengan *Thermogravimetric analyzer* 701 LECO untuk mengetahui kinetika reaksi pirolisis biomassa pada *Eucheuma cottonii*. Gas nitrogen dan oksigen dialirkan dengan laju alir 3,5 L/menit. Sebanyak 0,5 gram sampel biomassa dimasukkan dalam cawan dan dialiri dengan gas nitrogen selama 10 menit pada suhu 30 °C. Pemanasan dilakukan hingga suhu akhir 850 °C dengan laju pemanasan (5, 10, 15 dan 20) °C/menit. Suhu pemanasan dipertahankan selama 20 menit pada aliran gas nitrogen, selanjutnya dengan suhu yang sama dialiri dengan oksigen selama 20 menit pula. Setelah itu, suhu diturunkan hingga 30 °C. Profil pirolisis biomassa menggunakan instrumen *Thermogravimetric analyzer* ditampilkan pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Profil pirolisis biomassa dengan *Thermogravimetric analyzer*.

4. Analisis Data

Data berupa termogram yang diperoleh dari *Thermogravimetric analyzer*, selanjutnya diolah dengan model kinetika Friedman untuk menghitung nilai energi aktivasi dari sampel biomassa *Eucheuma cottonii*. Adapun persamaan yang digunakan ada metode Friedman yaitu:

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln[Af(a)] \quad (9)$$

Dimana A dan E_a merupakan parameter kinetika, yaitu faktor pra-eksponensial dan energi aktivasi, R ialah konstanta gas universal, T yaitu suhu absolut pada waktu t dan a adalah nilai konversi [5]. Berdasarkan data yang diperoleh dibuat grafik dengan sumbu Y: $\ln\left(\frac{da}{dt}\right)$ dan sumbu X: $\frac{1}{T}$, lalu diperoleh nilai energi aktivasi (E_a) dari gradien (slope) pada persamaan garis lurus. Dimana nilai E_a ialah nilai R dikalikan dengan slope.

HASIL PENELITIAN

Karakterisasi Kandungan Kimia pada *Eucheuma cottonii*

Karakterisasi sampel biomassa diantaranya yaitu uji proksimat dilakukan untuk memperoleh data-data yang mendukung studi kinetika makroalga *Eucheuma cottonii*. Data yang diperoleh dari uji proksimat yaitu kadar air, kadar abu, zat terbang dan komponen penyusun makroalga *Eucheuma cottonii*. Hasil uji proksimat *Eucheuma cottonii* ditampilkan pada **Tabel 1**. Pada sampel kering *Eucheuma cottonii*, kadar air (*inherent moisture*) yang terukur sebesar 9,76%. Nilai kadar air ini dapat menentukan kualitas suatu dari suatu biomassa sebagai bahan bakar. Suhu endoterm pembakaran biomassa selama proses pirolisis dipengaruhi oleh penguapan air yang terkandung dalam biomassa, sehingga nilai kalor dari biomassa akan berkurang pula. Semakin tinggi kadar air maka semakin banyak kalor yang dibutuhkan untuk menguapkan air.

Tabel 1. Hasil Analisis Proksimat pada *Eucheuma cottonii*

Parameter	Kadar (%)
Kadar air	9,76
Kadar zat terbang	56,00
Kadar abu	26,90
Karbon terikat	7,34

Abu adalah jumlah bahan anorganik yang tersisa apabila biomassa *Eucheuma cottonii* dipanaskan hingga massanya konstan. Adapun komponen utamanya yaitu zat mineral berupa kalium, magnesium, kalsium dan silika. Kadar abu (*ash content*) berbanding lurus dengan berat kandungan bahan anorganik di dalam biomassa *Eucheuma cottonii*. Abu dapat menurunkan kualitas biomassa karena menurunkan nilai kalor dengan menyerap sebagian panas saat pirolisis. Kadar abu yang terkandung pada sampel kering *Eucheuma cottonii* sebesar 26,90%.

Besarnya kadar zat terbang (*volatile matter*) dalam biomassa meningkatkan kandungan energi (nilai kalor) dalam biomassa tersebut. Kadar zat terbang yang besar menunjukkan lebih banyak kandungan senyawa-senyawa hidrokarbon yang bisa terbakar dalam biomassa. Kadar zat terbang yang tinggi memungkinkan bahan bakar lebih cepat tersulut menjadi gas. Semakin besar kadar zat terbang dan nilai kalor biomassa tersebut menentukan besarnya kalor yang dilepaskan oleh api. Kadar zat terbang yang terkandung pada sampel kering *Eucheuma cottonii* sebesar 56 %.

