

Pengaruh Temperatur Pirolisis Terhadap Energi Aktivasi Pada Tar Limbah Plastik

Dadang Hermaw¹⁾, Andy Hardianto²⁾, Purbo Suwandon³⁾, Febi Rahmadianto⁴⁾

^{1,3)} Teknik Mesin, Universitas Widyagama Malang

²⁾ Teknik Industri, Universitas Widyagama Malang
Jalan Borobudur No 35 Malang

⁴⁾ Teknik Mesin, Institut Teknologi Nasional Malang
Jl. Sigura-gura 2 Malang

Email : dadang@widyagama.ac.id

Abstrak. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap laju kinetik hasil limbah plastik. Proses penelitian dilakukan secara eksperimental dengan suhu 563 K, 623 K, 723 K, 773 K, 873 K, 973 K dan 1073 K. Proses pirolisis dilakukan selama 2 jam dengan ukuran partikel plastik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa energi aktivasi dan faktor eksponensial menurun dengan meningkatnya suhu. Energi aktivasi dan faktor eksponensial diperoleh dari *persamaan* laju kinetik yang dilakukan dalam makalah ini bervariasi untuk setiap suhu. Untuk memastikan nilai laju kinetik metode ini membalikkan persamaan laju kinetik menjadi volume dibandingkan dengan volume aktual, nilai laju kinetik makalah ini akurat.

Kata kunci: pirolisis, suhu, laju kinetik, limbah plastik, energi aktivasi.

1. Pendahuluan

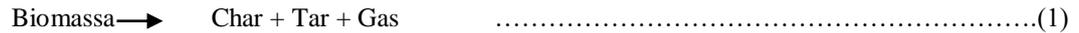
Sampah menjadi salah satu masalah yang banyak terjadi di kota-kota besar saat ini. Pengelolaan sampah yang kurang baik menjadikan wajah kota menjadi kumuh. Tempat pembuangan akhir (TPA) sampah juga belum memiliki teknologi untuk menjadikan sampah memiliki nilai guna yang lebih baik. Selama ini teknologi yang digunakan di TPA adalah dengan menimbun sampah organik dan beberapa TPA sudah mengaplikasikan sistem digister biogas. Pengolahan sampah anorganik atau sampah plastik belum dilakukan secara maksimal. Pemulung di TPA biasanya mengumpulkan sampah anorganik atau plastik untuk dijual di pengepul. Apabila sampah anorganik ini ditimbun juga membutuhkan waktu yang lama untuk terurai, maka perlu diadakan penelitian lanjut untuk mengatasi sampah plastik yang semakin banyak.

Salah satu cara untuk mendaur ulang sampah plastik sehingga memperoleh nilai guna yang lebih tinggi adalah dengan proses pirolisis. Pirolisis merupakan proses dekomposisi kimia bahan organik melalui proses pemanasan tanpa melibatkan oksigen, untuk mendapatkan molekul yang lebih kecil dan ringan. Pada temperatur diatas 200°C, ikatan hidrokarbon akan terdegradasi dan akan terbentuk gas, cairan (tar) dan padatan (char) sebagai hasil utamanya, dimana semua komponen tersebut mampu terbakar (Basu, 2010). [1]

Saptoadi, Harwin. (2015). [2] Utilization of Plastic Waste Oil as Partial Substitute for Kerosene in Pressurized Cookstoves. Tujuan penelitian ini adalah untuk mendaur ulang sampah plastik menjadi minyak yang mampu bakar dengan memanfaatkan tungku sederhana. Hasil pirolisis berupa minyak mampu bakar didapatkan bersama dengan gas mampu bakar dan sisa char. Komposisi dan kualitas dari ketiga produk ini dapat ditingkatkan dengan menambahkan katalis. Pada penelitian ini digunakan zeolit sebagai katalis dengan bahan sampah adalah Polyethylene. Temperatur maksimal pada pirolisis adalah 500oC dan pada reformer 450oC. Nitrogen dengan aliran 0,8 L/min digunakan sebagai sweeping gas. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pada plastik Polyethylene memiliki nilai kalor yang bagus namun jumlah atau yield kurang baik. Produk hasil pirolisis yang biasa disebut dengan Tar, bio-oil atau biocrude adalah suatu cairan hitam kecoklatan yang terdiri dari 20% air. Tar ini mengandung banyak senyawa phenolic. Tar adalah campuran dari rantai hidrokarbon dengan kandungan oksigen dan air yang cukup banyak. Biomassa yang sebelum proses pirolisis memiliki LHV sekitar 19.5 sampai 21MJ/kg dalam keadaan kering, Tar yang dihasilkan memiliki LHV yang lebih kecil yaitu dalam rentang 13 sampai 18 MJ/kg.

