

INTISARI

Perkembangan zaman dan diversifikasi industri mendorong pemakaian bahan bakar dalam jumlah yang besar dan terus meningkat. Permasalahan mengenai cadangan energi fosil yang kian menipis dan permasalahan lingkungan melatarbelakangi pemerintah untuk meningkatkan target penggunaan energi bersih dan terbarukan. *Biofuel* merupakan salah satu jenis EBT yang sangat potensial untuk diproduksi dalam skala masal.

Salah satu jenis *biofuel* adalah *bio-oil*, yaitu minyak mentah berbasis biomassa yang diproduksi salah satunya dengan proses pirolisis. *Microwave-assisted pyrolysis* (MAP) menjadi opsi yang menjanjikan disamping *fast pyrolysis* untuk dikembangkan di skala masal karena reaksi dapat dipercepat tanpa menaikkan suhu operasi secara drastis dengan bantuan gelombang *microwave*. *Sargassum* sp. merupakan bahan baku *bio-oil* yang sangat potensial karena ketersediaanya di perairan laut yang melimpah, khususnya di Pantai Selatan Pulau Jawa. Selain itu, nilai ekonominya lebih rendah dibanding beberapa jenis makroalga lain.

Penelitian ini bertujuan untuk mencari kondisi optimum proses MAP dengan variabel ukuran partikel *Sargassum* sp. (10-40, 40-70, 70-100, dan >100 mesh), suhu akhir pirolisis (300, 350, 400, dan 450 °C), dan rasio *coconut activated carbon* (CAC)/biomassa (1:2, 1:1, dan 3:2). Kondisi optimum proses MAP diperoleh pada ukuran partikel *Sargassum* sp. 40-70 mesh dengan suhu akhir MAP 450 °C. Semakin tinggi rasio CAC/biomassa, semakin tinggi *yield volatiles* dan *bio-oil*. Namun, semakin tinggi rasio CAC/biomassa, semakin rendah *yield gas*.

Penelitian ini juga bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi MAP pada berbagai ukuran partikel menggunakan 4 model, yaitu Thurner dan Mann (1981) untuk Model 1, di Blasi dkk. (1996) untuk Model 2, Farag dkk. (2014) untuk Model 3, dan modifikasi di Blasi dkk. (1996) dengan basis *remaining solid* untuk Model 4. Pengujian sensitivitas juga dilakukan untuk menguji kepastian nilai parameter-parameter laju reaksi yang didapat.

Hasil *fitting* parameter-parameter kinetika menunjukkan untuk ukuran 10-40 mesh, Model 1 memiliki ralat terendah dengan nilai A_1 , A_2 , dan A_3 adalah $3,7634 \cdot 10^{-2}$; $4,5117 \cdot 10^{-2}$; dan $7,7712 \cdot 10^{-2} \text{ men}^{-1}$ serta nilai E_{a1} , E_{a2} , dan E_{a3} adalah $1,7153 \cdot 10^3$; $2,0383 \cdot 10^3$; dan $3,2418 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. Untuk ukuran 40-70 mesh, Model 1 memiliki ralat terendah dengan nilai A_1 , A_2 , dan A_3 adalah $1,0817 \cdot 10^{-1}$; $1,5113 \cdot 10^{-1}$; dan $2,9271 \cdot 10^{-1} \text{ men}^{-1}$ serta E_{a1} , E_{a2} , dan E_{a3} adalah $1,7573 \cdot 10^3$; $1,5881 \cdot 10^3$; dan $3,7423 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$.



Untuk ukuran 70-100 mesh, Model 2 memiliki ralat terendah dengan nilai A_1 , A_2 , A_3 , dan A_4 adalah $6,3926 \cdot 10^{-2}$; $8,4268 \cdot 10^{-2}$; $1,7645 \cdot 10^{-1}$; dan $7,1085 \cdot 10^{-3} \text{ men}^{-1}$ serta E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} , dan E_{a4} adalah $2,0918 \cdot 10^3$; $1,8814 \cdot 10^3$; $4,3799 \cdot 10^3$; dan $1,9452 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. Untuk ukuran >100 mesh, Model 2 memiliki ralat terendah, namun Model 2 kurang merepresentasikan *yield bio-oil* karena grafik mengalami penurunan setelah menit ke-10. Pada Model 2, nilai A_1 , A_2 , A_3 , dan A_4 adalah $7,7455 \cdot 10^{-2}$; $8,7076 \cdot 10^{-2}$; $2,7249 \cdot 10^{-1}$; dan $3,4029 \cdot 10^{-2} \text{ men}^{-1}$ serta E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} , dan E_{a4} adalah $2,08 \cdot 10^3$; $1,5296 \cdot 10^3$; $5,4258 \cdot 10^3$; dan $2,1578 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. Dari keempat ukuran partikel, ukuran 40-70 mesh memiliki nilai konstanta laju reaksi tertinggi, sedangkan ukuran 10-40 mesh terendah. Reaksi *secondary cracking* merupakan reaksi minor. Dari hasil sensitivitas, parameter faktor frekuensi dan energi aktivasi yang diperoleh dari keempat model kinetika nilainya bisa dipastikan dapat digunakan karena sensitif terhadap *yield*.

