

STUDI KELAKUAN TERMAL DAN PARAMETER KINETIK PIROLISIS BIOMASSA DENGAN KATALIS *RED MUD*

Ariany Zulkania^{1*}, Melly Novitasari¹, Dzannun Muhlashon¹, Thoriq Asnan Zuhri¹, Maharani Eka Syahputri¹, dan Aliefiah Putri Febriani¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Islam Indonesia, Jl. Kaliurang km 14,5 Yogyakarta, Indonesia.

*Penulis korespondensi: ariany.zulkania@uii.ac.id

Abstrak. Biomassa merupakan salah satu sumber energi alternatif yang melimpah. Salah satu metode konversi biomassa adalah proses dekomposisi termal berupa pirolisis, dimana dapat menghasilkan bio-char, gas, dan bio oil yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar. Penelitian ini bertujuan untuk menginvestigasi perilaku degradasi termal dan parameter kinetika campuran biomassa dengan katalis red mud. Pendekatan yang digunakan ini adalah Thermogravimetric Analysis (TGA), yang mengukur perubahan massa dan laju dekomposisi seiring perubahan suhu atau waktu pada kondisi suhu yang terkontrol. Penelitian ini menggunakan cangkang kelapa sawit sebagai biomassa dan red mud sebagai katalis. Percobaan dilakukan dengan menggunakan sampel berupa campuran biomassa+red mud 1:1 (PMR). Analisis termogravimetri dilakukan dari suhu kamar sampai 900 °C dengan variasi tiga heating rate yaitu 5, 10, dan 20 °C/min. Analisis parameter kinetika menggunakan metode model bebas, yaitu FWO (Flynn Wall Ozawa) dan KAS (Kissinger Akahira Sunose), untuk mengukur laju konversi sampel pada berbagai laju pemanasan. Hasil analisis termogravimetri menunjukkan bahwa penurunan massa pada sampel PMR mencapai 30,9%. Kenaikan heating rate mengakibatkan kenaikan pengurangan massa dan reaktivitasnya, serta profil dekomposisi termal biomass bergeser ke arah zona suhu yang lebih tinggi. Lebih jauh, analisis kinetika menggunakan metode FWO dan KAS menemukan fenomena bahwa konversi sample yang sesuai dengan kedua model dari 0,1 sampai 0,5. Selain itu diperoleh nilai energi aktivasi yang semakin meningkat dengan naiknya konversi.

Kata kunci: biomassa, katalis, pirolisis, red mud, TGA

Abstract. Biomass is one of the most abundant alternative energy sources. One of the conversion methods for biomass is thermal decomposition through pyrolysis, which can produce bio-char, gas, and bio-oil that can be utilized as fuels. This study aims to investigate the thermal degradation behavior and kinetic parameters of biomass mixed with red mud catalyst. The approach used is Thermogravimetric Analysis (TGA), which measures mass changes and decomposition rates as a function of temperature or time under controlled heating conditions. In this research, palm shell was used as the biomass, and red mud served as the catalyst. The experiment was conducted using a 1:1 mixture of biomass and red mud (PMR). Thermogravimetric analysis was carried out from room temperature to 900 °C with three different heating rates: 5, 10, and 20 °C/min. Kinetic parameter analysis was performed using model-free methods, namely Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), to evaluate the conversion rate of the sample under varying heating rates. The thermogravimetric results showed that the mass loss of the PMR sample reached 30.9%. An increase in heating rate resulted in greater mass reduction and reactivity, and the thermal decomposition profile of the biomass shifted toward higher temperature regions. Furthermore, kinetic analysis using the FWO and KAS methods revealed that sample conversion matched both models in the range of 0.1 to 0.5. Additionally, the activation energy values were found to increase with higher conversion levels.

Keywords: biomass, catalyst, pyrolysis, red mud, TGA

1. Pendahuluan

Permasalahan penting yang menjadi fokus Indonesia saat ini adalah permintaan bahan bakar yang terus meningkat sementara cadangan energi yang kian menipis. Perkembangan eksplorasi energi alternative terus dilakukan. Energi alternative dari biomassa dianggap sebagai energi terbarukan yang memiliki potensi terbesar untuk mendorong pembangunan berkelanjutan dalam waktu dekat (Bridgwater, 2003). Dalam jangka panjang, biomassa tampaknya memainkan peran yang signifikan dalam hal energi, lingkungan, dan sosial ekonomi. Sementara itu, proses pengolahan kelapa sawit dapat menghasilkan 7% cangkang kelapa sawit yang belum dimanfaatkan secara optimal. Cangkang kelapa sawit dengan kandungan lignoselulosa dapat dikonversi menjadi sumber energi melalui beberapa cara, salah satunya adalah pirolisis (Suandi, Supardi and Puspawan, 2016). Pirolisis merupakan proses thermochemical dimana hidrokarbon diubah menjadi minyak yang lebih mudah diekstraksi melalui thermal cracking (Ali, Naqvi and Bahadar, 2018). Proses pirolisis melibatkan dekomposisi termokimia dari struktur dalam atmosfer inert menjadi tar, ash, dan abu. Proses dekomposisi ini biasanya disebabkan karena adanya panas sehingga disebut sebagai dekomposisi termal. Untuk menilai skalabilitas, kelayakan, dan desain reaktor konversi biomassa dalam lingkungan industri, penelitian kinetika pirolisis sangat penting. Hasil dan komposisi setiap fase yang dihasilkan bervariasi tergantung pada parameter reaksi dan komponen biomassa (Mehmood *et al.*, 2017).