Kadar karbon terikat (*fixed carbon*) pada sampel kering *Eucheuma cottonii* sebesar 7,36%. Karbon terikat ialah fraksi karbon yang terikat di dalam biomassa yang dapat diketahui setelah diperoleh data dari kadar air, abu dan zat terbang. Jika kadar abu rendah dan kadar zat terbang tinggi maka kadar karbon terikat akan bernilai tinggi. Nilai kadar air yang rendah juga akan menaikkan nilai kadar karbon terikat. Kadar karbon terikat ini juga berpengaruh terhadap nilai kalor. Semakin tinggi nilai kadar karbon terikat maka semakin tinggi pula nilai kalornya dan kualitas biomassa pun semakin baik. Besarnya nilai kalor pada biomassa sangat dipengaruhi oleh nilai kadar air, kadar abu dan kadar karbonnya. Apabila kadar karbon semakin tinggi maka

nilai kalor biomassa yang dihasilkan akan semakin tinggi, begitu pun sebaliknya. Karena pada proses pirolisis membutuhkan karbon yang bereaksi dengan oksigen untuk menghasilkan kalor.

Tabel 2. Hasil Analisis Kandungan Kimia *Eucheuma cottonii*.

Kandungan	Kadar
Protein total	59,29 mg/g
Lipid	0,05 %
Serat kasar	10,75 %

Nilai kalori ini juga sangat dipengaruhi oleh kandungan senyawa kimia seperti protein, lipid dan atau serat kasar pada makroalga. Sifat fisik dan kimia dalam biomassa perlu diketahui untuk dapat memprediksi sifat-sifat bahan bakar dari biomassa. Adapun komponen utama biomassa ialah C, H, O, N dan S yang terkandung dalam senyawa protein, karbohidrat, lipid maupun serat kasar. Kadar karbon (C) dalam biomassa berkaitan dengan nilai kalor yang terkandung. Semakin besar C yang terkandung maka nilai kalor akan semakin besar pula. Selain itu, kandungan oksigen yang tinggi dapat menyebabkan kandungan oksigen dalam minyak yang dihasilkan menjadi tinggi sehingga biomassa tersebut akan bersifat polar, korosif, tidak stabil dan cenderung kental sehingga dapat menurunkan nilai kalornya (Tran, N. H., 2010). Kandungan H yang cukup besar dapat menyebabkan pembentukan air lebih banyak saat pirolisis (Musfiroh, 2010). Hasil analisis kandungan kimia *Eucheuma cottonii* ditampilkan pada **Tabel 2**. Kandungan lipid *Eucheuma cottonii* sebesar 0,05 %, sehingga dimungkinkan produk pirolisis yang dihasilkan tidak mengandung hidrokarbon jenis parafin (Dewi, 2017). Kadar serat kasar pada *Eucheuma cottonii* yaitu sebesar 10,75 %. Serat kasar tersusun oleh karbon (C) dengan jumlah yang banyak dalam subsenyawa selulosa dan hemiselulosa, sehingga serat kasar tersebut mempunyai andil yang cukup besar terhadap nilai kalor pada sampel biomassa (Amirta R., 2017). Serat kasar pada *Eucheuma cottonii* pada proses pirolisis dapat menghasilkan asam, fenol dan karbonil (Darmadji, P, 2015). Tingginya kandungan protein dapat mengindikasikan tingginya kadar N dalam biomassa dan akan menghasilkan pirolisat yang mengandung nitrogen yang berpotensi untuk menghasilkan emisi NO_x ketika digunakan. Pada sampel *Eucheuma cottonii* ini terdapat kandungan protein yaitu sebanyak 52,29 mg/g. Selain N, kadar belerang (S) juga berhubungan dengan gas emisi yang dihasilkan saat proses pirolisis berlangsung. Semakin tinggi kadar S dan N pada biomassa, maka emisi yang dihasilkan dari biomassa tersebut berpotensi menjadi polutan berupa gas belerang oksida (SO_x) dan nitrogen oksida (NO_x) (Zhang, 2011). Menurut Nussbaumer kandungan nitrogen dalam biomassa sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti jenis tumbuhan, usia tumbuhan, ekosistem tumbuhan tersebut, suhu polusi, kondisi tanah, polusi eksternal selama proses preparasi sampel.