Tar diproduksi dari depolimerisasi dan dekomposisi dari selulosa, hemiselulosa dan lignin dari biomassa secara cepat dan serentak. Pada pengoperasian pirolisis secara umum, biomassa dikenakan peningkatan temperatur secara cepat yang kemudian dilakukan pendinginan secara cepat. Pendinginan secara cepat sangat penting, untuk mencegah penurunan, pemecahan atau reaksi dengan molekul yang lain. Tar adalah mikro emulsi dimana fase berupa cairan yang didapat dari dekomposisi selulosa, hemiselulosa dan sedikit dekomposisi lignin. Tar biasanya merupakan pecahan dari selulosa, hemiselulosa dan polimer lignin yang telah keluar dari lingkungan proses pirolisis.

Untuk mengetahui laju pembentukan tar maka dapat digunakan teori kinetik. Model untuk proses fenomena devotalisasi dapat dituliskan sebagai berikut:



Energi aktivasi (E_a) adalah salah parameter seberapa besar energi yang dibutuhkan untuk melakukan suatu reaksi pembentukan tar sedangkan eksponensial faktor berhubungan dengan intensitas tumbukan antar molekul yang terjadi. Untuk menghitung energi aktivasi dan eksponensial faktor didapatkan dari proses penghitungan kinetic rate atau laju reaksi dari suatu bahan. Volatile adalah total dari gas dan tar dan k didefinisikan sebagai rate konstan dari reaksi dimana temperatur dapat dituliskan berdasarkan persamaan Arrhenius:

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \dots\dots\dots(2)$$

- Dimana: E_a = energi aktivasi (kJ/mol)
 T = absolute temperatur (K)
 R = gas konstan (8,314 J/Kmol)
 A = pre eksponensial faktor (1/min)

Laju perubahan dari solid ke tar dapat dituliskan sebagai:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \dots\dots\dots(3)$$

Dimana α , t , $k(T)$, $f(\alpha)$ adalah derajat konversi dari proses, waktu, laju reaksi konstan dan pemodelan dari reaksi. Secara umum α adalah bentuk penambahan tar dan dapat ditulis sebagai:

$$\frac{dv}{dt} = k \cdot f \left(\frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}} \right) \dots\dots\dots(4)$$

- Dimana: dv = perubahan volume dalam interval tertentu
 dt = selang waktu pengambilan data
 V = volume pada waktu tertentu
 V_0 = Volume awal
 V_{∞} = Volume akhir

Persamaan dasar untuk menghitung parameter kinetik secara analitis.

$$k = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(5)$$

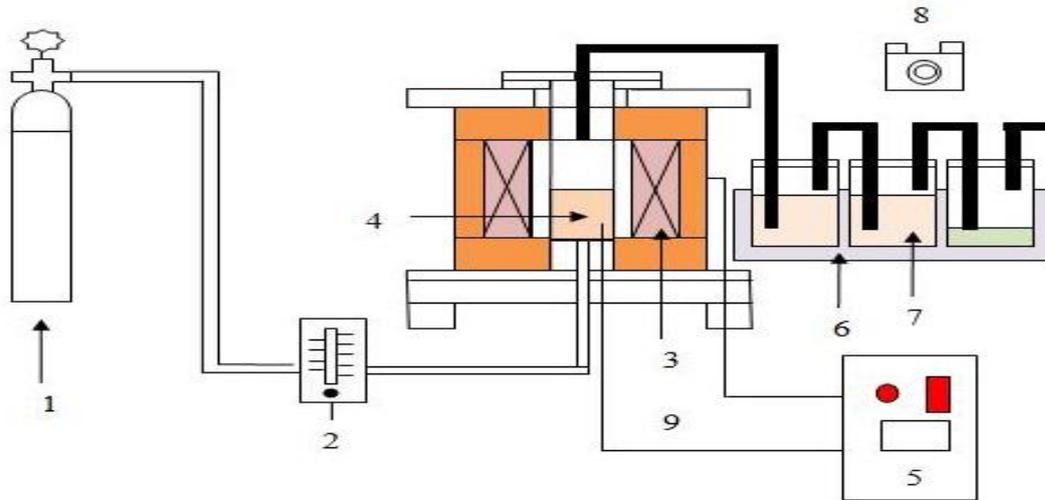
Persamaan di atas dirubah ke bentuk logaritma karena adanya persamaan eksponensial, untuk menghilangkan nilai eksponensial, semua ruas dikalikan dengan \ln , sehingga menjadi persamaan garis lurus untuk mendapatkan nilai energi aktivasi dan pre-exponential factor, dimana plot untuk sumbu x adalah $1/T$ dan untuk sumbu y adalah $\ln k$.