Untuk mempercepat reaksi dekomposisi biomassa dapat digunakan berbagai jenis katalis. Salah satu katalis yang berpotensi dapat meningkatkan kualitas hasil dekomposisi biomassa adalah *red mud*. *Red mud* merupakan limbah padat yang dihasilkan dari produksi alumina dari bauksit. Kurang lebih 0,7-2 ton *red mud* dihasilkan dari tiap 1 ton alumina yang dihasilkan (Wang *et al.*, 2018). Beberapa penelitian telah menunjukkan bahwa katalis oksida besi murah yang dibuat dari limbah padat pemurnian bauksit lumpur merah dapat mengkonversi oksigenat minyak nabati menjadi produk yang lebih bernilai dengan kepadatan dan stabilitas energi yang lebih besar (Karimi *et al.*, 2014; Zhang, Choi and Shanks, 2015; Weber *et al.*, 2019). Karimi, dkk. (2014) dalam kajian penggunaan *red mud* dalam pirolisis menyatakan bahwa reaksi co-processing yang dilakukan dalam reaktor bertekanan pada suhu 365 °C menghasilkan bio oil yang stabil, tidak terlalu asam, dan lebih padat energi dengan kandungan oksigen 3,5% dan nilai kalor 34 kJ/g dibandingkan dengan 43,1% dan 12 kJ/g untuk minyak mentah. Selain itu, Weber, dkk. (2019) mengemukakan bahwa *red mud* dapat mengkonversi oxygenated bio oil menjadi produk yang lebih berharga dengan densitas energi dan stabilitas yang lebih besar.

Proses pirolisis adalah perpaduan dari beberapa reaksi heterogen simultan yang sangat penting untuk dipahami, misalnya untuk biomassa, agar produknya dapat digunakan sebagai bahan bakar, energi, dan bahan kimia. Thermogravimetri (TGA) dan Differential Scanning Calorimetry (DSC) adalah alat yang berguna untuk memahami perilaku pirolisis dari reaksi heterogen yang terlibat dalam proses ini (Mabuda, Mamphweli and Meyer, 2016). Analisis termogravimetri (TGA) digunakan untuk meneliti kinetika proses devolatilisasi/pirolisis yang bertujuan untuk merancang sistem pirolisis dengan mengukur jumlah dan laju dekomposisi sebagai fungsi suhu/waktu dalam suhu terkontrol (Zhou *et al.*, 2015). Penggunaan termogravimetri sebagai pengamat perubahan massa biomassa selama proses pirolisis menjadi produk terbatas pada penurunan massa solid saja dan tidak dapat mengamati pada produk gas dan tar (Widya Wijayanti, 2019). Metode kuantitatif dapat diaplikasikan ke kurva TGA untuk mendapatkan parameter kinetika seperti energi aktivasi (E), factor pre-eksponensial (A), dan order reaksi (n). Parameter kinetik ini sangat bergantung pada kondisi eksperimental seperti *heating rate*, ukuran sampel, kadar air sampel, dan pemanasan media (Mabuda, Mamphweli and Meyer, 2016).

Penelitian ini dimaksudkan untuk mengevaluasi stabilitas termal dari cangkang kelapa sawit (CKS) dengan katalis *red mud* pada berbagai *heating rate* dengan menggunakan analisa termogravimetri dan mengetahui parameter kinetika menggunakan Model Bebas/Model-Free yaitu metode Kissinger (KAS) dan Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Penelitian dilakukan dengan menggunakan biomass cangkang kelapa sawit (CKS) dan katalis *red mud*, yang keduanya diperoleh dari Kalimantan Selatan. Alat yang digunakan adalah grinder untuk mengecilkan ukuran CKS dan ayakan Mesh untuk mendapatkan ukuran CKS dan *red mud* sebesar (-25+35) Mesh. Setelah mendapatkan ukuran partikel yang dikehendaki, CKS dan *red mud* masing-masing dikeringkan dalam oven pada temperatur 105 °C selama 1 jam. Setelah pemanasan, CKS disimpan dalam tempat kedap udara. Sedangkan *red mud* dikalsinasi terlebih dahulu dalam furnace pada suhu 350 °C selama 4 jam dengan kecepatan pemanasan/heating rate 5 °C/men dengan tujuan mengurangi kandungan *combined water* dalam *red mud*.

2.2. Uji Karakterisasi Biomassa dan katalis

Uji yang dilakukan terhadap biomassa/CKS adalah uji Proximate untuk mengetahui kandungan *volatile matter* (VM), *fixed carbon* (FC), *ash*, dan kandungan air (*moisture*). Uji proximate dan nilai kalor dilakukan di Pusat Studi Pangan dan Gizi UGM. Selain itu dilakukan uji kandungan elemen/Ultimate yang dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang (CHNS Elementar, Germany).

Sedangkan katalis *red mud* diuji SEM-EDS baik sebelum dan setelah kalsinasi untuk melihat perubahan morfologi dan kandungan elemen yang ada di pemukaannya. Pengujian sampel dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang (SEM-EDX JEOL JSM-6510LA).

2.3. Penyiapan Sampel Uji Termogravimetri (TGA)

Sample yang diuji TGA yaitu sample berupa campuran CKS dan *red mud* dengan perbandingan 1:1 (PMR). Pengujian TGA dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang (NEXTA STA -Hitachi STA200RV with Real View Sample Observation). Pengujian TGA untuk sampel PMR dilakukan dengan variasi *heating rate* 5, 10, dan 20 °C/men.