Berdasarkan **Tabel 3** dapat diketahui bahwa makroalga *Eucheuma cottonii* mengandung beberapa unsur logam dan unsur lainnya. Kadar logam tertinggi yaitu kalium sebesar 47,44 % dan diikuti kalsium, besi serta beberapa unsur logam lainnya dengan kadar yang kecil di bawah 1 %. Logam-logam yang terkandung tersebut dapat membantu saat proses pirolisis sebagai katalis. Logam tersebut mempercepat proses pirolisis dengan menurunkan energi aktivasi. Namun jika kadarnya terlalu tinggi dapat berpengaruh pada kadar abu. Dalam pirolisis biomassa, oksida-oksida logam seperti Fe_2O_3 , CaO , K_2O dan sebagainya menjadi abu yang merupakan residu anorganik dari logam Fe, Ca dan K (Basu, P., 2010). Kandungan Cl dan S_x yang tinggi dapat menjadi emisis gas HCl dan SO_x yang dapat menyebabkan korosi pada alat (Oberberger, 2006).

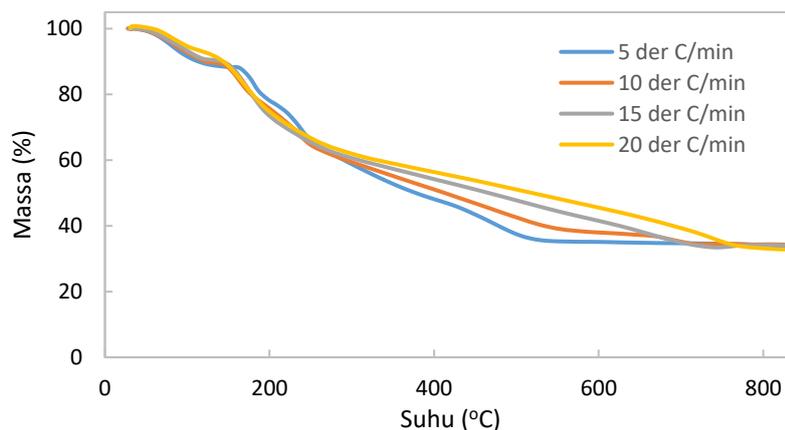
Tabel 3. Hasil Analisis X-Ray Fluorescence *Eucheuma cottonii*

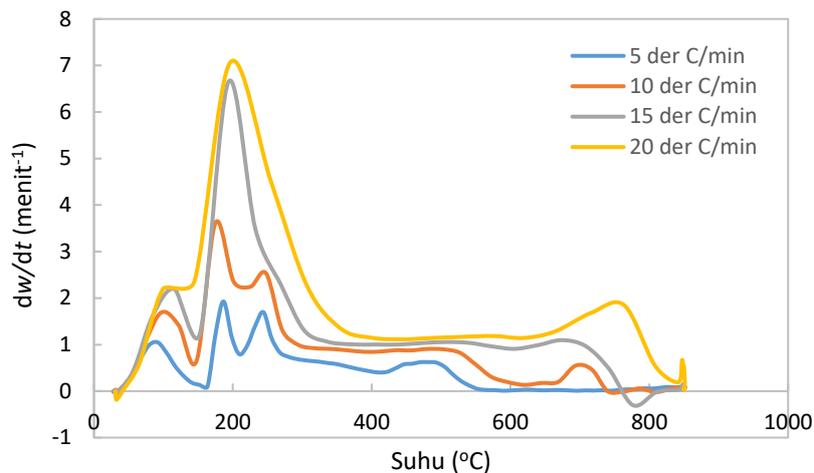
Elemen	Kadar (m/m%)	Elemen	Kadar (m/m%)
K	47,44	Ti	0,089
Cl	37,11	Sr	0,0485
S _x	10,51	Nb	0,0136
Ca	2,82	I	0,0121
Fe	1,24	Mo	0,0097
Br	0,512	In	0,0072
P _x	0,159	Sn	0,0067