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

$$\downarrow \qquad \downarrow \downarrow \downarrow$$

$$y = a x + c \dots\dots\dots(6)$$

Pada penelitian ini variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah temperatur pemanasan pada saat proses pirolisis yaitu 250°C, 350°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C dan 800°C dengan variabel terikat yang diamati adalah volume dari tar yang terbentuk dan menghitung kinetic rate dari tar yang terbentuk dengan waktu penelitian selama 2 jam dan massa limbah plastik sebesar 100 gram.



Gambar 1. Instalasi pirolisis

Penjelasan instalasi pirolisis gambar:

1. Tabung nitrogen
2. Flowmeter untuk mengatur masuknya nitrogen
3. Heater
4. Tempat biomassa / furnace
5. Thermo controller atau panel untuk mengatur temperatur piroliser
6. Es batu untuk pendinginan supaya terjadi kondensasi
7. Tar yang terbentuk dari proses kondensasi
8. Kamera untuk meneliti volume yang terbentuk
9. Thermocouple

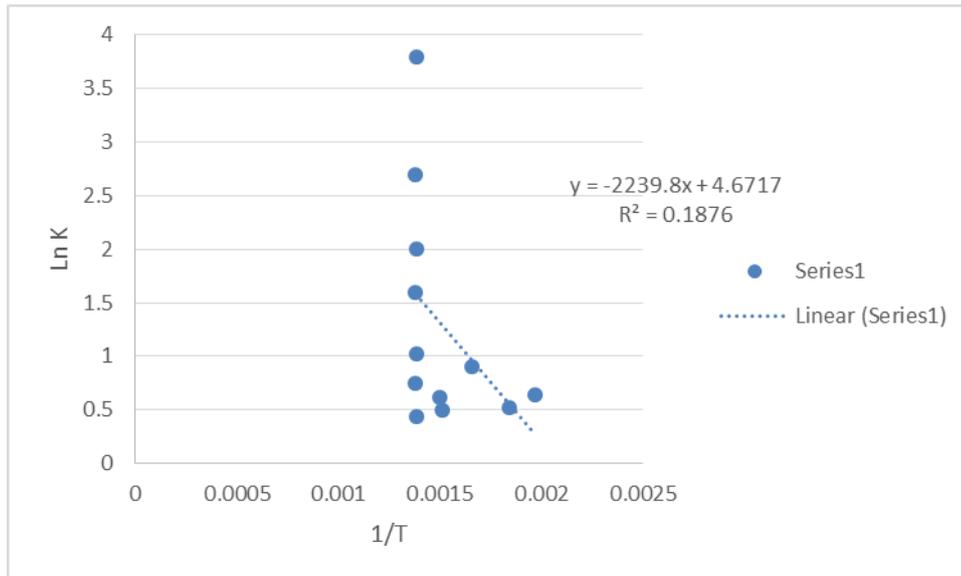
Cara pengambilan data penelitian yaitu pertama membersihkan limbah plastik dari kotoran yang menempel kemudian memotong limbah plastik dengan ukuran seragam sebesar 1 cm². Mengambil 100 gram limbah plastik untuk proses pengeringan dengan dimasukkan ke dalam oven yang bertemperatur 100°C dan diholding selama satu jam, selanjutnya limbah plastik dimasukkan kedalam piroliser. Katup nitrogen dibuka untuk mengalirkan nitrogen kedalam ruang pemanas piroliser selama lima menit dengan flow rate tiga liter per menit. Kemudian katup nitrogen ditutup dan selanjutnya menyeting temperature sesuai variabel penelitian pada temperatur control lalu heater pada piroliser dihidupkan selama dua jam. Selama proses pirolisis berlangsung selama dua jam, mengamati volume tar yang terjadi rate dengan cara merekam dengan kamera digital selanjutnya menghitung kinetik rate dari limbah plastik berdasarkan hasil penelitian.