2.4. Analisis Kinetika

Proses konversi biomassa CKS menjadi produk pirolisis merupakan proses yang penting. Dengan mempelajari kinetika pirolisis dapat berguna dalam mendesain, mengoperasikan, dan mengoptimalkan proses. Kinetika dekomposisi material dapat didekati dengan metode isokonvensional dengan menggunakan data termogravimetri (TGA). Data perubahan massa selama proses termogravimetri diukur sebagai fungsi suhu dan waktu. Fraksi bahan yang dikonversi (α) setiap waktu (t) selama proses pirolisis adalah sebagai berikut (Ali, Naqvi and Bahadar, 2018):

$$\alpha = \frac{m_o - m_i}{m_o - m_f} \quad (1)$$

dimana m_o adalah massa awal, m_i adalah massa pada waktu tertentu, dan m_f adalah massa setelah pirolisis. Pada analisis TGA non-isothermal, sampel dipanaskan dengan *heating rate* yang tetap ($\beta = dT/dt$). Laju konversi sampel didekati dengan persamaan Arrhenius sehingga diperoleh persamaan:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \times f(\alpha) \quad (2)$$

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} \times \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] dt \quad (3)$$

Dari analisis kinetik ini diharapkan dapat mengetahui parameter kinetik (energi aktivasi, faktor praeksponensial, dan model reaksi). Pada penelitian ini digunakan model Flynn-Wall-Ozawa (FWO) dan Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) untuk menghitung energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial (A) (Singh *et al.*, 2020) Model FWO (Flynn-Wall-Ozawa):

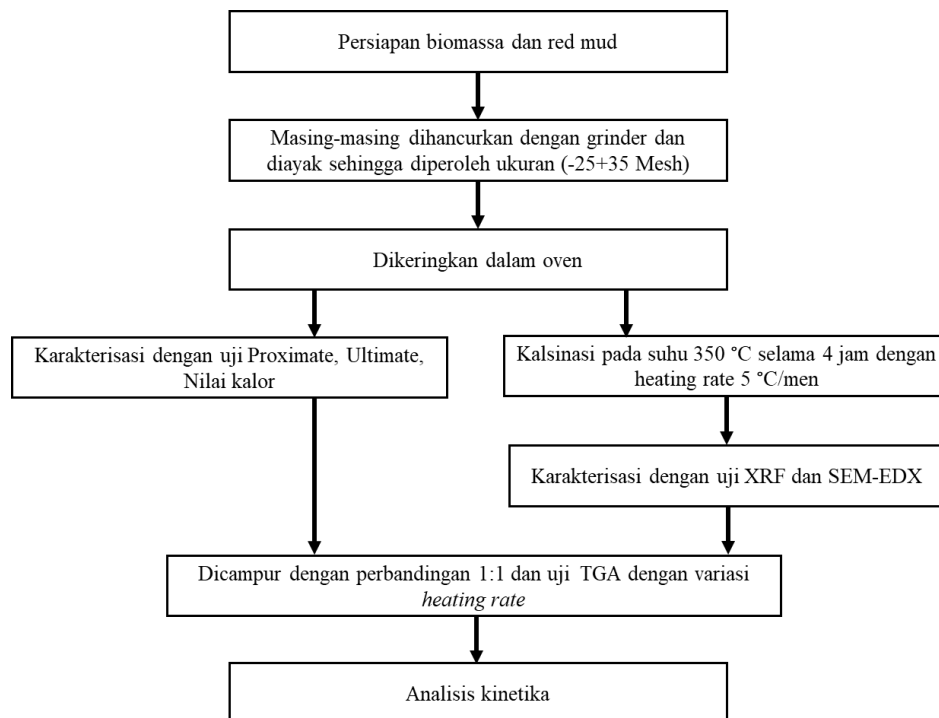
$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{A \times E}{R \times G(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (4)$$

Dengan memploting $\ln(\beta)$ vs $\frac{1}{T}$, energi aktivasi dapat dievaluasi dari slope $-1,052 \left(\frac{E}{RT} \right)$. Model KAS (Kissinger Akahira Sunose):

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{A \times R}{E \times G(\alpha)} \right] - \frac{E}{R \times T} \quad (5)$$

Dari plot linier antara $\left(\frac{\beta}{T^2} \right)$ vs $\frac{1}{T_{max}}$ akan didapatkan garis lurus dengan slope (gradient) $\left(-\frac{E}{R} \right)$ dimana kemudian energi aktivasi dapat ditentukan.

Adapun rangkuman dari prosedur studi ini diperlihatkan pada *flowdiagram* berikut:



Gambar 1. Prosedur penelitian

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakteristik Biomassa dan Red mud