Pirolisis Biomassa menggunakan *Thermogravimetry Analyzer*

Banyak perubahan struktur kimia pada biomassa selama pirolisis, dimana ikatan kimia dalam biomassa akan terurai pada berbagai komponen. Berbagai senyawa hidrokarbon mulai terputus energi ikatannya diantara senyawa aromatik pada saat pirolisis >400 °C, pemutusan ikatan lemah yang terjadi tersebut menyebabkan terbentuknya rantai reaksi radikal bebas (Mayasari, 2014). Grafik TG (termogravimetri) ditampilkan sebagai fungsi pengurangan massa terhadap kenaikan suhu. Sedangkan, grafik DTG (derivatif termogravimetri) menggambarkan penurunan dari grafik TG untuk menghasilkan laju pengurangan massa terhadap suhu atau dapat juga terhadap waktu. Luasan bidang yang dibatasi garis DTG menunjukkan besarnya pengurangan massa yang terjadi, sedangkan suhu sewaktu terjadinya dekomposisi massa maksimum ditunjukkan dengan puncak terendah. Dan data TG tersebut dapat digunakan untuk mencari nilai energi aktivasi (E_a) dan faktor pre-eksponensial (A). Analisis kinetik dari proses dekomposisi melibatkan model reaksi dan persamaan Arrhenius (Musselim E., 2018).

Proses pirolisis *Eucheuma cottonii* terbagi menjadi 3 tahap, yaitu: pengeringan, devolatilisasi dan karbonisasi (Gambar 2). Adapun tahap pertama yaitu proses pengeringan yang ditandai dengan terjadinya pengurangan massa yang berjalan lambat pada kurva TG. Tahap kedua yaitu proses devolatilisasi dan ditandai dengan pengurangan massa yang sangat tajam pada kurva TG dan pada kurva DTG (**Gambar 2**) yang memiliki puncak tertinggi. Kemudian, pada tahap ketiga yakni proses karbonisasi ditandai dengan pengurangan massa yang kembali melambat dan cenderung stabil sehingga kurva TG melandai.





Gambar 2. Kurva TG dan DTG pirolisis *Eucheuma cottonii* pada laju pemanasan 5, 10, 15 dan 20 °C/menit (der C/min pada keterangan gambar).

Proses pengeringan pada tiap laju pemanasan berbeda-beda, dimulai dari suhu 40 °C hingga 174 °C dengan penguapan air maksimal pada suhu 100 °C (Simon, 2004). Sedangkan, proses devolatilisasi juga terbagi menjadi beberapa bagian. Pada rentang suhu 150-400 °C ialah puncak utama dan terjadi dekomposisi pada senyawa-senyawa yang mudah terdegradasi seperti lipid sederhana, karbohidrat dan protein. Proses dekomposisi ini berlangsung hingga mencapai suhu maksimum sekitar 310 °C. Selanjutnya pada rentang suhu sekitar 400-500 °C merupakan proses dekomposisi senyawa-senyawa yang mempunyai berat molekul yang besar misalnya senyawa aromatik dan polifenol yang berlangsung hingga suhu maksimum sekitar 420 °C. Kemudian, pada rentang suhu 550-750 °C yang merupakan proses dekomposisi lignin yang terdapat di dalam serat kasar yang berlangsung hingga mencapai suhu maksimum sekitar 660 °C. Pada proses devolatilisasi laju pengurangan massa menunjukkan kandungan zat terbang (*volatile matter*) yang terdapat pada makroalga. Semakin banyak kandungan zat terbang, maka laju pengurangan massa akan semakin tinggi pada saat proses devolatilisasi. Adapun urutan tahap dekomposisi pada *Eucheuma cottonii* adalah karbohidrat, lipid dan protein selanjutnya diikuti oleh lignin yang terdapat dalam serat kasar. Semakin tinggi puncak laju pengurangan massa, biomassa semakin reaktif pula. Tahap terakhir yaitu proses karbonisasi yang terjadi pada kisaran suhu 750-850 °C untuk mengonversi residu yang mengandung karbon.

Gambar 2 menunjukkan bahwa jumlah senyawa yang terdekomposisi pada suhu yang sama berbanding lurus dengan laju pemanasan pada pirolisis *Eucheuma cottonii*. Adapun penyebab dari pergeseran termal dengan peningkatan laju pemanasan adalah kenaikan suhu yang terjadi perlambatan, semakin tinggi tingkat pemanasan maka semakin tinggi batasan perpindahan panas (Simon, 2004). Namun demikian, laju pemanasan tidak mempengaruhi mekanisme reaksi karena bentuk dari kurva TG dan DTG menunjukkan pola yang sama. Rentang suhu pirolisis *Eucheuma cottonii* mengalami peningkatan dengan kenaikan laju pemanasan (**Tabel 4**).

