



TESIS - TK185401

**PROSES PEMBUATAN BIOFUEL DARI *MICROALGAE*
MENGUNAKAN TEKNOLOGI *MICROWAVE-
ASSISTED PYROLYSIS***

**VIQHI ASWIE
02211750010016**

**DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA**

**Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2020**



TESIS - TK185401

**PROSES PEMBUATAN BIOFUEL DARI
MICROALGAE MENGGUNAKAN TEKNOLOGI
MICROWAVE-ASSISTED PYROLYSIS**

**VIQHI ASWIE
02211750010016**

**DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA**

**Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2020**



TESIS - TK 185401

**PROSES PEMBUATAN BIOFUEL DARI *MICROALGAE*
MENGUNAKAN TEKNOLOGI *MICROWAVE-
ASSISTED PYROLYSIS* (MAP)**

VIQHI ASWIE
02211750010016

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (M.T)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

VIQHI ASWIE

NRP: 02211750010016

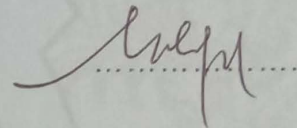
Tanggal ujian : 8 Januari 2020

Periode wisuda : Maret 2020

Disetujui oleh:

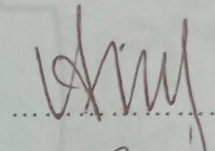
Pembimbing:

Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA
NIP. 19610802 198601 1 001

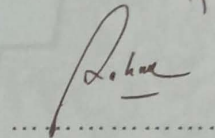


Penguji:

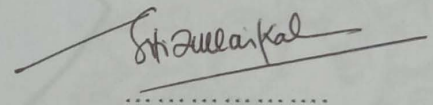
Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T
NIP. 19760918 200312 2 002



Dr. Yeni Rachmawati, S.T., M.T
NIP. 19761020 200501 2 001



Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D
NIP. 19780716 200812 2 002



Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem



Dr. Eng Widiyastuti, S.T., M.T

NIP. 19750306 200212 2 002

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin, segala puji bagi Allah SWT yang dengan rahmatnya telah memberikan penulis kekuatan dan kesabaran dalam menyelesaikan laporan tesis dengan judul : **PROSES PEMBUATAN BIOFUEL DARI MICROALGAE MENGGUNAKAN TEKNOLOGI MICROWAVE-ASSISTED PYROLYSIS (MAP)**.

Melalui kesempatan ini pula, penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuan dan pertolongannya atas terselesainya laporan tesis ini kepada :

1. Orang tua penulis, Hj. Wiwit Kurniasih yang dengan sabar dan nasihatnya sehingga memberikan semangat kepada penulis dalam menyelesaikan laporan ini.
2. Saudara/i kandung, Valliant aswie, Vanny aswie, Viqha aswie, Viqri aswie dan Valdi aswie yang memberikan dukungan moral maupun materiil.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA selaku pembimbing dan juga kepala laboratorium Proses Kimia, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya
4. Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T., M.Eng., selaku Sekretaris II, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya
5. Rekan-rekan pascasarjana departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya
6. Bapak Nadiem Makarim dengan aplikasi Gojeknya memberikan penulis kemudahan dalam memesan makanan dan ataupun ojek online.
7. Bapak Leinord Kleinrock yang telah menemukan internet sehingga penulis dengan mudahnya mengakses jurnal-jurnal bereputasi internasional.
8. Bapak Bill Gates yang telah menyediakan software Microsoft sehingga memberikan kemudahan penulis dalam menyelesaikan laporan tesis hingga selesai.

9. Perancang aplikasi Design Expert 12 dan OriginLab 8.5 sehingga penulis dapat melakukan optimasi proses dan membuat grafik dengan sangat rapi dan baik.
10. Keluarga besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember serta semua pihak lain yang terlibat dalam penyusunan laporan tesis ini hingga selesai yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu.

Penulis merasa masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan laporan ini, oleh karena itu penulis mngharapkan saran dan kritik untuk kesempurnaan penelitian ini ke depannya. Terima kasih.

Surabaya, 22 Januari 2020

Penulis.

DAFTAR ISI

Halaman Sampul.....	i
Halaman Persetujuan	ii
Kata Pengantar.....	iii
Daftar Isi.....	v
Daftar Tabel.....	vii
Daftar Gambar	viii
Abstrak	x
BAB I. PENDAHULUAN	
I.1. Latar Belakang.....	1
I.2. Rumusan Masalah.....	4
I.3. Tujuan Penelitian	4
I.4. Manfaat Penelitian	5
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
II.1. Potensi Mikroalga sebagai Bahan Baku Biofuel.....	6
II.2. Mikroalga <i>Chlorella sp.</i>	7
II.3. Gelombang Mikro (Microwave)	8
II.4. Pirolisis	10
II.5. Kinetika Reaksi	18
II.6. Penelitian Terdahulu.....	20
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	
III.1. Garis Besar Penelitian	26
III.2. Bahan dan Peralatan Penelitian.....	26
III.3. Variabel Penelitian	27
III.4. Uraian Proses	27
III.5. Besaran yang Diukur	28
III.6. Analisa Karakteristik Produk.....	28
III.7. Kinetika Reaksi	30
III.8. Optimasi menggunakan <i>Response Surface Methodology</i> (RSM).....	31
III.9. Diagram Alir Penelitian.....	32
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
IV.1. <i>Microwave-assisted Pyrolysis</i>	33

IV.2. Pengaruh Katalis terhadap Yield Produk	34
IV.3. Pengaruh Daya <i>Microwave</i> terhadap Tield Produk	39
IV.4. Pengaruh Waktu terhadap Yield Produk.....	45
IV.5. Perbandingan <i>conventional</i> dan <i>microwave-assisted pyrolysis</i>	47
IV.6. Kinetika Reaksi.....	50
IV.7. Mekanisme <i>Microwave-assisted pyrolysis</i> dari Mikroalga <i>Chlorella sp.</i>	53
IV.8. Analisa Karakteristik Produk Biofuel	55
IV.9. Optimasi Biofuel dari <i>Chlorella sp.</i> Menggunakan <i>Response Surface Methodology</i> (RSM)	61
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	
V.1. Kesimpulan	67
V.2. Saran.....	68
DAFTAR PUSTAKA	
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

Tabel II.1. Komposisi Mikroalga <i>Chlorella sp.</i>	7
Tabel II.2. Proses Pirolisis dan Produk Sasaran	14
Tabel II.3. Syarat mutu karbon aktif	17
Tabel II.4. Penelitian Terdahulu terkait Pirolisis Menggunakan Mikroalga	21
Tabel III.1. Komposisi proksimat mikroalga <i>Chlorella sp.</i>	26
Tabel IV.1. Pengaruh Berbagai Daya terhadap Laju Pemanasan	41
Tabel IV.2. Kinetika <i>microwave-assisted pyrolysis</i> dari mikroalga <i>Chlorella sp.</i>	53
Tabel IV.3. Hasil Analisa GC-MS dari bio-oil <i>Chlorella sp.</i>	55
Tabel IV.4. Gugus Fungsi FTIR dari Bio-oil <i>Chlorella sp.</i>	59
Tabel IV.5. Sifat Fisikokimia Bio-oil dari Penelitian ini dan Beberapa Literatur	60
Tabel IV.6. Faktor dalam desain eksperimen	61
Tabel IV.7. Hasil dan desain eksperimen pada bio-oil <i>Chlorella sp.</i> menggunakan <i>microwave-assisted pyrolysis</i> (MAP) dengan <i>Face-centered central composite design</i> (FCCD)	62
Tabel IV.8. <i>Analysis of Variance</i> (ANOVA) untuk hasil respon dari quadratic model dalam mengidentifikasi faktor-faktor yang signifikan	63
Tabel IV.9. <i>Fit summary</i> beberapa model berdasarkan respon yield bio-oil	66

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1. Wilayah Spektrum Elektromagnetik	8
Gambar II.2. Komponen Medan Listrik (E) dan Magnet (H) dalam <i>Microwave</i>	9
Gambar II.3. Ilustrasi Pemanasan Konvensional dan <i>Microwave</i>	10
Gambar II.4. Produk dari Pirolisis	11
Gambar II.5. Representasi Kerja Katalis.....	15
Gambar II.6. Karbon aktif	16
Gambar III.1. Skema Diagram Rangkaian <i>Microwave-assisted Pyrolysis</i>	27
Gambar III.2. Diagram Alir Penelitian	29
Gambar IV.1. Hubungan Rasio Mikroalga : Katalis terhadap Yield Bio-oil (400 watt)	35
Gambar IV.2. Hubungan Rasio Mikroalga : Katalis terhadap Yield Bio-oil (600 watt)	37
Gambar IV.3. Hubungan Rasio Mikroalga : Katalis terhadap Yield Bio-oil (800 watt)	38
Gambar IV.4. Perbandingan Semua Produk (Bio-oil, char dan gas) terhadap Yield pada berbagai Rasio Mikroalga : Katalis (w/w) dengan daya 600 W	39
Gambar IV.5. Pengaruh Daya terhadap Kenaikan Suhu.....	40
Gambar IV.6. Perbandingan Semua Produk terhadap Yield pada Berbagai Daya <i>Microwave</i> Menggunakan Rasio 1:8	42
Gambar IV.7. Perbandingan Semua Produk terhadap Yield pada Berbagai Daya <i>Microwave</i> Menggunakan Rasio 1:6	43
Gambar IV.8. Perbandingan Semua Produk terhadap Yield pada Berbagai Daya <i>Microwave</i> Menggunakan Rasio 1:4	44
Gambar IV.9. Hubungan Waktu Pirolisis terhadap Yield Bio-oil pada Daya 400 watt.....	45
Gambar IV.10. (sisi kiri) Hubungan Waktu Pirolisis terhadap Yield Bio-oil pada Daya 600 Watt, (sisi kanan) Hubungan Waktu Pirolisis terhadap Yield Bio-oil pada Daya 800 watt.....	47
Gambar IV.11. Perbandingan Pemanasan Secara Konvensional dan <i>Microwave</i>	47
Gambar IV.12. Distribusi Produk <i>Conventional</i> dan <i>Microwave-assisted Pyrolysis</i>	49

Gambar IV.13. Pengaruh Waktu Pirolisis terhadap Kenaikan Suhu Pirolisis pada Proses <i>Microwave-assisted Pyrolysis</i>	50
Gambar IV.14. Grafik Prediksi Orde Reaksi (n) untuk Orde Reaksi 0	51
Gambar IV.15. Grafik Prediksi Orde Reaksi (n) untuk Orde Reaksi 1	52
Gambar IV.16. Grafik Prediksi Orde Reaksi (n) untuk Orde Reaksi 2	52
Gambar IV.17. Postulat Pathways <i>Microwave-assisted Pyrolysis</i> dari Mikroalga	53
Gambar IV.18. Persamaan reaksi esterifikasi	57
Gambar IV.19. Grafik FTIR dari <i>Bio-oil Chlorella sp.</i> Menggunakan <i>Microwave-assisted Pyrolysis</i>	59
Gambar IV.20. Plot kontur 2D dan 3D untuk yield bio-oil dari mikroalga <i>Chlorella sp.</i> menggunakan proses <i>microwave-assisted pyrolysis</i> dengan <i>face-centered central composite design</i> (FCCD)	66