2. Pembahasan
Kinetik Rate, Eksponensial Faktor dan Energi Aktivasi

Dari data volume dan temperatur bisa didapatkan suatu persamaan kinetik rate atau laju reaksi. Ambil contoh data pada menit 102 dan 105 pada temperatur 250°C. Didapatkan volume tar pada menit 102 sebesar 14 ml dan pada menit 105 sebesar 15 ml. Maka dengan menggunakan persamaan 4 :

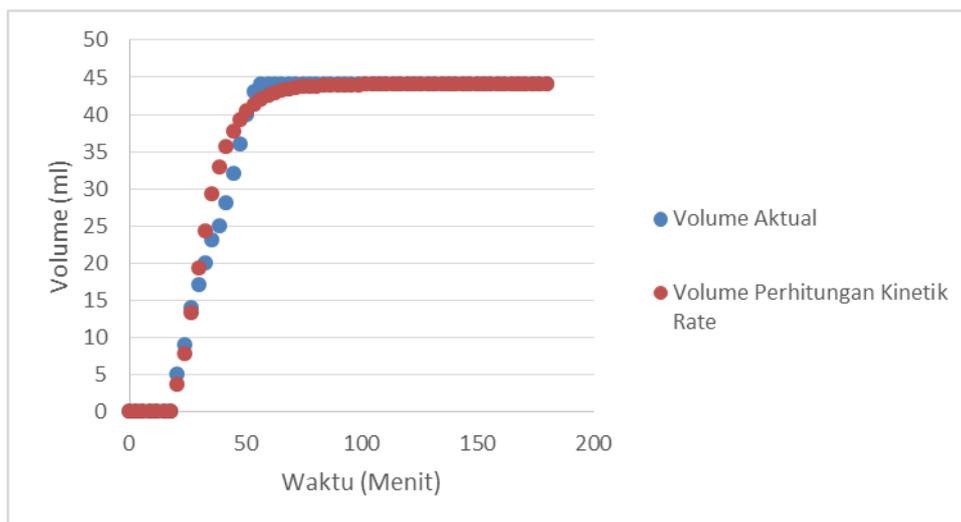
$$\frac{15 - 14}{3} = k \left(\frac{15 - 16}{0 - 16} \right), k = 5,33 \dots\dots\dots(7)$$

Diatas contoh untuk mendapatkan nilai k pada perbedaan menit 102 ke 105, karena penelitian dilakukan selama 3 jam, maka perlu dicari nilai k dengan cara yang sama untuk menit 0 sampai menit 120. Setelah didapatkan semua nilai k maka perlu dicari nilai dari ln k yang nantinya dibuat grafik dimana ln k berada pada sumbu y dan 1/T pada sumbu x. Cara ini juga dilakukan untuk variasi temperatur yang lain.



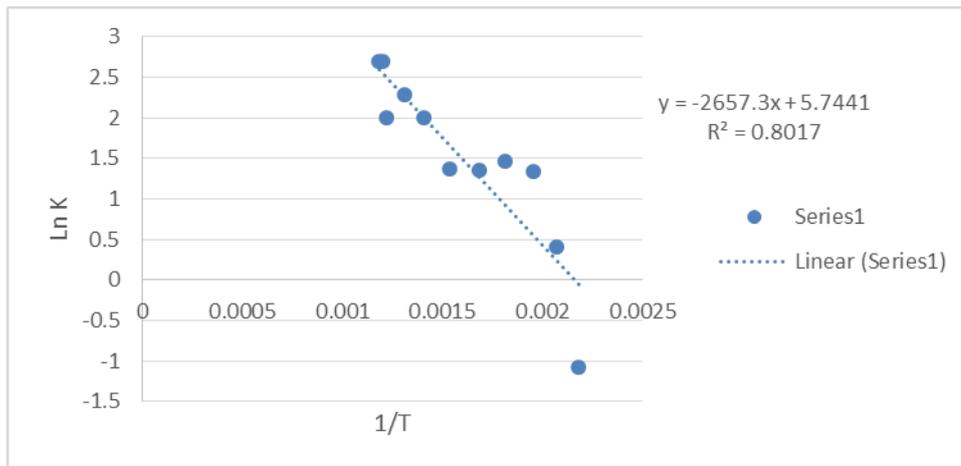
Gambar 3. Grafik Hubungan antara ln K dengan 1/T pada Temperatur 450°C