Penelitian ini menggunakan bahan baku biomassa berupa cangkang kelapa sawit dan *red mud* sebagai katalis reaksi pirolisis. Tabel 1 menunjukkan hasil analisis proximate dan ultimate/elemen dari cangkang kelapa sawit. Dalam Tabel 1 tampak bahwa kandungan *moisture* (air) sebesar 8,943% yang berarti di bawah 10%. Menurut Dong, dkk. (2016), biomassa dengan kandungan *moisture* < 10% disukai untuk pemanfaatan termal karena terbukti menjadi bahan baku yang bagus untuk menghasilkan energi. Salah satu

kerugian kandungan moisture yang tinggi adalah mengurangi energi termal yang tersedia untuk pirolisis. Kandungan senyawa *volatile* (VM) pada CKS adalah sebesar 59,665%. Prosentase kandungan VM dalam setiap biomassa bermacam-macam. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Bongomin, dkk. (2024) yang menggunakan beberapa jenis biomassa, kisaran nilai VM adalah antara 59,19 – 68,52%. Yang berpengaruh terhadap konversi VM menjadi bio-oil dan gas adalah temperatur, *heating rate*, dan waktu reaksi (Cai *et al.*, 2017). Kandungan *ash* yang tinggi dapat berpengaruh tidak baik pada proses pembakaran dan gasifikasi dalam menghasilkan energi (Yao *et al.*, 2020). Sedangkan kandungan *fixed carbon* (FC) berhubungan dengan produksi bio-char yang akan dihasilkan setelah pirolisis (Dong *et al.*, 2016). Analisis elemen pada Tabel 1 memperlihatkan bahwa CKS mengandung 47,25 % karbon, 6,79% hidrogen, 45,51% oksigen, 0,44% nitrogen, dan 0,01% sulfur. Kandungan karbon dari CKS sesuai dengan beberapa biomassa yang digunakan dalam kajian oleh Rambhatla, dkk. (2024) dimana kisaran kandungan karbonnya adalah 46,66 – 57,60%. Komposisi karbon yang tinggi akan berpengaruh terhadap hasil biochar yang tinggi (Dong *et al.*, 2016). Kandungan hidrogen yang tinggi akan mendukung produksi bio-oil dan gas. Sedangkan kandungan oksigen yang lebih tinggi dapat menyebabkan kepadatan energi yang lebih rendah dalam bio oil dan peningkatan produksi air dan CO₂ (Kan, Strezov and Evans, 2016). Kandungan nitrogen yang tinggi dapat berpengaruh terbentuknya senyawa nitrogen beracun dalam bio-oil. Lebih jauh, kandungan sulfur dapat menyebabkan emisi sulfur yang berbahaya dan mengurangi kualitas biochar (Kan, Strezov and Evans, 2016).

Tabel 1. Analisis Proximate, Elemen, dan Sifat Lain dari Cangkang Kelapa Sawit

Proximate analysis (dry basis, % berat)		Elemental analysis (dry basis, % berat)	
Moisture	8,943	C	47,25
Volatile matter	59,665	H	6,79
Ash content	1,428	O	45,51
Fixed carbon	29,964	N	0,44
		S	0,01
Sifat-sifat lain			
Nilai kalor (MJ/kg)	4.785,069	H/C	0,144
		O/C	0,963

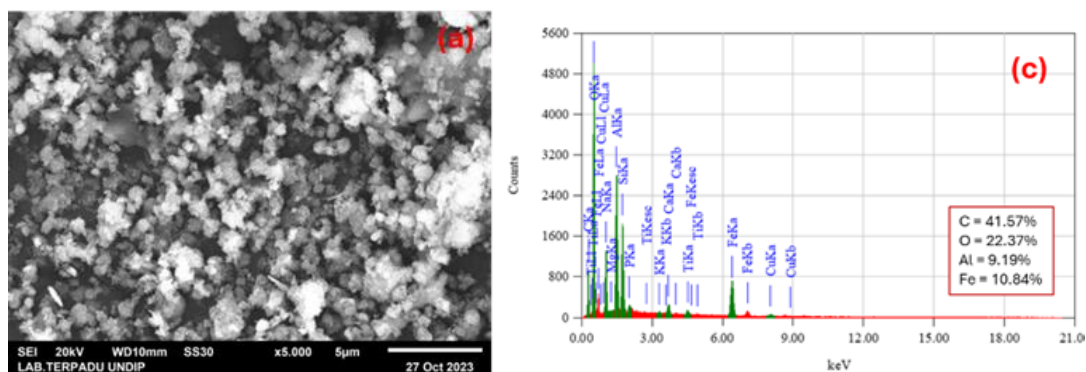
Analisis elemen pada Tabel 1 memperlihatkan bahwa CKS mengandung 47,25 % karbon, 6,79% hidrogen, 45,51% oksigen, 0,44% nitrogen, dan 0,01% sulfur. Kandungan karbon dari CKS sesuai dengan beberapa biomassa yang digunakan dalam kajian oleh Rambhatla, dkk. (2024) dimana kisaran kandungan karbonnya adalah 46,66 – 57,60%. Komposisi karbon yang tinggi akan berpengaruh terhadap hasil biochar yang tinggi (Dong *et al.*, 2016). Kandungan hidrogen yang tinggi akan mendukung produksi bio-oil dan gas. Sedangkan kandungan oksigen yang lebih tinggi dapat menyebabkan kepadatan energi yang lebih rendah dalam bio oil dan peningkatan produksi air dan CO₂ (Kan, Strezov and Evans, 2016). Kandungan nitrogen yang tinggi dapat berpengaruh terbentuknya senyawa