**PROSES PEMBUATAN BIOFUEL DARI MICROALGAE
MENGUNAKAN TEKNOLOGI MICROWAVE-ASSISTED PYROLYSIS
(MAP)**

Nama Mahasiswa : Viqhi Aswie
NRP : 02211750010016
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

ABSTRAK

Microwave-assisted pyrolysis (MAP) dari mikroalga *Chlorella sp.* merupakan pengembangan dalam memproduksi biofuel yang saat ini banyak dikembangkan karena prosesnya yang efisien dan efektif serta bahan baku yang memiliki keuntungan baik dari segi kuantitas maupun kualitas jika dikonversi menjadi biofuel. Oleh karena itu, dilakukan penelitian tersebut dengan tujuan untuk mempelajari proses *microwave-assisted pyrolysis* dalam mengkonversi mikroalga menjadi biofuel, mengetahui pengaruh parameter-parameter dalam proses pirolisis seperti daya *microwave*, waktu pirolisis, dan rasio mikroalga:katalis (karbon aktif) terhadap produk, mengetahui kualitas dari produk biofuel yang dihasilkan serta mempelajari kinetika reaksinya. Secara umum penelitian ini diawali dengan menyiapkan bahan baku, preparasi alat yang dilanjutkan dengan melakukan proses pirolisis berbahan mikroalga *Chlorella sp* menggunakan teknologi *microwave* dan diakhiri dengan menganalisis produk. Hasil yang diperoleh mengindikasikan bahwa proses MAP memiliki potensi untuk dapat dikembangkan sebagai alternatif dalam memproduksi biofuel. Produk yang dihasilkan dalam penelitian ini terdiri dari 3 fase yaitu fase cair (bio-oil), residu padat (char) dan produk berupa gas. Selain itu, waktu pirolisis, daya *microwave* dan perbandingan mikroalga terhadap katalis karbon aktif dapat memberikan peningkatan yield dengan semakin meningkatnya kuantitas dari ketiga parameter tersebut dan kondisi optimum diperoleh pada saat waktu 20 menit, daya *microwave* 600 watt dan rasio 1:6 yaitu sebesar 20.57%. Hasil analisis MAP termasuk pirolisis lambat dengan laju pemanasan, β pada setiap masing-masing daya sebesar 9,8909 K/min (400watt); 25,9558 K/min (600watt) dan 32,8458 K/min (800watt) dengan mengevaluasi kondisi terbaik dari hasil penelitian diperoleh jenis orde reaksi termasuk orde kedua. Sebagai analisis terakhir, kualitas biofuel yang ditentukan dengan meninjau karakteristik fisikokimia dari produk bio-oil terkait densitas, viskositas, dan pH masing-masing sebesar 1,01 gr/mL; 10,97 cP; 9,30. Selain itu, bio-oil dengan senyawa-senyawa organik organik yang terkandung adalah senyawa alifatik, aromatis, fenol, FAME dan *polycyclic aromatic hydrocarbons* (PAHs).

Kata Kunci: Biofuel, *Chlorella sp.*, *Microalgae*, *Microwave*, **Pirolisis.**

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Permintaan energi yang semakin tinggi menjadi suatu masalah yang serius di berbagai negara di dunia, karena hal tersebut berdampak ke semua sektor seperti pembangunan, perkembangan ekonomi dan sosial dari negara tersebut. Lebih lanjut, *International Energy Agency (IEA)*, menyebutkan bahwa populasi dunia diperkirakan akan meningkat dari 7,4 milyar di tahun 2016 hingga 9,1 milyar di tahun 2040 sehingga energi global setidaknya harus tumbuh sebesar 30% dalam 25 tahun mendatang (Pourkarimi dkk. 2019). Pemenuhan kebutuhan energi saat inipun masih berfokus pada bahan bakar petroleum yang dihasilkan dari bahan baku yang tidak dapat diperbaharui dan pemanfaatannya berkontribusi secara signifikan terhadap emisi gas rumah kaca ke lingkungan yang diketahui menjadi alasan utama pemanasan global (Du dkk. 2011). Sehingga perlu menemukan suatu alternatif energi yang ramah lingkungan dan berkelanjutan dengan harga yang murah. Beberapa sumber energi alternatif tersebut berasal dari geothermal, daya matahari, angin, dan hydropower (Motasemi dkk. 2013) serta saat ini terdapat sekitar 14% dari total energi dunia yang disuplai oleh energi baru terbarukan (EBT) (Mushtaq, dkk, 2014). Namun beberapa alternative tersebut masih tidak bisa menggantikan dalam menyelesaikan krisis energi global karena bentuk yang diperolehnya (Morgan dkk. 2017). Sumber energi alternatif yang baru harus dalam bentuk cairan sehingga mampu menggantikan bahan bakar saat ini dan biomassa diyakini mampu menjadi biofuel yang murah, berkelanjutan dan ramah lingkungan.

Biomassa dapat dihasilkan dari berbagai sumber, antara lain kayu, tanaman, residu pertanian dan kehutanan dan komponen yang dapat terbiodegradasi dari limbah padat, yang mana adalah beberapa dari sumber energi baru terbarukan yang tersedia (Huang dkk. 2013). Biomassa juga telah berkembang mulai dari generasi pertama hingga ketiga. Generasi pertama telah menyebabkan beberapa masalah kontroversial seperti harga pangan, deforestasi, pemanasan global dan ancaman terhadap keanekaragaman hayati, karena berasal dari bahan baku tanaman pangan (Luque dkk. 2008). Sedangkan generasi kedua, terkait teknologinya, bahan bakar yang

menggunakan biomassa lignoselulosik ini masih belum operasional dan masa depan pengembangannya belum pasti. Sehingga algae hadir sebagai biomassa generasi ketiga. Algae adalah organisme akuatik dan dikategorikan sebagai makroalga (rumput laut), cyanobacteria (bakteri uniseluler) dan mikroalga (mikroorganisme fotosintesis prokariotik atau eukariotik) (Yang dkk. 2019). Penelitian ini berfokus pada pemanfaatan mikroalga.

Mikroalga sebagai alternatif biomassa dari biofuel memiliki banyak keuntungan dibandingkan dengan generasi-generasi sebelumnya, antara lain (1) Produksi biomassa yang sangat tinggi, 5-30 kali dari tanaman penghasil minyak lainnya dalam luasan yang sama, (2) Tidak adanya kompetisi dari sektor pangan dan pertanian tradisional, (3) dapat dikembangkan (dikultivasi) pada air limbah, dan (4) Lipid (oil) yang dihasilkan dapat mencapai 60% dari berat keringnya di beberapa spesies. *Chlorella sp.* (this work) salah satu mikroalga dengan kandungan bio-oil yield yang tinggi, hingga mencapai 28,6% (Du dkk. 2011)

Sehingga, di beberapa tahun terakhir, banyak metode yang telah dilakukan untuk mengkonversi mikroalga menjadi biofuel. Metode-metode ini bisa dibagi secara umum menjadi dua kategori, yakni teknik bio-chemical (fermentasi, Algal Lipid Upgrading (ALU)) dan teknik thermo-chemical (pembakaran, gasifikasi dan pirolisis)(Kuan dkk. 2013). Teknik pirolisis telah sering digunakan lebih dari 50 tahun dan memberikan hasil berkualitas tinggi serta harga yang lebih murah dibanding teknik lainnya (Yang et al. 2019). Gong, dkk. (2019) juga melaporkan bahwa proses pirolisis dapat secara efisien memulihkan sebagian besar energi yang tersedia dalam biomassa dan dalam meningkatkan kinerja proses tersebut, perlu menambahkan katalis selama pirolisis (Gong dkk., 2019). Oleh karena itu, penelitian *catalytic pyrolysis* telah banyak dilaporkan dan dikembangkan. Rifa, dkk (2019) telah mengkonversi mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses pirolisis konvensional dalam *fixed bed reactor* dengan bantuan katalis karbon Karbon Aktif (0%, 1%, 2%) pada suhu 550 pada berbagai waktu tinggal 1,2,3 dan 4 jam. Hasil terbaik diperoleh saat penggunaan katalis 1% pada saat 4 jam yaitu sebesar 50,38%. Selain itu, Demirbas (2006) juga mengkonversi *Chlorella* sebanyak 2 gr menggunakan pirolisis dalam *fixed bed reactor*

pada suhu 300-450°C selama waktu 30 menit dengan bantuan katalis Na_2CO_3 . Hasil yang dilaporkan berupa *Pretreatment* sampel *Chlorella* dengan Na_2CO_3 , menghasilkan bio-oil dengan keasaman yang lebih rendah. Kandungan asam yang lebih rendah dalam bio-oil, aromatik yang lebih tinggi, dikombinasikan dengan nilai pemanasan yang lebih tinggi menjanjikan untuk produksi bio-oil dari alga melalui pirolisis katalitik dengan kualitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan pirolisis non-katalitik. Namun pemanasan secara konvensional membutuhkan waktu yang lama dan energi yang besar, sehingga penelitian tidak berjalan secara efektif dan efisien yang dibuktikan dari beberapa-beberapa landasan penelitian diatas.

Teknologi *microwave* adalah salah satu metode yang paling menjanjikan karena dapat meningkatkan dan mempercepat reaksi kimia. Reaksi dapat diselesaikan lebih efisien dibandingkan dengan metode konvensional lainnya karena profil perpindahan panas yang efektif. Teknologi ini muncul sebagai salah satu teknologi terbaik dalam proses pirolisis; mengurangi waktu tinggal dan mempercepat reaksi kimia, yang mengarah pada penghematan energi (Motasemi and Afzal 2013). Hu, dkk. (2012) mengkonversi *Chlorella vulgaris* dengan proses pirolisis berbantuan gelombang mikro pada berbagai katalis, karbon aktif, CaO, SiC dan residu padat dari produk (bio-char). Yield biofuel tertinggi diperoleh sebesar 87,47% pada penggunaan katalis karbon aktif 5% (Hu, dkk, 2012). Selain itu, Du, dkk (2011) melaporkan bahwa koversi *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave pyrolysis* selama 20 menit dan daya 750 watt dengan bantuan N_2 sebagai *carrier gas* menghasilkan yield terbaik sebesar 28.6% .