Tabel 4. Rentang suhu pirolisis *Eucheuma cottonii* pada laju pemanasan yang bervariasi.

Laju Pemanasan	T_{awal} (°C)	T_{akhir} (°C)
5 °C/menit	140,327	565,334
10 °C/menit	147,89	596,176
15 °C/menit	152,77	605,964
20 °C/menit	144,8	619,131

Analisis Kinetika Biomassa dengan Metode Friedman

Analisis dengan menggunakan model kinetika bebas membutuhkan beberapa kurva kinetika. Perhitungan energi aktivasi pada setiap titik konversi dapat dilakukan diambil dari beberapa kurva pada laju pemanasan yang berbeda dapat dilakukan pada nilai konversi yang sama. Nilai konversi (α) merupakan wujud normal dari pengurangan massa sampel yang terdekomposisi. Pada penelitian ini digunakan enam nilai konversi, yaitu 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9. Dari nilai konversi pada setiap perlakuan tersebut akan memberikan suhu dekomposisi senyawa penyusun yang berbeda. Nilai suhu penguraian berdasarkan nilai konversi pirolisis biomassa pada beberapa laju pemanasan dapat dilihat pada **Tabel 5**.

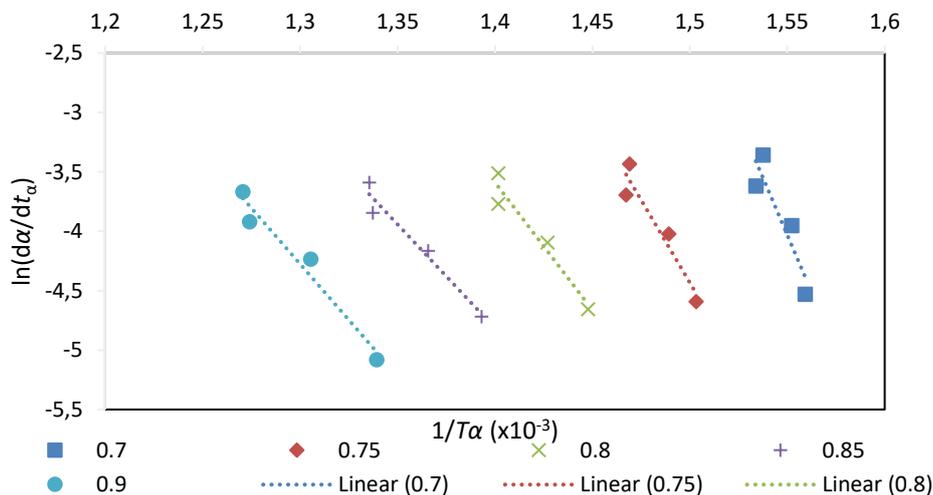
Tabel 5. Suhu penguraian (°C) berdasarkan nilai konversi pirolisis *Eucheuma cottonii* pada beberapa laju pemanasan.

Laju Pemanasan (°C /menit)	Nilai Konversi (α)				
	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90
5	368,37 °C	392,25 °C	417,69 °C	444,77 °C	473,62 °C
10	371,25 °C	398,53 °C	427,82 °C	459,26 °C	493,01 °C
15	378,95 °C	408,52 °C	440,41 °C	474,78 °C	511,83 °C
20	377,37 °C	407,67 °C	440,42 °C	475,79 °C	514,00 °C

Dari data tersebut dapat diketahui bahwa pada nilai konversi yang sama kenaikan suhu berbanding lurus dengan laju pemanasan. Semakin tinggi laju pemanasan maka suhu penguraian biomassa juga semakin meningkat. Suhu-suhu di atas berada pada rentang suhu pirolisis aktif, yakni berkisar antara suhu awal (T_1) dan suhu akhir (T_2) (Tabel 4).

Analisis Kinetika Biomassa *Eucheuma cottonii*

Kurva plot Arrhenius pada variasi konversi 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9 pada sampel *Eucheuma cottonii* disajikan dalam **Gambar 3**.