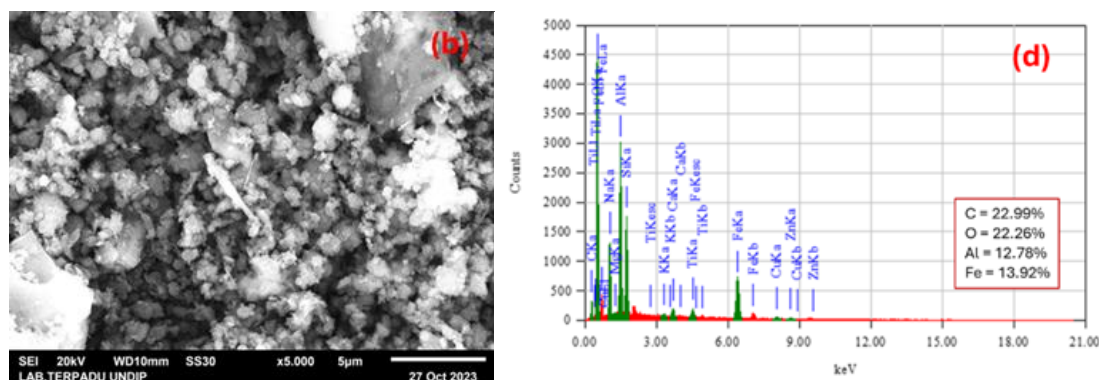
nitrogen beracun dalam bio-oil. Lebih jauh, kandungan sulfur dapat menyebabkan emisi sulfur yang berbahaya dan mengurangi kualitas biochar (Kan, Strezov and Evans, 2016).

Komposisi elemen dari *red mud* sebagai katalis dapat dilihat pada Tabel 2. *Red mud* mengandung senyawa kompleks seperti Fe, Al, Ca sebagai elemen utama dan selain itu juga mengandung Na dan Ti. Sedangkan senyawa non-metal yang banyak terkandung adalah SiO₂. Umumnya elemen-elemen ini dalam *red mud* berbentuk oksida (Chang *et al.*, 2020). Tampak dari tabel, elemen tertinggi yang terkandung dalam *red mud* adalah Fe, baik sebelum dan setelah kalsinasi. Kalsinasi pada suhu 350 °C selama 4 jam dilakukan dengan maksud untuk mengurangi kandungan air dalam *red mud* (Wang *et al.*, 2022). Selain itu, Wang, dkk. (2022) juga menyatakan bahwa pemanasan pada *red mud* dapat mendekomposisi senyawa tidak stabil dan organik, meningkatkan sifat psikokimia, dan meningkatkan kapasitas adsorpsi. Dengan meningkatnya kapasitas adsorpsi, maka dapat meningkatkan aktivitas katalis dari *red mud* (Yang *et al.*, 2024). Lebih jauh, Yu, dkk. (2022) menyatakan bahwa Fe dalam *red mud* sebagian besar berbentuk FeOOH (goethite) dan Fe₂O₃ (hematite). Pemanasan *red mud* bertujuan untuk merubah FeOOH menjadi Fe₂O₃ atau bahkan menjadi Fe₃O₄ (magnetite) yang bersifat magnetik.

Tabel 2. Hasil Analisis XRF Katalis *Red mud*

Elemen	Jenis sampel	
	<i>Red mud</i> original (%)	<i>Red mud</i> Dikalsinasi (%)
Al	3,950	4,004
Ca	1,775	1,556
Fe	32,823	32,398
Na	1,478	0,932
Si	4,208	3,776
Ti	1,723	1,642





Gambar 2. Hasil analisis SEM-EDX (a-c). *Red mud* original; (b-d) *Red mud* setelah dikalsinasi

Gambar 2 (a-b) memperlihatkan hasil uji SEM-EDX *red mud* sebelum dan setelah kalsinasi. Pada gambar sebelah kiri memperlihatkan hasil pindai morfologi dari kedua sampel. Secara umum, mineral *red mud* berukuran kecil dan kebanyakan mereka dalam bentuk gabungan/aglomerasi (Yu *et al.*, 2022). Pada gambar tampak bahwa sampel *red mud* setelah kalsinasi cenderung memiliki ukuran yang lebih kecil daripada sebelum kalsinasi. Hal ini menunjukkan pengaruh kalsinasi yang dapat memisahkan mineral-mineral yang teraglomerasi atau saling menempel. Lebih jauh, dari hasil analisis EDX pada gambar sebelah kanan terlihat bahwa pengaruh pemanasan mengakibatkan kandungan karbon menurun, tetapi di lain sisi kandungan Al dan Fe meningkat.

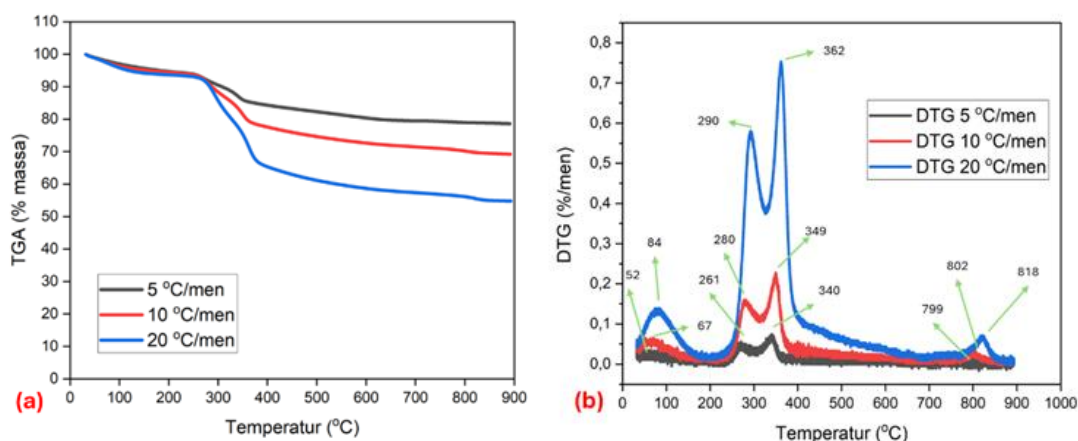
Selama pemanasan *red mud* pada suhu di bawah 500 °C, $\text{AlO}(\text{OH})$ dalam redmud dapat terdekomposisi dan bertransformasi menjadi senyawa yang lebih stabil Al_2O_3 , begitu juga FeOOH dapat terdekomposisi, mengikuti persamaan (1) dan (2) berturut-turut berikut ini (Wang *et al.*, 2022):