Berdasarkan landasan penelitian-penelitian tersebut, pemilihan karbon aktif sebagai katalis cukup efektif dalam memaksimalkan produk, hal ini tentu sangat erat hubungannya dengan konstanta dielektrik dari bahan tersebut karena proses *microwave-assisted pyrolysis* memanaskan biomassa melalui pemanasan dielektrik (Antunes dkk., 2018). Selain itu, kehadiran nitrogen dalam penelitian Du, dkk (2011) dapat dieliminasi dengan menambahkan pompa vakum dalam meminimalisasi dan menghilangkan oksigen selama proses. Kehadiran nitrogen selama proses dapat menghasilkan gas yang beracun seperti NO_x dan HCN. Hal ini diperkuat dengan penelitian Wang, dkk. (2007) bahwa penggunaan Nitrogen yang didistribusikan selama

proses akan menghasilkan gas HCN yang beracun dan dalam penelitian ini menghasilkan 3% gas HCN (Wang and Brown 2007). Padahal, selain menimbang penelitian yang efektif dan efisien, penelitian juga harus berupaya dalam menerapkan konsep pembangunan berkelanjutan dengan memastikan pra-proses dan pasca penelitian tidak memberikan efek yang buruk bagi peneliti maupun lingkungan. Oleh karena itu, produksi biofuel dari mikroalga *Chlorella sp.* berbantuan katalis karbon aktif dengan teknik *microwave-assisted pyrolysis* tanpa kehadiran nitrogen dilakukan sehingga mampu memperoleh penelitian yang lebih ekonomis dengan produk yang lebih optimal. Penelitian ini juga tentunya diharapkan mampu menjadi rujukan dalam pengembangan teknik pirolisis dalam menghasilkan biofuel sehingga Indonesia mampu memproduksi biofuel secara mandiri dan berkelanjutan sesuai dengan prinsip ketercapaian Ketahanan Energi Nasional.

I.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana menghasilkan biofuel menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* berbahan baku mikroalga *Chlorella sp.* dengan bantuan katalis karbon aktif ?
2. Bagaimana pengaruh daya, waktu tinggal, dan konsentrasi katalis karbon aktif dalam mengkonversi mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* ?
3. Bagaimana kinetika reaksi dari biofuel mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* ?
4. Bagaimana karakteristik dari biofuel yang dihasilkan ?

I.3. Tujuan Penelitian

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Mempelajari proses dalam menghasilkan biofuel menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* berbahan baku mikroalga *Chlorella sp.* dengan bantuan katalis karbon aktif

2. Mengetahui pengaruh daya, waktu tinggal, dan konsentrasi katalis karbon aktif dalam mengkonversi mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis*
3. Mempelajari kinetika reaksi dari biofuel mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis*
4. Mengetahui karakteristik dari biofuel yang dihasilkan.

I.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini akan mampu menjadi landasan kepada peneliti-peneliti selanjutnya dalam mengembangkan mikroalga *Chlorella sp.* menjadi biofuel dengan teknik pirolisis sehingga memberikan alternatif kepada industri nasional untuk dapat mengembangkan potensi alam bahari dalam merancang dan mengembangkan biofuel dari mikroalga dalam skala yang lebih besar dan mendukung program pemerintah dalam pemanfaatan bahan bakar nabati yang tercantum pada Peraturan menteri ESDM No. 25 tahun 2013 sebagai upaya ketahanan energi nasional.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Potensi mikroalga sebagai bahan baku biofuel

Dalam upaya mengurangi kerentanan di sektor energi, berbagai biofuel telah diusulkan untuk menggantikan bahan bakar fosil. Misalnya, bioetanol dan biodiesel dari biomassa terestrial (mis., biomassa lignoselulosa) telah menarik perhatian yang cukup besar, dan disebut biofuel generasi pertama dan kedua (Naik dkk., 2010). Di sisi lain, terbatasnya ketersediaan lahan dan tanaman darat serta penggunaan lahan yang terkait dengan penanaman bahan baku ini membuat biofuel yang dihasilkan dari biomassa generasi pertama dan kedua tidak berkelanjutan (Goh dkk, 2010). Oleh karena itu, beralih dari biomassa terestrial, biomassa akuatik, seperti mikroalga, telah menarik minat yang cukup besar sebagai bahan baku biofuel (mis., bahan bakar nabati generasi ke-3).

Mikroalga (juga dikenal sebagai mikrofit) adalah organisme mikroskopis uniseluler yang umumnya ditemukan di lingkungan laut dan perairan (Scott dkk., 2010), ada secara individu atau dalam kelompok/rantai. Ukurannya berbeda menurut spesies, berkisar antara 30 hingga 400 μm . Lebih jauh, mikroalga berbeda dari tanaman tingkat tinggi dengan tidak memiliki daun, batang, dan akar. Mikroalga dapat menjadi bahan baku biofuel karbon-netral yang menjanjikan karena kemampuannya melakukan fotosintesis dengan mengonsumsi karbon dioksida dan memproduksi hampir setengah dari oksigen di atmosfer (Suganya dkk., 2016). Mikroalga memiliki keanekaragaman hayati yang jauh lebih banyak daripada tanaman darat lainnya (diperkirakan jumlah spesies, sekitar 20.000 hingga 800.000). Selain itu, mikroalga adalah bahan baku yang ramah lingkungan dan ekonomis untuk biofuel. Biofuel mikroalga dapat memenuhi permintaan global untuk bahan bakar transportasi. Mikroalga memiliki sejumlah keunggulan sebagai bahan baku energi (Lee, dkk, 2019).

Pertama, sebagian besar mikroalga adalah sumber daya yang tidak bisa dimakan dengan struktur seluler yang relatif sederhana. Kedua, mikroalga tumbuh cepat, mengarah ke tingkat produksi yang cepat. Selain itu, mereka dapat ditanam di air asin dan air limbah, dan mengonsumsi CO_2 di atmosfer sebagai sumber karbon

untuk pertumbuhan mereka. Selain itu, biofuel yang berasal dari mikroalga bermanfaat bagi lingkungan dalam hal pengendalian polusi udara (APC) karena tidak adanya sulfur (Schenk dkk., 2008).

II.2. Mikroalga *Chlorella sp.*

Mikroalga merupakan makhluk hidup yang dapat berfotosintesis. Mereka dapat tumbuh dimana saja yang menyediakan cahaya matahari dan beberapa sumber makanan sederhana lainnya, salah satu mikroalga yang cukup banyak digunakan adalah *Chlorella sp.* *Chlorella sp.* merupakan salah satu kelompok alga hijau yang paling banyak jumlahnya diantara alga hijau lainnya, 90% *Chlorella sp.* hidup di air tawar dan 10% *Chlorella sp.* hidup di air laut (Sopiah, dkk, 2012) yang memiliki ciri-ciri bersel tunggal, hidup di lingkungan perairan, tumbuh dan berkembang dengan memanfaatkan sinar matahari sebagai sumber energi dan karbon dioksida sebagai sumber karbon. *Chlorella sp.* merupakan kelompok organisme protista autotrof, yakni protista yang mampu membuat makanannya sendiri, karena mempunyai pigmen klorofil (Chisti 2007). Komposisi dari *Chlorella sp.* sesuai pada tabel 2.1. yang berdasarkan analisa ultimat, kandungan karbon dari spesies ini sangat tinggi, berkisar antara 40-50% dari berat keringnya.

Tabel II.1. Komposisi Mikroalga *Chlorella sp.*

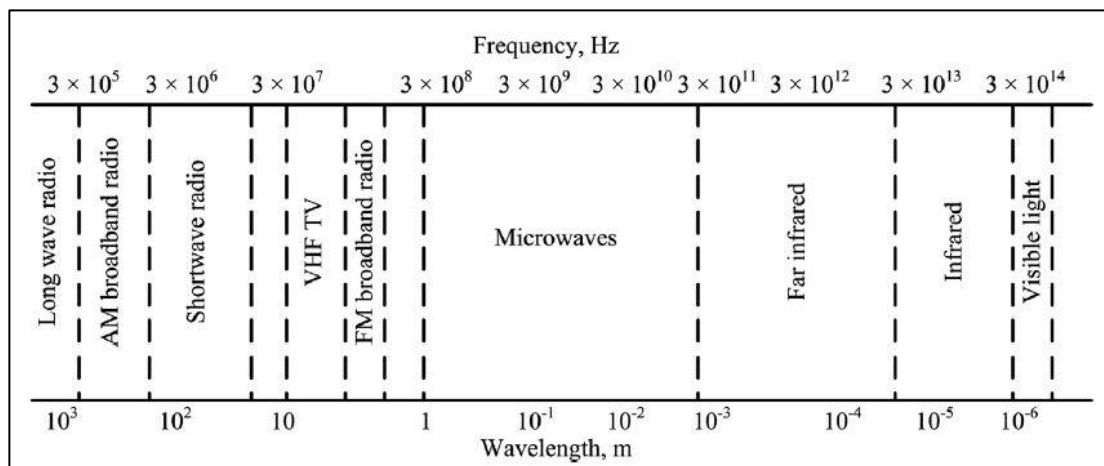
Satuan	Nilai (%w)
Analisa Ultimat (Du dkk., 2011; Borges dkk., 2014)	
C	44,9-50,2
H	6,42-7,25
N	6,4-10,9
S	1,57
O	24,6-40,67
Analisa Proksimat (Analisis peneliti)	
Energi(kcal/Kg)	1398,982
Serat kasar	0,141
<i>Fixed carbon</i>	2,743

Abu	53.078
Analisa Komponen (Analisis peneliti)	
Protein	12,129
Polisakarida	9,42-15,5
Lipid	12,129

II.3. Gelombang Mikro (Microwave)

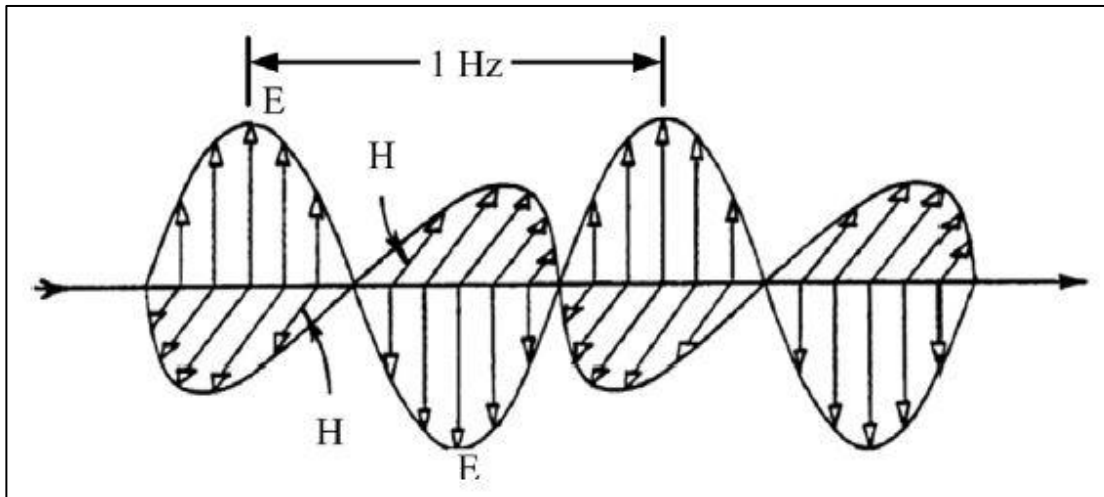
Von Hippel memformulasikan pemahaman dasar dari interaksi makroskopik gelombang mikro terhadap suatu materi untuk pertama kalinya (Von Hippel, 1995). Penerapan dari teknologi *microwave* dalam perlakuan termal terhadap biomassa telah meningkat dari pertengahan tahun Sembilan puluhan. Teknik ini tidak hanya mampu mengurangi konsumsi energy dan waktu pemrosesan, tetapi juga memungkinkan penggunaan suatu zat kimia yang baru (Fenomena pemanasan internal yang unik yang terkait dengan energy gelombang mikro). Hal ini juga bisa meningkatkan produksi secara keseluruhan (Menendez, dkk., 2010, Gabriel dkk., 1998)

Iradiasi *microwave* adalah iradiasi elektromagnetik di rentang panjang gelombang dari 0,01 m sampai 1 m dan frekuensi yang sesuai berada pada rentang 0,3 – 300 GHz. Secara umum, wilayah spectrum elektromagnetik dari *microwave* ditunjukkan pada **gambar II.1.** seperti ditunjukkan pada gambar tersebut, wilayah spectrum gelombang mikro terletak di antara infra merah dan frekuensi radio.