Bio-oil kemudian dikarakterisasi secara fisis dan kimiawinya. Karakterisasi fisis meliputi densitas dan nilai kalor, sedangkan karakterisasi kimiawi meliputi pH dan pengujian senyawa-senyawa organik dalam *bio-oil* dengan GC-MS. *Bio-oil* memiliki densitas berkisar 0,9557-0,9968 g/mL. Tren menunjukkan penurunan densitas seiring dengan peningkatan suhu. *Bio-oil* memiliki nilai kalor yang sangat rendah, yaitu 227,525 cal/g, yang menandakan perlunya proses *upgrading* lebih lanjut. *Bio-oil* memiliki pH 8 yang menandakan terdapatnya senyawa-senyawa nitril dalam jumlah yang cukup signifikan. Hal ini dibuktikan dari hasil GC-MS yang mengandung gugus-gugus senyawa nitrogen organik seperti amina, imina, amida, nitro, indol, dan nitrosoamina. Berdasarkan analisis GC-MS, *bio-oil* mengandung 4 gugus utama, yaitu asam karboksilat, aromatik, alifatik rantai panjang, dan alifatik siklik dengan kandungan terbesarnya adalah asam karboksilat, yaitu asam format, asam asetat, dan asam propanoat.

ABSTRACT

The evolving dynamics of our era and the diversification of industries have precipitated a substantial and escalating demand for fuel. Concerns about the depletion of fossil energy reserves and environmental issues have driven the government to increase its targets for the use of clean and renewable energy sources. Among these renewable energy sources, biofuels stand out as a category with considerable potential for large-scale production.

*Bio-oil, an exemplar of biofuels, represents a crude oil derivative originating from biomass and manufactured, in part, through pyrolysis processes. Microwave-assisted pyrolysis (MAP) emerges as a propitious alternative to fast pyrolysis for large-scale deployment, facilitated by its ability to expedite reactions without necessitating a drastic escalation of operating temperatures, owing to the assistance of microwave radiation. *Sargassum* sp. surfaces as a particularly promising feedstock for bio-oil production, given its abundant presence in marine environments, notably along the Southern Coastline Java Island. Moreover, its economic viability surpasses that of several other macroalgal varieties.*

*The primary objective of this research is to find the optimal operating parameters for the MAP process, characterized by variables including the particle size of *Sargassum* sp. (ranging from 10-40 mesh to >100 mesh), the ultimate pyrolysis temperature (varying from 300 to 450 °C), and the ratio of coconut activated carbon (CAC) to biomass (at proportions of 1:2, 1:1, and 3:2). The optimal MAP process conditions are achieved with *Sargassum* sp. particle size of 40-70 mesh and a final MAP temperature of 450 °C. Increasing the CAC/biomass ratio leads to higher yields of volatiles and bio-oil, but a decrease in gas yield.*

This study also aims to investigate the reaction kinetics of MAP for various particle sizes using four models: Thurner and Mann (1981) for the first model, Di Blasi et al. (1996) for the second model, Farag et al. (2014) for the third model, and a modification of Di Blasi et al. (1996) with a basis in remaining solid for the fourth model. Sensitivity testing is conducted to assess the certainty of the obtained reaction rate parameters.

For the 10-40 mesh size, the first model exhibits the lowest error with values of A_1 , A_2 , and A_3 being 3.7634×10^{-2} ; 4.5117×10^{-2} ; and $7.7712 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, and E_{a1} , E_{a2} , and E_{a3} being 1.7153×10^3 ; 2.0383×10^3 ; and $3.2418 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. For the 40-70 mesh size, the first model also has the lowest error with values of A_1 , A_2 , and A_3 being 1.0817×10^{-1} ;



1.5113×10^{-1} ; and $2.9271 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, and E_{a1} , E_{a2} , and E_{a3} being 1.7573×10^3 ; 1.5881×10^3 ; and $3.7423 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. For the 70-100 mesh size, the second model has the lowest error with values of A_1 , A_2 , A_3 , and A_4 being 6.3926×10^{-2} ; 8.4268×10^{-2} ; 1.7645×10^{-1} , and $7.1085 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, and E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} , and E_{a4} being 2.0918×10^3 ; 1.8814×10^3 ; 4.3799×10^3 ; and $1.9452 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. For the >100 mesh size, the second model has the lowest error, but it inadequately represents bio-oil yield as the graph decreases after 10 minute. In the second model, values of A_1 , A_2 , A_3 , and A_4 are 7.7455×10^{-2} ; 8.7076×10^{-2} ; 2.7249×10^{-1} ; and $3.4029 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, and E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} , and E_{a4} are 2.08×10^3 ; 1.5296×10^3 ; 5.4258×10^3 ; and $2.1578 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. Among the four particle sizes, the 40-70 mesh size has the highest reaction rate constants, while the 10-40 mesh size has the lowest. Secondary cracking reactions are identified as minor reactions. From the sensitivity analysis results, it can be affirmed that the obtained values of collision coefficient and activation energy parameters from all four kinetic models are reliable, as they demonstrate sensitivity to the yield.

Subsequently, the bio-oil is characterized physically and chemically. Physical characterization includes density and calorific value, while chemical characterization involves pH measurement and the testing of organic compounds in bio-oil using GC-MS. Bio-oil exhibits a density range of 0.9557-0.9968 g/mL, showing a decreasing trend with increasing temperature. The calorific value of bio-oil is notably low at 227,525 cal/g, indicating the need for further upgrading processes. Bio-oil has a pH of 8, indicating the presence of significant amounts of nitrile compounds, as confirmed by GC-MS results showing organic nitrogen compounds such as amines, imines, amides, nitro compounds, indole, and nitrosamines. Based on GC-MS analysis, bio-oil contains four major groups, namely carboxylic acids, aromatics, long-chain aliphatic, and cyclic aliphatic, with carboxylic acids such as formic acid, acetic acid, and propanoic acid being the predominant constituents.