Sehingga dengan pemanasan/kalsinasi dapat terjadi perubahan fase ke bentuk oksida dan mengurangi kandungan air. Dengan kondisi setelah kalsinasi, *red mud* lebih siap untuk menjadi katalis pada reaksi pirolisis karena tidak akan menyumbang kandungan air dalam proses pirolisis dan reaktif akan memiliki luas permukaan yang lebih besar untuk tempat terjadi reaksi.

3.2 Kelakuan Termal Biomassa dan Red mud

Gambar 2 memperlihatkan proses pengurangan massa dalam prosentase (TGA) dan kecepatan penguapan massa setiap waktu (DTG) dari sample PMR. Gambar 2 (a-b) tersebut memperlihatkan pengaruh *heating rate* terhadap penurunan massa selama proses pirolisis.



Gambar 3. (a) Profil TGA dan (b) Profil DTG dari sampel PMR berdasarkan variasi *heating rate*

Dari gambar tampak ada pembagian tahapan menjadi 3 tahap proses dalam pirolisis. Terlihat bahwa semakin besar *heating rate* dari 5-20 °C/men maka profil dekomposisi termal biomassa bergeser ke arah zona suhu yang lebih tinggi. Pada Gambar 2(b) tampak peak kecepatan penurunan massa pada stage 2 bergeser dari 261 °C untuk *heating rate* 5 °C/men ke 280 °C untuk *heating rate* 10 °C/men, dan ke 290 °C untuk *heating rate* 20 °C/men. Begitu juga dengan peak kecepatan penurunan massa yang lain, dimana ada pergeseran suhu dari suhu lebih rendah ke suhu lebih tinggi untuk *heating rate* kecil ke besar. Perubahan kurva TGA mungkin disebabkan oleh fakta bahwa biomassa berkayu adalah konduktor panas yang buruk dan dapat menghasilkan gradien suhu, atau dikenal sebagai jeda termal, di seluruh penampang melintangnya. Seiring dengan meningkatnya *heating rate*, terdapat perubahan yang signifikan pada profil temperatur antara inti bagian dalam dan luar penampang biomassa (Wang *et al.*, 2019). Transfer panas yang baik pada penampang partikel terjadi pada *heating rate* yang lebih rendah (Komandur, Vinu and Mohanty, 2022). Fenomena yang sama terjadi pada peneliti yang lain (Wang *et al.*, 2019; Komandur, Vinu and Mohanty, 2022; Rambhatla *et al.*, 2024). Lebih jauh, meningkatnya *heating rate* dari 5 – 20 °C/men menyebabkan kecepatan penurunan massa biomassa menjadi semakin besar. Hal ini dapat dilihat dari Gambar 2(b) dimana peak DTG semakin tinggi dengan semakin meningkatnya *heating rate*. prosentase penurunan massa biomassa pada zona pirolisis (Stage 2). Kinetika yang kompleks dari reaksi penguraian biomassa memungkinkan pembentukan penghalang pada *heating rate* yang lebih rendah. Akan tetapi, hambatan dapat diatasi dengan peningkatan massa dan transmisi panas antar partikel pada *heating rate* yang lebih tinggi, yang pada akhirnya dapat meningkatkan konversi (Samuelsson, Babler and Moriana, 2015). Hal ini kemudian dapat dilihat pada Gambar 3(a) bahwa prosentase penurunan massa semakin besar dengan meningkatnya *heating rate*.

3.3 Kinetika Pirolisis

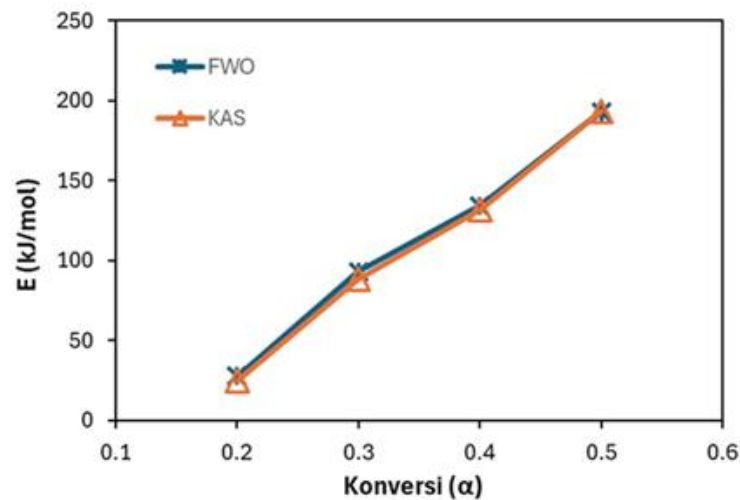
Parameter kinetika seperti energi aktivasi diperoleh dari kondisi non-isothermal TGA dengan model bebas. Energi aktivasi merupakan kebutuhan energi minimum dalam memulai sebuah reaksi sehingga jika nilai energi aktivasi tinggi menandakan bahwa laju reaksi berjalan lebih lambat dan sulitnya reaksi dimulai. Metode yang digunakan untuk menentukan energi aktivasi pada penelitian ini adalah metode FWO dan KAS. Persamaan yang digunakan dalam menghitung energi aktivasi pada metode FWO ditunjukkan pada Persamaan (4). Sementara itu metode KAS menggunakan Persamaan (5). Tabel 3