Gambar II.1. Wilayah Spektrum elektromagnetik ((Motasemi dkk., 2013)

Gelombang mikro biasanya didefinisikan sebagai gelombang elektromagnetik yang terdiri dari komponen yang saling tegak lurus, yaitu listrik dan medan magnet,, seperti yang ditunjukkan pada **gambar II.2**. Menurut interaksi dari iradiasi *microwave* komponen listrik dari medan *microwave*) terhadap bahan-bahan, ada tiga cara dimana suatu materi bisa dikategorikan sebagai (1) isolator atau bahan transparan-*microwave* dimana gelombang mikro melewati tanpa kehilangan apapun (misalnya kuarsa, Teflon, dll), (2) konduktor dimana gelombang mikro tidak dapat menembus dan terrefleksikan (misalnya logam) dan (3) *Absorber*, dimana gelombang mikro dapat diserap oleh material (misalnya air, minyak, dll). Microwave dielektrik dikenal sebagai bahan yang menyerap iradiasi gelombang mikro, sehingga pemanasan *microwave* juga disebut dengan pemanasan dielektrik.

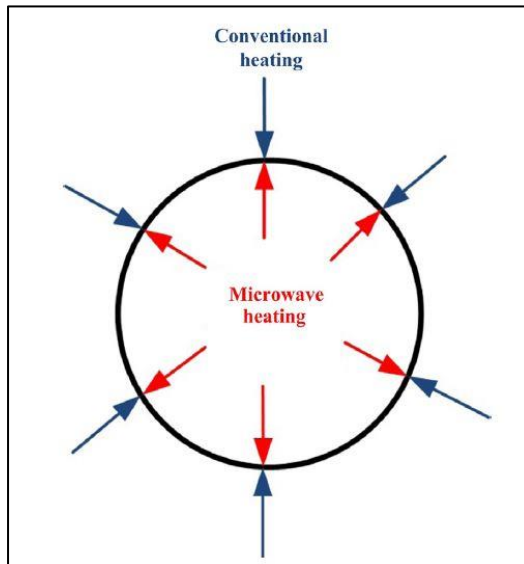


Gambar II.2. Komponen Medan Listrik [E] dan Magnet [H] dalam *microwave*

II.3.1. Perbandingan Pemanasan Konvensional terhadap Gelombang Mikro

Pemanasan termal konvensional dikenal sebagai system pemanasan tradisional (dengan pemanasan eksternal yang bersumber dari antara lain *oil bath* atau *heating mantle*) dimana panas ditransfer dari permukaan ke arah pusat suatu bahan dengan konduksi, konveksi dan radiasi. System pemanasan ini relative lambat, tidak efisien karena membutuhkan waktu yang lama dan tergantung pada konduktivitas termal material dan konveksi arus. Sebaliknya, pemanasan dielektrik (pemanasan dengan

menggunakan gelombang mikro) mentransferkan energy elektromagnetik ke energy termal, hal tersebut seperti konversi energi. Gelombang mikro dapat menembus material dan menyimpan energy, sehingga panas dapat diproduksi di seluruh volume bahan (inti dari pemanasan volumetric). **Gambar II.3.** menunjukkan perbedaan dalam mekanisme untuk pemanasan konvensional dan *microwave*. Seperti yang diilustrasikan dalam gambar tersebut, pusat material berada pada suhu yang lebih tinggi dari bahan sekitarnya dalam pemanasan microwave, tidak seperti pemanasan konvensional (Kappe, 2006., Kappe, 2012).



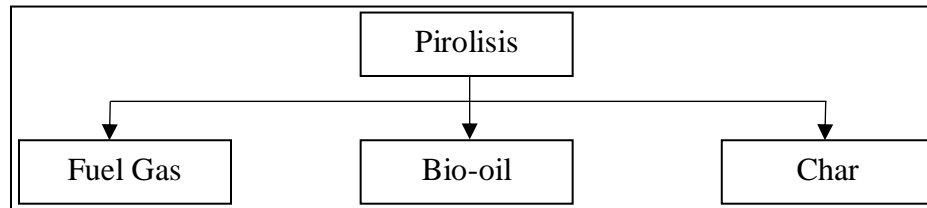
Gambar II.3. Ilustrasi pemanasan konvensional dan *microwave*

Berdasarkan literature, terdapat tiga cara yang mungkin (kombinasi dari dua atau ketiga cara berkontribusi), untuk meningkatkan reaksi kimia menggunakan teknik iradiasi *microwave* (Kappe, 2004), yaitu (1) efek termal (pengaruh suhu reaksi yang tinggi yang mana bisa cepat dicapai ketika menyinari bahan polar dalam medan gelombang mikro (Kuhnert, dkk., 2002), (2) efek spesifik dari *microwave* (bisa disebabkan oleh sifat unik dari mekanisme pemanasan iradiasi *microwave* dalam medan *microwave* dan tidak bisa dicapai oleh pemanasan konvensional (Chemat, dkk., 2001), dan (3) efek non-termal (percepatan transformasi kimia tidak dapat didefinisikan dalam hal termal atau efek dari spesifik *microwave* (Shibata dkk., 1996).

II.4. Pirolisis

II.4.1. Pengenalan Pirolisis

Pirolisis adalah konversi biomassa menjadi cair (disebut *bio-oil* atau *bio-crude*), fraksi padat dan gas, dengan memanaskan biomassa tanpa adanya udara hingga sekitar 500°C. **Gambar II.4** menggambarkan kisaran dan kemungkinan hasil produk energi pirolisis. Pirolisis dapat digunakan untuk memproduksi *bio-oil* yang dominan jika flash pirolisis digunakan, namun memungkinkan untuk menghasilkan konversi biomassa *bio-crude* dengan efisiensi hingga 80% (Aston University dan DK Teknik, 1993; EU, 1999; Aston University, 1996). *Bio-oil* dapat digunakan dalam mesin dan turbin dan penggunaannya sebagai bahan baku untuk kilang juga dapat dipertimbangkan.



Gambar II.4. Produk dari pirolisis (McKendry, 2002)

Jika ditinjau dari suku katanya, pirolisis berasal dari kata *Pyro* (Fire/Api) dan *Lyo* (Loosening/Pelepasan) untuk dekomposisi termal dari suatu bahan organik. Jadi pirolisis adalah proses konversi dari suatu bahan organik pada suhu tinggi dan terurai menjadi ikatan molekul yang lebih kecil. Pirolisis merupakan suatu bentuk insinerasi yang menguraikan bahan organik secara kimia melalui pemanasan dengan mengalirkan nitrogen sebagai gas inert. Secara singkat pirolisis dapat diartikan sebagai pembakaran tanpa oksigen. Pirolisis telah dikenal sejak ratusan tahun yang lalu untuk membuat arang dari sisa tumbuhan, baru pada sekitar abad ke-18 pirolisis digunakan untuk menganalisis komponen penyusun tanaman. Secara tradisional, pirolisis juga dikenal dengan istilah kering.

Pirolisis merupakan proses pengeringan dengan cara pembakaran tidak sempurna bahan-bahan yang mengandung karbon pada suhu tinggi. Kebanyakan proses pirolisis menggunakan reaktor tertutup yang terbuat dari baja, sehingga bahan tidak terjadi kontak langsung dengan oksigen. Pada umumnya proses pirolisis

berlangsung pada suhu di atas 300°C dalam waktu 4-7 jam. Namun, keadaan ini sangat bergantung pada bahan baku dan cara pembuatannya.

Menurut Goyal dkk, proses pirolisis secara umum dikategorikan menjadi beberapa tipe, yaitu :

1. Pirolisis Lambat (Slow Pyrolysis)

Pirolisis yang dilakukan pada pemanasan yang rata – rata lambat. Pirolisis ini menghasilkan cairan yang sedikit sedangkan gas dan arang lebih banyak dihasilkan.

2. Pirolisis Cepat (Fast Pyrolysis)

Pirolisis cepat merupakan suatu proses pirolisis dengan peningkatan kecepatan kenaikan temperatur, pirolisis ini dilakukan pada lama pemanasan 0,2 – 2 detik, suhu 400 – 600°C.

3. Pirolisis Kilat (Flash Pyrolysis)

Proses pirolisis ini berlangsung hanya beberapa detik saja dengan pemanasan yang sangat tinggi. Flash pyrolysis membutuhkan pemanasan yang cepat dan ukuran partikel yang kecil sekitar 105 – 250 µm.

II.4.2. Faktor-faktor yang mempengaruhi pirolisis

Faktor utama yang mempengaruhi proses pirolisis meliputi komposisi kimia dari bahan baku (telah dijelaskan pada sub.bab II.2), temperature dan laju pemanasan, tekanan operasi dari jenis reaktor, waktu tinggal dan penggunaan katalis.

II.4.2.1. Temperatur dan laju pemanasan

Temperatur merupakan salah satu variabel operasi yang paling penting karena temperature mendominasi reaksi *cracking*. Tidak semua bahan bisa mengalami *cracking* oleh temperature. Gaya van waals merupakan salah satu kekuatan antar molekul yang menarik molekul Bersama-sama dan mencegah terlepas dari ikatan antar molekul. Bila getaran atau rambatan molekul cukup besar, molekul akan menguap dari permukaan benda. Namun, rantai karbon akan rusak jika energi yang diinduksi oleh

gaya Van der Waals sepanjang rantai polimer lebih besar daripada entalpi C-C dalam rantai tersebut (Patra, dkk., 2000).