Dari persamaan $y = -2239.8x + 4.6717$ di atas kita dapat menentukan persamaan kinetik rate tar dan juga beberapa konstanta lain seperti eksponensial faktor dan energi aktivasi (E_a). Energi aktivasi didapatkan dengan persamaan $-2239.8 \times 8.314 = -18621.7$ (kJ/mol), dimana 8.314 J/molK adalah konstanta gas universal. Untuk menentukan pre eksponensial dipengaruhi oleh heating rate dimana heating rate atau laju pemanasan dan penelitian ini adalah 673K/60Menit sehingga β (laju pemanasan per menit adalah 11.21667 (K/min). Persamaan ini berbentuk eksponensial sehingga harus dicari nilai dari $\ln \beta = 2.4174$. Nilai $\ln A = \ln \beta + 4.6717 = 7.089101$. Setelah didapatkan nilai $\ln A = 7.089101$ didapatkan nilai $A = e^{7.089101} = 1198.829$
 $A/\beta = 106.8793$ menit⁻¹ dimana nilai ini adalah nilai dari eksponensial faktor, yaitu nilai yang menyatakan seberapa sering terjadi tumbukan pada suatu molekul tiap menit. Sehingga bisa dibentuk suatu persamaan kinetik rate untuk temperatur 350oC adalah: $k = 106.8793 e^{-2239.8/T}$
 Untuk melakukan koreksi terhadap hasil kinetik rate yang sudah didapatkan betul atau salah, maka hasil dari kinetik rate dikembalikan ke bentuk volume untuk mengetahui seberapa akurat hasil kinetik rate yang sudah didapatkan.



Gambar 4. Grafik Hubungan antara Volume Aktual dan Volume Perhitungan terhadap Waktu pada Temperatur 450°C

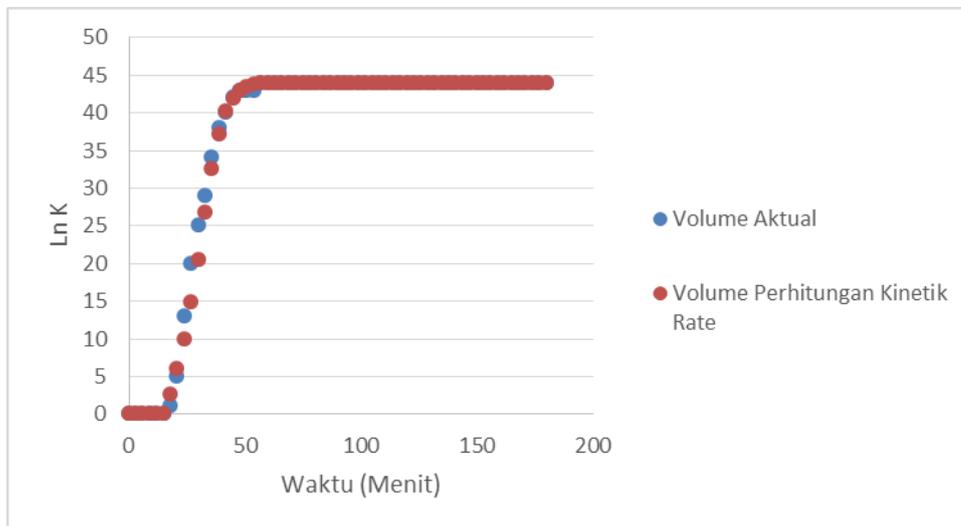
Dari grafik diatas dapat dilihat bahwa volume perhitungan yang didapatkan dari kinetik rate sudah berhimpit mendekati volume aktual, yang berarti bahwa proses perhitungan kinetik rate sudah mendekati akurat.