menyajikan hasil penentuan energi aktivasi (E) dan faktor frekuensi (A) menggunakan 2 metode di atas. Dari hasil yang diperoleh, untuk konversi lebih besar dari 0,5, model yang digunakan tidak fit dengan data sehingga memiliki korelasi yang buruk (nilai $R^2 < 0,95$). Hal ini menunjukkan untuk konversi lebih dari 0,5 tidak sesuai menggunakan kedua model FWO dan KAS. Sifat heterogen dari biomassa dan reaksi sekunder, yang menghasilkan banyak abu dan arang, dapat menjadi penyebab ketidakcocokan model linier. Setiap nilai konversi dari kedua metode yang memiliki koefisien determinasi yang lebih besar dari 0,95 ($R^2 > 0,95$) menunjukkan bahwa data TGA memenuhi persyaratan model (Komandur, Vinu and Mohanty, 2022).

Tabel 3. Analisis parameter kinetika reaksi pirolisis sampel PMR menggunakan metode FWO dan KAS

(α)	Metode FWO			Metode KAS		
	E (kJ/mol)	R^2	Faktor Frekuensi (1/men)	E (kJ/mol)	R^2	Faktor Frekuensi (1/men)
0,2	27,84	0,93	7,91E+03	24,53	0,89	1,05E-02
0,3	93,01	0,97	1,18E+10	88,50	0,97	5,05E+03
0,4	134,33	0,97	3,31E+13	131,53	0,97	1,29E+07
0,5	193,07	0,99	2,05E+18	192,93	0,99	7,41E+11

Model FWO dan KAS pada Tabel 3 menunjukkan hasil yang bervariasi pada setiap konversi. Hal ini dimungkinkan adanya reaksi multi-step pada proses pirolisis (Damartzis *et al.*, 2011). Rentang nilai energi aktivasi untuk model FWO dan KAS masing-masing adalah 27,840 – 411,266 kJ/mol dan 24,530 – 422,068 kJ/mol. Pada tabel tampak bahwa semakin besar konversi maka E semakin naik. Nilai E terendah pada konversi 0,1 disebabkan adanya sedikit pelepasan molekul volatile pada temperatur rendah (< 250 °C). Dengan meningkatnya temperatur, senyawa volatile ringan sampai berat mulai lepas dimana di sini memerlukan termal lebih banyak (biasanya disuplai dari energi eksternal) yang kemudian menyebabkan peningkatan energi aktivasi. Hal ini memperlihatkan bahwa proses pirolisis merupakan reaksi endotermis (Singh *et al.*, 2020). Gambar 4 memperlihatkan perubahan energi aktivasi sebagai fungsi nilai konversi berdasarkan model FWO dan KAS. Dari gambar terlihat semakin meningkat konversi biomassa maka energi aktivasi cenderung semakin meningkat. Nilai energi aktivasi yang diperoleh dari model FWO dan KAS hampir sama.



Gambar 4. Nilai energi aktivasi pada setiap konversi dengan model FWO dan KAS.

4. Kesimpulan

Penelitian ini bertujuan untuk melihat kelakuan termal dari sampel cangkang kelapa sawit (CKS) dengan katalisator *red mud*. Pengaruh *heating rate* terhadap pirolisis sampel dan parameter kinetika dari pirolisis sample diamati dengan menggunakan data termogravimetri. Hasil menunjukkan bahwa kandungan biomassa berupa volatile matter (VM) dan fixed carbon (FC) berpengaruh terhadap besarnya penurunan massa biomassa pada uji termogravimetri. Penurunan yang cukup besar pada Stage 2 kurva TGA (pada rentang suhu 150 - 550 °C) menunjukkan banyak VM yang lepas pada Stage 2. Sampel PO mengalami penurunan massa lebih besar dibandingkan PMR dikarenakan adanya campuran katalis pada sampel PMR yang massanya relatif stabil. Sedangkan massa yang tersisa pada temperatur akhir pemanasan (900 °C) adalah biochar yang terbentuk. Model FWO dan KAS yang digunakan dalam menentukan nilai energi aktivasi hanya fit/sesuai untuk konversi sampai 0,5. Nilai energi aktivasi menunjukkan semakin meningkat dengan naiknya konversi. Nilai energi aktivasi dari kedua model adalah hampir sama.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Islam Indonesia yang telah memberikan dukungan finansial melalui Hibah Penelitian Dosen dan Mahasiswa Program Sarjana tahun anggaran 2024.

Daftar Pustaka

- Ali, I., Naqvi, S.R. and Bahadar, A., 2018. Kinetic analysis of *Botryococcus braunii* pyrolysis using model-free and model fitting methods. *Fuel*, 214, pp.369–380. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.046>.
- Bongomin, O., Nzila, C., Igadwa Mwasiagi, J. and Maube, O., 2024. Comprehensive thermal properties, kinetic, and thermodynamic analyses of biomass wastes pyrolysis via TGA and Coats-Redfern methodologies. *Energy Conversion and Management: X*, [online] 24. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100723>.
- Bridgwater, A. V, 2003. *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. *Chemical Engineering Journal*, .

- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R. and Bridgwater, A. V., 2017. *Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>.
- Chang, G., Shi, P., Guo, Y., Wang, L., Wang, C. and Guo, Q., 2020. Enhanced pyrolysis of palm kernel shell wastes to bio-based chemicals and syngas using red mud as an additive. *Journal of Cleaner Production*, [online] 272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122847>.
- Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S. and Zabaniotou, A., 2011. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, [online] 102(10), pp.6230–6238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.060>.
- Dong, J., Chi, Y., Tang, Y., Ni, M., Nzihou, A., Weiss-Hortala, E., Huang, Q. and Effect, al, 2016. Operating Param-eters and Moisture Content on Municipal Solid Waste Pyrolysis and Gasification. *Energy & Fuels*, [online] 30(5), pp.3994–4001. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00042i>.
- Kan, T., Strezov, V. and Evans, T.J., 2016. *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.
- Karimi, E., Teixeira, I.F., Gomez, A., de Resende, E., Gissane, C., Leitch, J., Jollet, V., Aigner, I., Berruti, F., Briens, C., Fransham, P., Hoff, B., Schrier, N., Lago, R.M., Kycia, S.W., Heck, R. and Schlaf, M., 2014. Synergistic co-processing of an acidic hardwood derived pyrolysis bio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificial upgrading catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, [online] 145, pp.187–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.007>.
- Komandur, J., Vinu, R. and Mohanty, K., 2022. Pyrolysis kinetics and pyrolysate composition analysis of Mesua ferrea L: A non-edible oilseed towards the production of sustainable renewable fuel. *Bioresource Technology*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126987>.
- Mabuda, A.I., Mamphweli, N.S. and Meyer, E.L., 2016. *Model free kinetic analysis of biomass/sorbent blends for gasification purposes. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.038>.
- Mehmood, M.A., Ye, G., Luo, H., Liu, C., Malik, S., Afzal, I., Xu, J. and Ahmad, M.S., 2017. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. *Bioresource Technology*, [online] 228, pp.18–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.096>.
- Rambhatla, N., Panicker, T.F., Mishra, R.K., Manjeshwar, S.K. and Sharma, A., 2024. Biomass pyrolysis for biochar production: Study of kinetics parameters and effect of temperature on biochar yield and its physicochemical properties. *Results in Engineering*, [online] p.103679. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103679>.
- Samuelsson, L.N., Babler, M.U. and Moriana, R., 2015. A single model-free rate expression describing both non-isothermal and isothermal pyrolysis of Norway Spruce. *Fuel*, 161, pp.59–67. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.019>.
- Singh, R.K., Pandey, D., Patil, T. and Sawarkar, A.N., 2020. Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. *Bioresource Technology*, 310. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123464>.

- Suandi, A., Supardi, I. and Puspawan, A., 2016. Analisa Pengolahan Kelapa Sawit dengan Kapasitas Olah 30 ton/jam Di PT. BIO Nusantara Teknologi. *Teknosia*, II(17), pp.12–19.
- Wang, B., Xu, F., Zong, P., Zhang, J., Tian, Y. and Qiao, Y., 2019. Effects of heating rate on fast pyrolysis behavior and product distribution of Jerusalem artichoke stalk by using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Renewable Energy*, 132, pp.486–496. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.021>.
- Wang, L., Si, B., Han, X., Yi, W., Li, Z. and Zhang, A., 2022. Study on the effect of red mud and its component oxides on the composition of bio-oil derived from corn stover catalytic pyrolysis. *Industrial Crops and Products*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114973>.
- Wang, Y., Zhang, T. an, Lyu, G., Guo, F., Zhang, W. and Zhang, Y., 2018. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue. *Journal of Cleaner Production*, [online] 188, pp.456–465. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.009>.
- Weber, J., Thompson, A., Wilmoth, J., Batra, V.S., Janulaitis, N. and Kastner, J.R., 2019. Effect of metal oxide redox state in red mud catalysts on ketonization of fast pyrolysis oil derived oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental*, [online] 241, pp.430–441. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.061>.
- Widya Wijayanti, 2019. IDENTIFIKASI EFEK HEATING RATE TERHADAP LAJU KINETIKA REAKSI PIROLISIS KAYU MAHONI DENGAN THERMAL ANALYSIS DAN TERMOGRAVIMETRY. *Rakayasa Mesin*, 9, pp.65–76.
- Yang, Y., Xiao, P., Wen, M., Liu, T., Yang, J., Dai, S., Zhao, Y., Huang, Q., Liu, Z. and Li, B., 2024. A review on the modified red mud for biomass catalytic pyrolysis: Preparation, mechanisms and perspectives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106430>.
- Yao, X., Hu, Y., Ge, J., Ma, X., Mao, J., Sun, L., Xu, K. and Xu, K., 2020. A comprehensive study on influence of operating parameters on agglomeration of ashes during biomass gasification in a laboratory-scale gasification system. *Fuel*, 276. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118083>.
- Yu, J., Li, Y., Lv, Y., Han, Y. and Gao, P., 2022. Recovery of iron from high-iron red mud using suspension magnetization roasting and magnetic separation. *Minerals Engineering*, 178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107394>.
- Zhang, J., Choi, Y.S. and Shanks, B.H., 2015. Tailoring the Composition of Bio-oil by Vapor-Phase Removal of Organic Acids. *ChemSusChem*, 8(24), pp.4256–4265. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500884>.
- Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Chen, S., Li, Q. and Zhang, Y., 2015. A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *RSC Advances*, 5(34), pp.26509–26516. <https://doi.org/10.1039/c5ra02715b>.