Parameter thermal dinamis lainnya adalah laju pemanasan yang berarti kenaikan temperatur persatuan waktu. Pengaruh laju pemanasan pada proses pirolisis dan distribusi produk bervariasi dalam studi yang berbeda karena perbedaan reaktor pirolisis, kondisi operasi (tekanan dan temperature) dan lokasi pengukuran temperature. Biasanya pirolisis cepat atau lambat, laju pemanasan mengacu pada perubahan temperature bahan sampai terdekomposisi dan teruapkan. Temperature dipermukaan biasanya ditetapkan pada indicator sebagai temperature reaksi dalam proses batch, bahan biasanya dipanaskan dari temperature lingkungan sampai temperature *cracking* ini adalah proses pirolisis lambat, temperaturnya relative tetap konstan sampai semua bahan terlarutkan. Oleh karena itu, laju pemanasan biasanya ditetapkan sebagai indicator temperature, bukan temperature reaksi dalam proses pirolisis lambat.

II.4.2.2. Jenis reaktor

Jenis reaktor untuk pirolisis berpengaruh secara signifikan terhadap laju perpindahan panas. Reaktor dapat dikelompokkan berdasarkan jenis umpan (feed) yaitu batch, semi batch, dan kontinyu. Pada reaktor batch, bahan dimasukkan ke dalam reaktor untuk dipirolisis baik pada awal proses atau setelah semua bahan di proses. Sedangkan reaktor kontinyu, bahan umpan dimasukkan dari satu bagian dan produk dikeluarkan dari bagian lain reaktor. Reaktor semi batch, mengambil produk pirolisis secara terus menerus setelah dihasilkan tetapi bahan umpan ditambahkan terlebih dahulu sebelum proses pirolisis dimulai. Beberapa proses menggunakan gas inert untuk membantu pengambilan produk pirolisis (Williams dkk., 2017).

Berdasarkan metode perpindahan panas dan pola alir bahan baku dan produk, reaktor pirolisis dapat diklasifikasikan menjadi *fixed bed reactor* dan *fluidized bed reactor*. *Fixed bed reactor* lebih mudah dioperasikan namun ukuran dan bentuk dari bahan umpan tidak teratur menyebabkan masalah dari umpan dalam proses kontinyu dan konduktivitas termal yang rendah dari bahan umpan yang menghasilkan gradien

temperature yang besar. *Fixed bed reactor* baik digunakan karena menghasilkan produk fasa dan cair (J.Aguado, 2006). Sedangkan *fluidized bed reactor* adalah jenis reaktor homogenitas dengan tingkat perpindahan massa dan panas jauh lebih tinggi daripada *fixed bed reactor* (Arena, dkk., 2006).

II.4.2.3. Residence time (Waktu tinggal)

Definisi waktu tinggal berbeda dalam berbagai penelitian, dalam proses pirolisis cepat atau kontinyu ini mengacu pada waktu kontak plastik pada permukaan panas diseluruh reaktor. Namun dalam pirolisis lambat dan proses batch, waktu tinggal berarti durasi dari waktu ketika bahan baku mulai dipanaskan sampai semua bahan baku menjadi produk. Proses pirolisis lambat dengan waktu tinggal yang lama mendorong proses karbonasi dan menghasilkan tar dan char dalam produk. Kondisi pirolisis, waktu tinggal dan produk utama dapat dilihat pada tabel dibawah ini.

Tabel II.2. Proses pirolisis dan produk sasaran (Jung, dkk., 2006;Velghe, dkk., 2011)

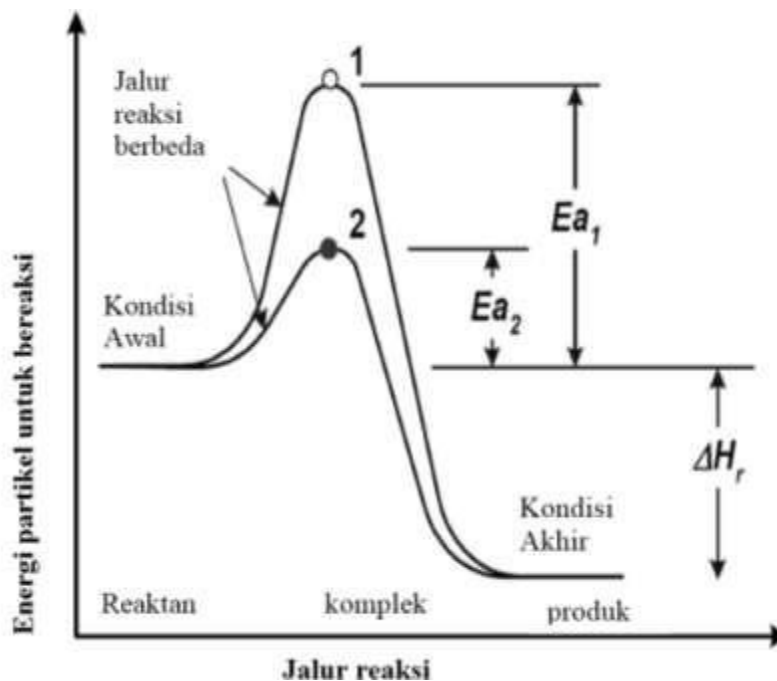
Proses	Laju pemanasan	Waktu tinggal	Suhu (°C)	Produk
Slow carbonization	Sangat lambat	Berhari-hari	450-600	Charcoal
Pirolisis lambat	10-100 K/min	10-60 menit	450-600	Gas, oil, char
Pirolisis cepat	>1.000 K/detik	0,5-5 detik	550-650	Gas, oil, char
Pirolisis kilat	>10.000 K/detik	<1 detik	450-900	Gas, oil, char

II.4.2.4. Katalis

Katalis merupakan bahan yang dapat mempercepat suatu reaksi kimia namun bahan tersebut tidak berubah secara kimiawi dalam prosesnya. Agar reaksinya menjadi mungkin, prosesnya harus disertai dengan penurunan energi bebas atau pengurangan energi aktivasi yang dicapai katalis. Kemampuan katalis dapat ditinjau dari

selektivitasnya dalam mengarahkan reaksi ke produk yang diinginkan. Aktivitas katalis telah dikaitkan dengan jumlah situs aktif (asam) pada permukaan katalis (Gornal, 2011). Keuntungan menggunakan katalis yaitu untuk mengoptimalkan reaksi pirolisis dan memodifikasi distribusi produk pirolisis, katalis banyak digunakan dalam proses perancangan penelitian dan proses pirolisis di industry. Bahan bakar minyak seperti LPG, premium, kerosin dan diesel adalah hidrokarbon dari C_1 sampai C_{24} (J. Aguado, 2006). Salah satu tujuan utama penggunaan katalis adalah untuk memutuskan ikatan rantai Panjang karbon dari produk pirolisis. Beberapa katalis diterapkan secara khusus untuk mengurangi hidrokarbon tak jenuh dan meningkatkan hasil aromatic dan naptalena. Hal ini dapat meningkatkan kestabilan dan *cetane number* dari produk. Selain itu dapat menurunkan energi aktivasi jauh lebih rendah daripada saat tidak ditambahkan katalis (Garfoth, A.A., 1998).

Katalis menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Katalis mengurangi energi yang dibutuhkan untuk berlangsungnya reaksi. Energi minimum yang dibutuhkan suatu reaksi dapat berlangsung disebut dengan energi aktivasi. Semakin kecil energi aktivasi, semakin kecil pula energi minimum yang diperlukan suatu reaksi dapat berlangsung. Sebaliknya, semakin besar energi aktivasi, semakin besar pula energi minimum yang diperlukan suatu reaksi dapat berlangsung. Jadi semakin besar, energi aktivasi semakin sulit reaksi berlangsung. Hal ini dapat dilihat pada **gambar II.5** bahwa katalis menyediakan jalur pilihan sehingga energi aktivasi menjadi lebih minimum. Penurunan energi aktivasi reaksi disebabkan oleh terjadinya pembentukan alur atau mekanisme reaksi yang berbeda. Pada **gambar II.5**. E_{a1} adalah energi aktivasi reaksi tanpa katalis, E_{a2} adalah energi aktivasi reaksi dengan katalis serta ΔH_r (panas reaksi) adalah H reaktan – H produk reaksi.



Gambar II.5. Representasi Kerja Katalis (Levenspiel, 1999).

Berdasarkan fasanya, katalis dapat diklasifikasikan menjadi katalis heterogen dan homogen untuk memutuskan ikatan rantai Panjang. Katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fasa dengan reaktan dan produk reaksinya sedangkan katalis homogen, fasanya sama dengan pereaksinya. Beberapa katalis heterogen yang digunakan dapat berupa zeolite, lempung berpelindung aluminium, padatan super acid, logam dan oksida dasar (J. Aguado, 2006). Katalis heterogen lebih umum digunakan karena pemisahan dan regenerasi yang mudah dari media reaksinya, sehingga dalam penelitian ini menggunakan katalis heterogen yaitu karbon aktif.

II.4.2.4.1. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan suatu padatan berpori yang mengandung 85-95% karbon, dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon dengan pemanasan pada suhu tinggi. Kvech dkk. (1998), menyatakan bahwa karbon aktif adalah suatu bahan padat yang berpori dan merupakan hasil pembakaran dari bahan yang mengandung karbon melalui proses pirolisis. Sebagian dari pori-porinya masih tertutup hidrokarbon, tar, dan senyawa organik lain. Komponennya terdiri dari karbon terikat (fixed carbon), abu, air, nitrogen, dan sulfur.



Gambar II.6. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan senyawa karbon amorf yang dapat dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon atau dari arang yang diperlakukan dengan cara khusus untuk mendapatkan permukaan yang lebih luas. Karbon aktif bersifat hidrofobik, yaitu molekul pada karbon aktif cenderung tidak bisa berinteraksi dengan molekul air. Karbon aktif diperoleh dengan proses aktivasi. Proses aktivasi merupakan proses untuk menghilangkan zat-zat pengotor yang melapisi permukaan arang sehingga dapat meningkatkan porositas karbon aktif. Luas permukaan (surface area) adalah salah satu sifat fisik dari karbon aktif. Karbon aktif memiliki luas permukaan yang sangat besar $1,95 \times 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, dengan total volume pori-porinya sebesar $10,28 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ dan diameter pori rata-rata $21,6 \text{ \AA}$, sehingga sangat memungkinkan untuk dapat menyerap adsorbat dalam jumlah yang banyak. Semakin luas permukaan pori-pori dari karbon aktif, maka daya serapnya semakin tinggi (Allport, 1997).