Gambar 5. Grafik Hubungan antara Ln K dengan 1/T pada Temperatur 700°C

Dari persamaan $y = -2657.3 + 5.7441$ di atas kita dapat menentukan persamaan kinetik rate tar dan juga beberapa konstanta lain seperti eksponensial faktor dan energi aktivasi (E_a). Energi aktivasi didapatkan dengan persamaan $-2657.3 \times 8.314 = -22092.792$ (kJ/mol), dimana 8.314 J/molK adalah konstanta gas universal. Untuk menentukan pre eksponensial dipengaruhi oleh heating rate dimana heating rate atau laju pemanasan dan penelitian ini adalah 673K/60Menit sehingga β (laju pemanasan per menit adalah) 11.21667 (K/min). Persamaan ini berbentuk eksponensial sehingga harus dicari nilai dari $\ln \beta = 2.4174$. Nilai $\ln A = \ln \beta + 2.6267 = 8.161500767$ Setelah didapatkan nilai $\ln A = 8.161500767$ didapatkan nilai $A = e^{8.1615} = 3503.44051$

$A/\beta = 312.342$ menit-1 dimana nilai ini adalah nilai dari eksponensial faktor, yaitu nilai yang menyatakan seberapa sering terjadi tumbukan pada suatu molekul tiap menit. Sehingga bisa dibentuk suatu persamaan kinetik rate untuk temperatur 350oC adalah: $k = 312.342 e^{-2657.3/T}$

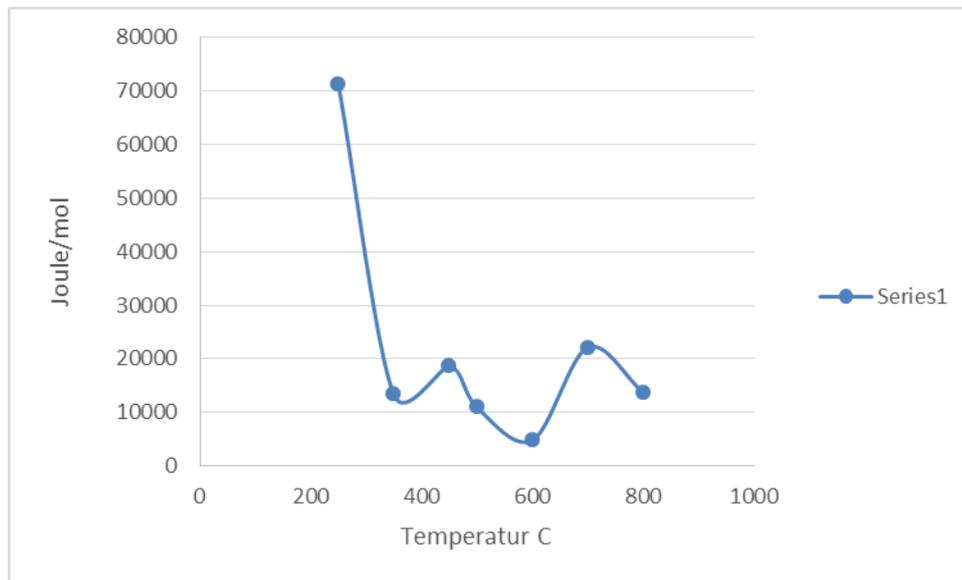


Gambar 6. Grafik Hubungan antara Volume Aktual dan Volume Perhitungan terhadap Waktu pada Temperatur 700°C

Dari grafik diatas dapat dilihat bahwa volume perhitungan yang didapatkan dari kinetik rate sudah berhimpit mendekati volume aktual, yang berarti bahwa proses perhitungan kinetik rate sudah mendekati akurat. Di atas adalah 2 contoh perhitungan untuk mendapatkan persamaan kinetik pada temperatur 450°C dan 700°C.