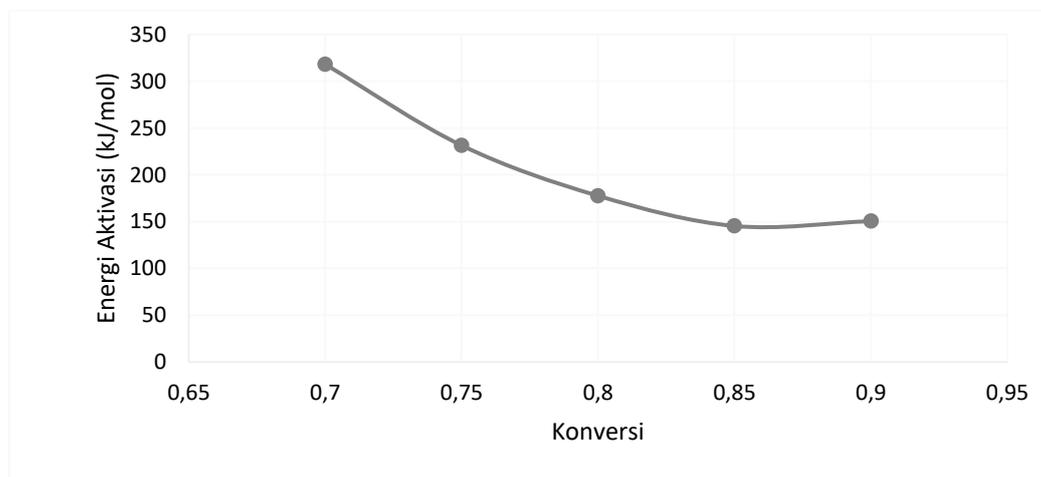
Gambar 3. Kurva plot Arrhenius pada variasi konversi *Eucheuma cottonii*

Pada Gambar 3 kurva regresi liner diplotkan pada variasi nilai konversi (α) 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9. Koefisien korelasi pada masing-masing nilai konversi biomassa *Eucheuma cottonii* pada metode Friedman dipilih berdasarkan rata-rata nilai $R^2 > 0,9$ sehingga dapat meningkatkan

keakuratan dalam perhitungan nilai energi aktivasi. Pada konversi di bawah 0,7 dan di atas 0,9 menunjukkan nilai R^2 yang tidak konsisten pada nilai 0,9 yang menjelaskan bahwa nilai keakuratannya juga kecil dan dapat mempengaruhi nilai energi aktivasi. Energi aktivasi ditentukan pada setiap nilai konversi berdasarkan *slope* pada kurva Arrhenius tersebut. Berdasarkan kurva tersebut kenaikan nilai konversi menyebabkan energi aktivasi menurun. Dengan munculnya nilai R^2 yang lebih dari 0,9 dapat memperkuat perhitungan energi aktivasi. Energi aktivasi terendah berada pada konversi 0,85 yaitu sebesar 145,32 kJ/mol. Nilai ini merupakan energi minimum yang harus dimiliki oleh molekul-molekul dalam senyawa agar terjadi pemecahan ikatan selama pirolisis. Sedangkan nilai energi aktivasi tertinggi yaitu pada konversi 0,70, sebesar 318,07 kJ/mol. Perbedaan nilai energi aktiasi ini dipengaruhi oleh faktor suhu dan dekomposisi senyawa yang terkandung. Dengan semakin meningkatnya suhu maka akan semakin membantu aktivasi pirolisis. Senyawa-senyawa yang terkandung juga memiliki dekomposisi termal yang berbeda-beda. Analisis kinetika biomassa dengan menggunakan metode Friedman pada penelitian ini memberikan nilai energi aktivasi sebesar 204,55 kJ/mol. Nilai ini menunjukkan besarnya energi yang dibutuhkan untuk memulai proses dekomposisi makroalga pada proses pirolisis. Nilai ini diperoleh dengan menghitung rata-rata nilai E_a pada setiap nilai konversi (α) (**Tabel 6** dan **Gambar 4**). Nilai energi aktivasi rata-rata ini menunjukkan bahwa proses pirolisis ini membutuhkan energi sekitar angka tersebut untuk dekomposisi termal setiap molekulnya.

Tabel 6. Nilai energi aktivasi dan koefisien korelasi dengan metode Friedman

Konversi	E_a (kJ/mol)	R^2
0,70	318,07	0,8305
0,75	231,39	0,9128
0,80	177,55	0,9448
0,85	145,32	0,9601
0,90	150,45	0,9606
Rata-rata	204,556	



Gambar 4. Kurva perbandingan energi aktivasi pada variasi konversi dengan metode Friedman untuk biomassa *Eucheuma cottonii*.