Hartanto dan Ratnawati (2010), melaporkan bahwa karbon aktif merupakan karbon amorf dari pelat-pelat datar tersusun oleh atom-atom C yang terikat secara kovalen dalam suatu kisi heksagonal datar dengan satu atom C pada setiap sudutnya, sedangkan menurut Hendra (2006) karbon aktif adalah arang yang konfigurasi atom karbonnya dibebaskan dari ikatan dengan unsur lain, serta rongga atau pori dibersihkan

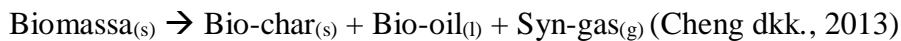
dari senyawa lain atau kotoran sehingga permukaan dan pusat aktif menjadi luas dan daya serap terhadap cairan dan gas akan meningkat. Adapun syarat mutu karbon aktif sesuai dengan SNI. 006-3730-1995 sesuai dengan tabel II.3.

Tabel II.3. Syarat mutu karbon aktif (SNI. 006-3730-1995)

No	Uraian	Satuan	Persyaratan	
			Granule	Serbuk
1	Bagian yang hilang pada pemanasan 950°C	%	Max. 15	Max. 25
2	Kadar air	%	Max. 4.5	Max. 15
3	Kadar abu	%	Max. 2.5	Max. 10
4	Bagian yang tidak mengarang		Tidak ternyata	Tidak ternyata
5	Daya serap terhadap larutan mg/gram I ₂	Mg/gram	Min. 750	Min. 750
6	Karbon aktif murni	%	Min. 80	Min. 65

II.5. Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi untuk pirolisis berbantuan gelombang mikro telah dievaluasikan. Secara umum, persamaan yang mendeskripsikan dekomposisi termal dari biomassa dituliskan sebagai berikut :



Laju dekomposisi mikroalga *Chlorella sp.* secara umum dideskripsikan sebagai berikut.

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (1)$$

Dimana :

T : Suhu absolut (K)

α : Fraksi

$k(T)$: Konstanta laju reaksi yang tergantung pada fungsi suhu

$f(\alpha)$: Fungsi yang tergantung pada mekanisme reaksi.

Selanjutnya, fraksi ditentukan sebagai berikut :

$$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_f} \quad (2)$$

Dimana w_o adalah berat sampel mula-mula, w_t adalah berat sampel pada waktu t dan w_f adalah berat sampel akhir. Laju reaksi normalnya dideskripsikan oleh persamaan Arrhenius:

$$E_a = -RT \cdot \ln \frac{k(T)}{A} \quad (3)$$

Disusun kembali, maka persamaan (3) menjadi :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

dimana, A adalah factor pre-eksponensial (s^{-1}), E_a yang merupakan energy aktivasi ($J \cdot mol^{-1}$), R adalah konstanta gas ($8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) dan $f(\alpha)$ biasanya diekspresikan sebagai berikut :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

dan n merupakan orde reaksi. Laju pemanasan didefinisikan :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Substitusi persamaan (1) dan persamaan (3-6) menjadi :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Dengan menggunakan metode Coats-Redfern (Coats and Redfern 1964), persamaan (7) bisa diintegrasikan sebagai berikut :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (8)$$

Mengintegrasikan kedua sisi yang diikuti oleh logaritma dari persamaan diatas, maka menghasilkan:

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n = 1) \quad (9)$$

dan,

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n \neq 1) \quad (10)$$

Jika nilai dari $\frac{2RT}{E_a} \lll 1$, maka

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n = 1) \quad (11)$$

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n \neq 1) \quad (12)$$

Selanjutnya, membuat plot hubungan dari $\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ terhadap $\frac{1}{T}$ ketika $n = 1$, atau $\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right)$ terhadap $\frac{1}{T}$ ketika $n \neq 1$ sehingga harus membentuk garis lurus dengan nilai slope (kemiringan) $-\frac{E_a}{R}$ dan intersep dengan nilai $\ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right]$ untuk mengkoreksi nilai n (orde). Parameter kinetik ditentukan dengan mengkombinasikan metode iterasi dan kuadrat terkecil.

Penjelasan terkait notasi, dijelaskan sebagai berikut :

A : Faktor pre-eksponensial, menit⁻¹

W_o : Massa awal mikroalga, gram

W_f : Massa akhir, gram

W_t : Massa setelah t, gram

T : Temperatur, K

β : Laju pemanasan, K/menit

α : Fraksi bahan

E_a : Energi aktivasi, j/mol.K

R : Tetapan gas, 8,314 J/mol.K

t : Waktu pirolisis, menit

II.6. Penelitian Terdahulu

Tinjauan penelitian-penelitian sebelumnya penting untuk dilakukan. Sehingga landasan dalam penentuan faktor-faktor yang dirancang pada penelitian ini dapat dirancang secara komprehensif dan penentuan *stae of the art*.

Tabel II.4. Penelitian terdahulu terkait pirolisis menggunakan mikroalga

Spesies Mikroalga	Katalis	Detail eksperimen	Hasil	Referensi
Pirolisis lambat				
<i>Chlorella protothecoides</i>	Tidak ada	Pirolisis 5 gr mikroalga dengan laju pemanasan 10°C/s pada reaktor tubular dengan menggunakan <i>furnace</i> yang dilengkapi pemanasan elektrik.	<i>Yield liquid</i> diperoleh 5.7-55.3% pada temperature 250-500°C dan menurun hingga 51.8% pada 600°C	(Demirbaş 2006)
<i>Chlorella</i>	Na ₂ CO ₃	<i>Chlorella</i> dimasukkan dalam larutan Na ₂ CO ₃ kemudian dikeringkan. Sekitar 2 gr dipirolisis dalam fixed bed reactor pada suhu 300-450°C	<i>Pretreatment Chlorella</i> dengan Na ₂ CO ₃ menggeser suhu dekomposisi ke nilai yang lebih rendah. Hasil gas meningkat dan hasil cair menurun jika dibandingkan dengan pirolisis non-katalitik pada suhu yang sama. Namun, minyak pirolisis dari proses katalitik membawa nilai pemanasan yang lebih tinggi dan senyawa aromatik yang lebih tinggi.	(Babich dkk., 2011)

<i>Chlorella vulgaris</i>	HZSM-5	Eksperimen dilakukan dalam <i>packed bed reactor</i> pada suhu 500°C dengan laju pemanasan 48.0 ± 0.3 °C/min	Rata-rata energi aktivasi untuk pirolisis sebesar 109.1 kJ/mol. Hasil produk cair, bio-char, dan gas masing-masing adalah $52,7 \pm 4,7\%$ berat, $25,7 \pm 0,8\%$ berat, dan $21,6 \pm 4,5\%$ berat. Ketika pemuatan katalis meningkat dari nol menjadi sembilan kali biomassa, hasil karbon hidrokarbon aromatik meningkat dari 0,9 menjadi 25,8% berat.	(Thangalazhy-Gopakumar dkk., 2012)
<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Dunaliella salina</i>	Tidak ada	Eksperimen pirolisis dilakukan dalam <i>fixed bed reactor</i> antara 300-700°C dengan 1 gr sampel mikroalga	Yield bio-oil tertinggi sebesar 49.2 dan 55.4% (<i>water-free basis</i>) untuk <i>C. vulgaris</i> dan <i>D. salina</i> pada 500°C. Biochar dari mikroalga memiliki <i>surface area</i> yang lebih kecil dibandingkan biomassa lignoselulosa	(Gong dkk., 2014)
Pirolisis cepat				
<i>Scenedesmus sp.</i>	Tidak ada	Pirolisis pada <i>fluidized bed reactor</i> pada 440°C dengan laju alir N ₂ sebesar 33 L/min	Hasil pirolisis memiliki distribusi sebagai berikut: bio-oil 41,4%, air 10,3%, gas 21,8%, dan solid 26,4%. Minyak-bio menunjukkan hasil tinggi dari oksigenat lemak dan senyawa nitrogen.	(Kim, Koo, and Lee 2014)

<i>Chlorella vulgaris</i>	HZSM-5	Analisis py-GC/MS dilakukan antara 400-800°C	Katalis HZSM-5 menghilangkan atom heteronuklear (oksigen dan nitrogen) dari senyawa organik dalam bahan baku dan mengubahnya menjadi hidrokarbon aromatik. Untuk suhu reaksi 800°C, 53% nitrogen dilepaskan sebagai amonia, yang menunjukkan kelayakan untuk mendaur ulang nitrogen sebagai nutrisi untuk budidaya mikroalga.	(Wang and Brown 2007)
Microwave pirolisis				
<i>Chlorella sp.</i>	Karbon	Sampel disiapkan dengan mencampurkan 30 gr biomassa dengan 6 gr karbon sebagai <i>microwave absorber</i>	Yield maksimum bio-oil sekitar 28.6% yang diperoleh dengan menggunakan 750 watt dalam waktu 20 menit. Densitas bio-oil sebesar 0.98 kg/L, viskositas 61.2 cSt, dan HHV 30.7 MJ/kg	(Du dkk., 2011)
<i>Chlorella sp.</i> , <i>Nannochloropsis</i>	HZSM-5 dengan SiC sebagai absorbent	Percobaan dilakukan dalam peralatan skala kecil, yang menggunakan oven microwave dengan kekuatan	Pirolisis langsung <i>Chlorella</i> pada 550°C menghasilkan hasil bio-oil maksimum 57% berat. Pirolisis katalitik <i>Nannochloropsis</i> pada 500°C dengan rasio katalis 0,5 adalah kondisi yang optimal,	(Borges dkk., 2014)

		750W pada frekuensi 2.450 MHz.	menghasilkan bio-oil maksimum 59% berat. Penggunaan katalis cenderung meningkatkan kadar air dalam bio-oil.	
--	--	--------------------------------	---	--

Zainan dkk. (2018) mempelajari pengaruh katalis dan non katalis pada pembuatan bio-oil dari mikroalga *Chlorella vulgaris* melalui proses pirolisis menggunakan *fixed bed reactor* pada suhu 300-600°C dan variasi perbandingan katalis terhadap alga 5:1,2:1,1:1 (Zainan dkk., 2018). Hasil pirolisis berkatalis merupakan hasil yang lebih menjanjikan untuk mengkonversi mikroalga menjadi bio-oil. Suhu pirolisis yang optimal untuk pirolisis berkatalis dan non-katalis adalah 500°C. Hu, dkk. (2012) juga mempelajari efektifitas katalis karbon aktif, CaO, SiC dan residu padat dari produk (bio-char) dalam mengkonversi *Chlorella vulgaris* menjadi biofuel dengan proses pirolisis berbantuan gelombang mikro. Yield bio-oil tertinggi diperoleh sebesar 87,47% pada penggunaan katalis karbon aktif 5% dan penggunaan katalis residu padat dari produk memperoleh hasil terbaik kedua setelah karbon aktif (Hu, Ma, and Chen 2012). Berdasarkan tinjauan tersebut, *catalytic pyrolysis* dengan bantuan karbon aktif yang bertindak sebagai *microwave* absorber memberikan pengaruh yang signifikan dalam menghasilkan bio-oil. Selain itu, penggunaan teknologi *microwave* sebagai agen pemanas dalam suatu proses pirolisis memberikan keuntungan dalam menghemat energi tanpa berkontak langsung dengan material yang ditargetkan untuk dipanaskan.(Huang dkk., 2013).