Tabel 1 Persamaan Kinetik Rate dan Energi Aktivasi

Temp (C)	Persamaan Kinetik	T (Kelvin)	A/β	k	ln k	1/T (1/Kelvin)	A (Menit ⁻¹)	Ea (j/mol)
250	$k = 11947110 e^{-8573/T}$	523	11947110	0.908491	-0.09597	0.001912	2.10E+24	71275.9
350	$k = 56.17658 e^{-1597/T}$	623	56.1765	4.327956	1.465095	0.001605	630.114	13277.5
450	$k = 106.8793 e^{-2239.8/T}$	723	106.8973	4.825638	1.573943	0.001383	1198.829	18621.7
500	$k = 40.43922 e^{-1314/T}$	773	40.43922	7.388534	1.999929	0.001294	453.5932	10924.6
600	$k = 13.82806 e^{-574.95/T}$	873	13.82806	13.61075	2.61086	0.001145	155.1048	4780.13
700	$k = 312.3424 e^{-2657.3/T}$	973	312.3424	20.34961	3.013062	0.001028	3503.441	22092.8
800	$k = 88.17293 e^{-1633.2/T}$	1073	88.17293	18.89239	2.938759	0.000932	989.0064	13744.7



Gambar 7. Grafik Hubungan antara Energi Aktivasi terhadap Temperatur

Dari grafik diatas dapat dilihat bahwa semakin tinggi temperatur maka kecenderungan energi aktivasi untuk memenuhi kebutuhan dekomposisi tar akan semakin kecil. Energi aktivasi paling kecil didapatkan pada temperatur 600°C yang menghasilkan tar yang paling banyak. Terjadi peningkatan energi aktivasi pada temperatura 700°C dan 800°C karena energi aktivasinya digunakan untuk menghasilkan gas, sehingga untuk menghasilkan tar terlihat meningkat. Energi aktivasi terbesar terlihat pada temperatur 250°C yaitu sekitar 71kJ/mol dan energi aktivasi terus menurun seiring dengan peningkatan temperatur yaitu sebesar 4,7 kJ/mol.

3. Kesimpulan

Semakin tinggi temperatur pemanasan, maka energi aktivasi yang terjadi pada dekomposisi sampah plastik juga akan semakin kecil. Keakuratan data juga sudah divalidasi dengan cara membandingkan volume hasil perhitungan dengan volume aktual.

Ucapan Terima Kasih

KEMENRISTEKDIKTI yang telah membiayai penelitian Dosen Pemula (PDP) Tahun Anggaran 2018

Daftar Pustaka

- [1]. Basu, Prabir. 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory*. Elsevier.
- [2]. Saptoadi, Harwin., et., al. 2015. *Utilization of Plastics Waste Oil as Partial Substitute for Kerosene in Pressurized Cookstoves*. International Journal of Environmental Science and Development , Vol 6, No.5 May 2015.
- [3]. Babu, B.V., Chaurasia, A.S., 2004b. *Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum*. Energy Conversion and Management 45 (9–10), 1297–1327.
- [4]. Bridgwater, A.V., 1999. *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*. Journal of Analytical and Applied Physics 51 (1–2), 3–22.
- [5]. Desai, Sudhir. 2015. *Production and Analysis of Pyrolysis Oil from Waste Plastic in Kolhipur City*. International Journal of Engineering Research and General Science Volume 3, Issue 1, January-Februari 2015. ISSN 2091-2730.
- [6]. Dody, Chandra., et., al. 2015. *Pengaruh Penggunaan Katalis (Zeolit) Terhadap Kinetik Rate Tar Hasil Pirolisis Serbuk Kayu Mahoni (Switenia Macrophylla)*. Jurnal Rekayasa Mesin Vol. 6. No.1. Tahun 2015:19-25.
- [7]. Fatimah, Is. 2013. *Kinetika Kimia*. Edisi pertama, penerbit Graha Ilmu. ISBN : 978-979-756-919-8
- [8]. Mustofa, D. 2015. *Pirolisis Sampah Plastik Hingga Suhu 900°C Sebagai Upaya Menghasilkan Bahan Bakar Ramah Lingkungan*. Simposium Nasional RAPI XIII. ISSN 1412-9612
- [9]. Rocha, J.D., Brown, S.D., Love, G.D., Snape, C.E., 1997. *Hydropyrolysis: a versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40–41, 91–103.