KESIMPULAN

Makroalga hijau *Euclidean cottonii* memiliki kadar air 9,76%, kadar abu 26,90%, kadar zat terbang 56% dan karbon terikat 7,34%, serta kandungan kimia karbohidrat 13,38 %, protein total 59,29 mg/g, lipid 0,05% dan serat kasar 10,75 %. Rentang suhu pirolisis makroalga hijau *Euclidean cottonii* dengan menggunakan analisis termogravimetri bervariasi untuk tiap kenaikan laju pemanasan yang berkisar di suhu 140-610 °C. Semakin tinggi laju pemanasan maka rentang suhu pirolisis juga semakin lebar. Nilai energi aktivasi rata-rata pirolisis makroalga hijau *Euclidean cottonii* menggunakan analisis termogravimetri dan metode Friedman yaitu sebesar 204,55 kJ/mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Fisiologi, Perkembangan dan Molekuler Hewan FMIPA Unmul dan PT. Kitadin site Embalut yang telah berkontribusi dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Ayyed O.S.(2014). *Study of Kinetics and Mechanisms Thermal Decomposition of Ellajun Oil Shale*.
- Amirta R., A. E. M., Ramadhan R., Kusuma I.W., Wiati C.B., dan Haqiqi M.T. (2017). *Potensi Pemanfaatan Macaranga Kiswanto* (Ed.)
- Basu, P., (2010). *Biomassa Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory*. Elsevier Proses, Vol. 7(1).
- Cui, Wang Hui, dkk. (2015). *Using The Friedman Method To Study The Thermal Degradation Kinetics Of Photonically Cured Electrically Conductive Adhesives*. J Therm Anal Calorim (2015) 119:425–433.
- Darmadji, P. (2015). *Optimasi Proses Pembuatan Tepung Asap*. Agritech Vol 22(4).
- Dewi, Wiwiek Utami. (2017). *Evaluasi Kinetika Dekomposisi Termal Propelan Komposit Ap/Htpb Dengan Metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa Dan Coats-Redfren*. Jurnal Teknologi Dirgantara Vol. 15(2).
- Juntgen. (1984). *Kinetics and Mecahnism of Catalytic of Coal Gasification*. Bergbau Forschung, West Germany.
- Mayasari dan Yuniari. (2014). *Karakteristik Termogravimetri Dan Kinetika Dekomposisi EPDM dengan Bahan Pengisi Carbon Black*. Majalah Kulit, Karet, dan Plastik, 32(2), 125-134, 2016.
- Musselim E., M. H. T., Ahmad M.S., Ceylan S. (2018). *Thermokinetic and TG/DSC-FTIR Study of Pea Waste Biomass Pirolisis*.
- Musfiroh, Ida. (2010). *Analisis Proksimat dan Penetapan Kadar Karoten dalam Selai Lembaran Terung Belanda (Cyphomandra betacea Sendtn.) Dengan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak*. Jurnal Farmasi UNPAD.
- Nussbaumer, T. (2003). *Combustion and cp-combustion of biomass: Fundamentals, technologies primary measures for emission reduction*. *Energi & Fuels*, 17(6), 1510-1521.
- Obernberger, I., Brunner, T. dan Bärnthaler, G. (2006). *Chemical Properties Of Solid Biofuels-Significance And Impact*. *Biomass And Bioenergy*.30 (11): 973-82.
- Prawita, Yugo Adi. (2017). *Analisis Makroalga Sebagai Bahan Baku Biodiesel (Kappaphycus Alvarezii)*. SKRIPSI – ME 141501
- Simon, Peter. (2004). *Isoconversional Methods*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(123).
- Tran, N. H., Bartlett, J. R., Kannangara, G. S. K., Milev, A. S., Volk, H. dan Wilson, M. A. (2010). *Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae*. *Fuel*, 89 (2), 265–274

- Yokoyama, Sinya. (2008). *Panduan untuk Biomassa dan Pemanfaatan Biomassa*. Tokyo: The Japan Institute of Energy.
- Zhang, X., Chen, Q., Bradford, R., Sharifi, V., & Swithenbank, J. (2010). *Experimental investigation and mathematical modeling of wood combustion in a moving grate boiler*. *Fuel Process. Technol.*, 91(11), 1491-1499.