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

III.1. Garis Besar Penelitian

Penelitian terhadap proses pirolisis dalam memproduksi biofuel berbahan baku mikroalga *Chlorella sp.* dilaksanakan dalam ruang lingkup Laboratorium Proses Kimia, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Penelitian ini diawali dengan menyiapkan bahan baku, preparasi alat yang dilanjutkan dengan melakukan proses pirolisis berbahan mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan teknologi *microwave* dan diakhiri dengan menganalisis produk.

III.2. Bahan dan Peralatan Penelitian

III.2.1. Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi:

1. Mikroalga

Mikroalga yang digunakan berspesies *Chlorella sp.* dalam bentuk kering yang diperoleh dari Balai Budi Daya Air Payau (BBAP) Situbondo, Jawa Timur. Berdasarkan analisa proksimat yang dilakukan, didapatkan hasil analisis kandungan dari mikroalga *Chlorella sp.* sebagai berikut.

Tabel III.1. Komposisi proksimat mikroalga *Chlorella sp.*

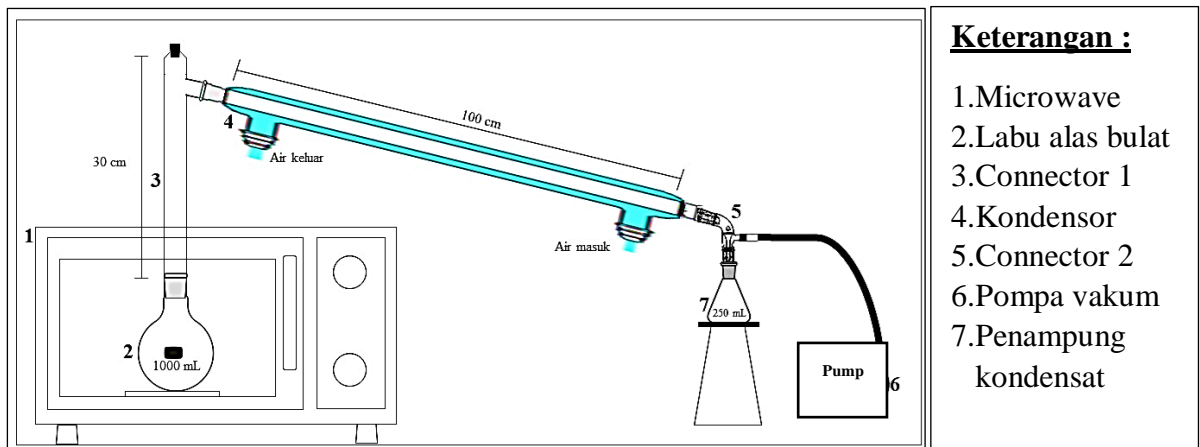
Komponen	Hasil Analisis %
Abu	53,078
Protein	12,129
Lemak kasar (lipid)	12,414
Serat kasar	0,141
BETN (Bahan ekstrak tanpa nitrogen)	2,743
Karbohidrat	19,495
Energi (Kcal/Kg)	1398,982
Kandungan air	3,6147%

2. Katalis

Katalis yang digunakan merupakan katalis karbon aktif dengan berbentuk granule.

III.2.2. Peralatan Penelitian

Penelitian ini dilakukan menggunakan *microwave* dengan merk Electrolux Model. EMM2007X, tipe MM820AYC-PA0C dengan frekuensi dan daya berturut-turut 2450 Hz dan 1.250 Watt. Laju pemanasan *microwave* sebesar 2.3584 °C/menit dan dikategorikan sebagai pirolisis lambat. Skematic diagram dari rangkaian alat ini ditunjukkan sesuai pada gambar berikut.



Gambar III.1. Skema diagram rangkaian *Microwave-assisted Pyrolysis*

III.3. Variabel Penelitian

Parameter yang ditinjau pada penelitian ini adalah :

1. Waktu pirolisis : 10; 15 dan 20 menit.
2. Rasio katalis : mikroalga : 1/8; 1/6; 1/4 (katalis karbon aktif : mikroalga)
3. Daya *microwave* : 400; 600; dan 800 watt

III.4. Uraian Proses

Penelitian ini dilakukan menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* tanpa kehadiran udara dengan bantuan pompa vakum. Langkah pertama merangkai alat *microwave-assisted pyrolysis* sesuai dengan skema diagram (gambar III.1.). Selanjutnya mencampurkan 30 gr. mikroalga *Chlorella sp.* dengan katalis karbon

aktif sesuai dengan variabel yang telah ditentukan ke dalam labu alas bulat dan mengocoknya selama 1 menit. Kemudian, labu alas bulat disesuaikan ke dalam rangkaian dan menghidupkan pompa vakum selama 10 menit untuk memastikan rangkaian alat bebas dari kehadiran oksigen dengan sebelumnya telah memastikan menyalakan pompa air untuk mengalirkan air pada kondensor telah menyala. Setelah waktu tercapai, maka menghidupkan *microwave* dan melakukan proses pirolisis dengan mengatur daya dan waktu pirolisis sesuai dengan variabel yang telah ditentukan pada awal rancangan penelitian. Selama proses berlangsung, akan terbentuk produk gas yang akan mengalir melalui kondensor hingga gas akan terkondensasi menjadi produk cairan hingga waktu pirolisis tercapai sedangkan untuk gas yang tidak terkondensasi akan diserap melalui pompa vakum untuk dibuang ke lingkungan. Seluruh produk (cair, gas dan char (residu padat hasil pirolisis)) selanjutnya dilakukan penimbangan untuk mengetahui yield setiap produk. Terakhir mengulang prosedur yang sama untuk mendapatkan hasil dari variabel-variabel lainnya hingga diperoleh hasil terbaik yang selanjutnya dilakukan analisa fisik dan kimia.

III.5. Besaran yang diukur

Persentase massa komposisi produk yang terbentuk dapat dihitung untuk memperoleh %konversi (cairan, gas dan char) sesuai dengan rumus berikut.

a. Produk cair

$$Yield\ cair = \frac{Massa\ cair}{Massa\ mikroalga} \times 100\% \dots\dots\dots(III.1)$$

b. Produk char

$$Yield\ char = \frac{Massa\ padat\ hasil\ pirolisis\ (residu)}{Massa\ mikroalga} \times 100\% \dots\dots\dots(III.2)$$

c. Produk gas

$$Yield\ gas = 100\% - (yield\ cair + yield\ char) \dots\dots\dots(III.3)$$

(Mabood, dkk., 2010)

III.6. Analisa Karakteristik Produk

Produk analisis sasaran dalam penelitian ini adalah produk cair yang diperoleh (bio-oil) dari variabel-variabel penelitian terbaik yang ditentukan dari hasil yield tertinggi.

III.6.1. Analisa Sifat Fisikokimia

a. Densitas (ρ)

$$\rho = \frac{\text{massa (gr)}}{\text{volume (ml)}} \dots\dots\dots (III.4)$$

b. Viskositas (η)

Analisa ini dilakukan menggunakan *viscometer Ostwald* berpanduan dengan ASTM D-7279 dengan merendam viscometer dalam waterbath pada suhu 40°C dan memasukkan sampel bio-oil yang akan diukur. Dan mendiamkan sampel selama 30menit dengan suhu di dalam water bath dijaga tetap konstan 40°C. kemudian menghisap sampel melalui pipa kapiler sampai batas **a** dari alat dan menutup bagian ujung pipa agar permukaan sampel tetap berada pada batas **a**. Membuka penutup bagian ujung pipa bersamaan dengan menghidupkan *stopwatch* sampai bio-oil mencapai batas **b** dan mencatat waktunya sebagai **t** (dalam detik). Percobaan ini dilakukan sebanyak 3 kali. Persamaan viscometer diberikan sebagai berikut.

$$\eta = t \times k \dots\dots\dots (III.5)$$

dimana:

μ = viscometer (cSt)

t = waktu yang dibutuhkan sampel dari titik a hingga ke titik b (detik)

k = faktor pengali dari viscometer yang digunakan (2,5)

Dalam mengkonversi viscometer dengan satuan cSt ke cP, maka dirumuskan sebagai berikut.

$$\eta (cP) = \eta (cSt) \times \rho \left(\frac{gr}{mL}\right) \dots\dots\dots (III.6)$$

c. *Power of H* (pH)

pH dilakukan pada suhu 25°C menggunakan pHmeter OHAUS Starter300 yang diawali dengan mengkalibrasi pH dengan larutan buffer. Selanjutnya batang pH dimasukkan ke dalam sampel bio-oil dengan sekalian menekan tombol “read” dan menunggu hasil pH hingga konstan.

d. *High Heating Value* (HHV)

Model bom calorimeter yang digunakan adalah 5E-C5500 serial number 0261311295 sesuai dengan ASTM D-4809 yang digunakan untuk menentukan nilai

high heating value (HHV) dari bio-oil yang dihasilkan. Perlu untuk diketahui, bio-oil yang dilakukan analisa adalah bio-oil yang dihasilkan dari proses *microwave-assisted pyrolysis* dengan daya *microwave* 600 wat, waktu pirolisis 20 menit dan rasio katalis terhadap mikroalga sebesar 1/6.

III.6.2. Analisa *Fourier Transformed Infrared* (FTIR)

Spektrum infra merah digunakan untuk kualitatif menentukan gugus fungsi dari bio-oil. Spektrum FTIR Thermo Scientific, Nicolet IS10, dengan *spectral range* 7800-350 cm^{-1} . 1 tetes sampel bio-oil diteteskan pada plat yang tersedia pada alat yang selanjutnya ditekan dengan menggunakan alat mekanik. Tekanan ini dipertahankan beberapa menit dan kemudian plat ditempatkan dalam tempat sampel alat FT-IR untuk dianalisis.

III.6.3. Analisa *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS)

Analisis GC-MS dilakukan dengan menginjeksikan 2 μL larutan yang berada di dalam *sample inlet* ke dalam tempat injeksi dengan spesifikasi sebagai berikut:

Merk	: Agilent Technologies 7890B/5977B MSD
Volume injek sampel	: 2 μL
Run time	: 51 menit
Post run time	: 0 menit
Temperature (Initial)-GC	: 60 °C
Hold Time	: 2 min
Post Run	: 110 °C
Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line) Temperature	
Setpoint	: 280 °C
Post Run	: 0 °C

III.7. Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi pada penelitian pembuatan biofuel dari mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* dilakukan dengan

menggunakan persamaan Coats&Redfern (1964). Perlu untuk diberikan penjelasan bahwasanya, kinetika dilakukan hanya berdasarkan dari bio-oil yang dihasilkan.

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n = 1)$$

(11)

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n \neq 1)$$

(12)

Selanjutnya, membuat plot hubungan dari $\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ terhadap $\frac{1}{T}$ ketika $n = 1$, atau $\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right)$ terhadap $\frac{1}{T}$ ketika $n \neq 1$ sehingga harus membentuk garis lurus dengan nilai slope (kemiringan) $\frac{-E_a}{R}$ dan intersep dengan nilai $\ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right]$ untuk mengkoreksi nilai n (orde). Selanjutnya ketika nilai-nilai dari setiap notasi didapatkan, maka dapat ditentukan nilai dari $k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$.

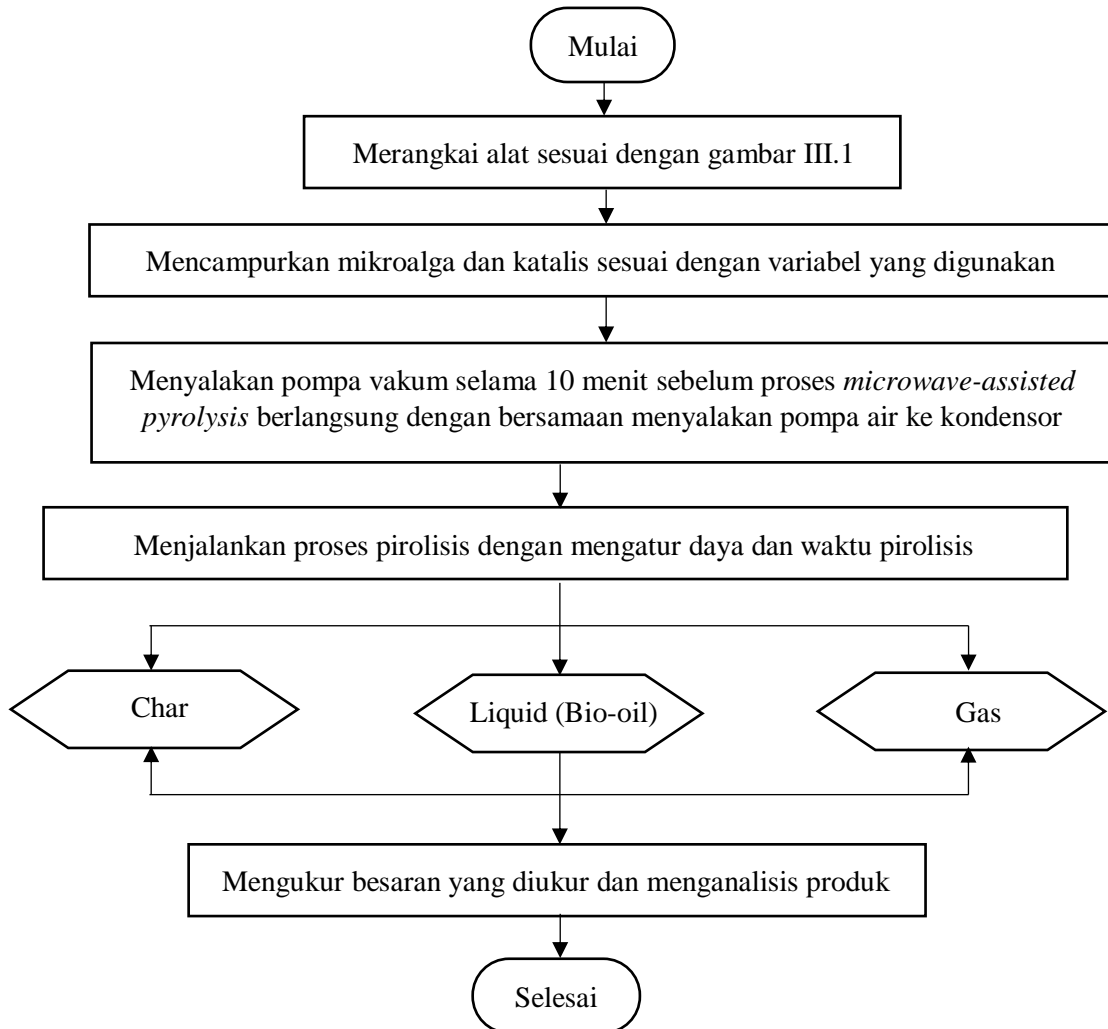
Penjelasan terkait notasi, dijelaskan sebagai berikut :

- A : Faktor pre-eksponensial, menit⁻¹
- W_o : Massa awal mikroalga, gram
- W_f : Massa akhir, gram
- W_t : Massa setelah t, gram
- T : Temperatur, K
- β : Laju pemanasan, K/menit
- α : Fraksi bahan
- E_a : Energi aktivasi, j/mol.K
- R : Tetapan gas, 8,314 J/mol.K
- t : Waktu pirolisis, menit

III.8. Optimasi menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM)

Optimasi pada penelitian pembuatan biofuel dari mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* ini dilakukan dengan metode *Response Surface Methodology* menggunakan tipe *Face-centered central composite design* (FCCD). Pemodelan empiris kuadratik dan optimasi ini dilakukan menggunakan Design Expert Software Version 12.0.1.0

III.9. Diagram Alir Penelitian



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1. *Microwave-assisted Pyrolysis*

Produksi biofuel dari mikroalga dengan menggunakan proses pirolisis berbantuan *microwave* (*microwave-assisted pyrolysis*) dilakukan dengan menambahkan katalis karbon aktif yang juga bertindak sebagai *microwave absorber*. *Microwave-assisted pyrolysis* merupakan proses pirolitik dengan kecepatan sedang yang laju pemanasannya berada antara pirolisis konvensional dan pirolisis cepat. Biasanya, *oven microwave* rumah tangga <60% efisien dalam mengubah listrik yang masuk menjadi radiasi *microwave*, sisanya hilang sebagai panas yang sebagian besar di magnetron dan perangkat, yang mengubah listrik tegangan tinggi menjadi radiasi *microwave*. Pemanasan yang digunakan pada *oven microwave* menggunakan pemanasan dielektrik yang memanfaatkan gelombang elektromagnetik, yang terjadi melalui salah satu dari dua mekanisme. Pertama, polarisasi dipol terjadi ketika kutub-kutub molekul polar berusaha untuk menyelaraskan dengan medan *microwave*, yang beresilasi pada 2,45 GHz dan dapat melepaskan panas karena resistensi intramolekul terhadap gerakan ini. Kedua adalah depolarisasi Maxwell-Wagner, yang terjadi pada batas antara dua bahan dengan sifat dielektrik yang berbeda atau dalam bahan di mana elektron dapat bergerak bebas, terutama dalam beberapa bahan karbon dengan elektron π yang terdelokalisasi (Antunes dkk., 2018).

Selama proses pemanasan yang terjadi, efisiensi bahan yang ditargetkan menyerap radiasi *microwave* sangat tergantung pada senyawa polar atau dalam kasus ini adalah kadar air dari bahan mikroalga tersebut. Jika kandungan air terlalu sedikit, sehingga pemanasan yang terjadi akan sedikit ataupun tidak ada. Namun, jika kandungan airnya berlebih, maka waktu dan energi yang berlebihan akan diperlukan dalam memanaskan material (Yang dkk., 2019). Sehingga dalam penelitian ini, kadar air dalam *Chlorella sp.* ditinjau dan diperoleh sebesar 3.6147%. Kadar air yang cukup kecil, sehingga pada penelitian ini dibantu dengan katalis karbon aktif yang bertindak sebagai *microwave absorber* karena memiliki konstanta dielektrik yang tinggi.

Proses ini memiliki potensi dalam pengurangan energi dan biaya. Selain itu, proses ini juga telah terbukti sebagai alat yang ampuh dalam pengurangan limbah, pemulihan bahan, dan mengubah limbah biomassa menjadi produk bernilai tambah (Motasemi and Afzal 2013). Berbeda dengan proses *microwave-assisted pyrolysis* pada umumnya, yang telah dilaporkan oleh beberapa peneliti seperti Du, dkk (2011), Wang, dkk (2013) menggunakan *carrier gas* dalam membuat kondisi proses bebas atau minimal oksigen, seperti N₂ dan He. Penggunaan *carrier gas* ini tentu membuat proses menjadi tidak ekonomis serta dapat menghasilkan gas-gas seperti NH₃ dan HCN yang merupakan gas beracun (Wang dkk, 2007; Du dkk., 2011). Oleh karena itu, hal tersebut diganti dengan pompa vakum yang dapat menghilangkan ataupun meminimalisasi kadar oksigen selama proses. Penggunaan pompa vakum ini memiliki beberapa keuntungan antara lain dapat menurunkan kondisi operasi proses dan menghindari reaksi samping yang terjadi selama proses berlangsung.

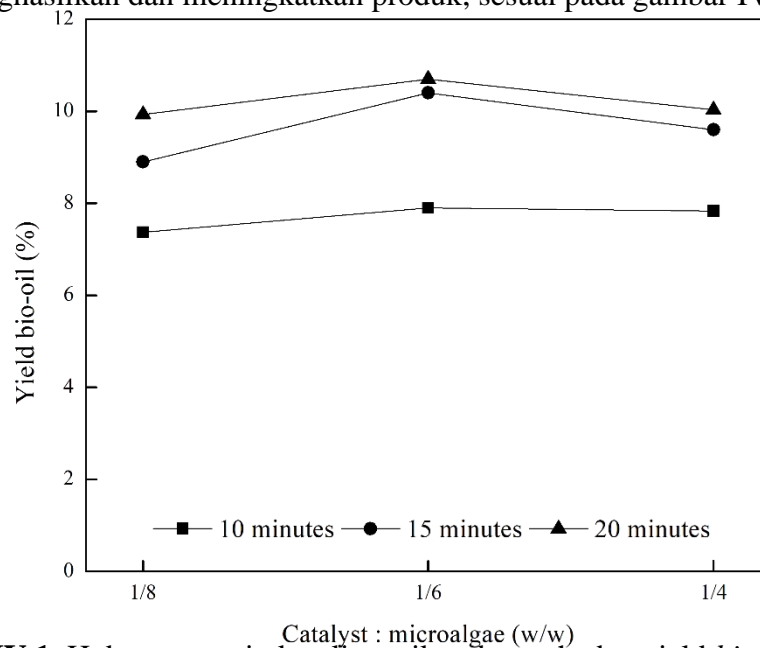
Hasil yang diperoleh pada penelitian ini berupa produk liquid (*bio-oil (wet basis)*), residu padat (*char*) dan gas (*un-condensable gas*). Hasil dan kualitas produk yang dihasilkan dapat dipengaruhi oleh beberapa parameter penting dalam proses *microwave-assisted pyrolysis* seperti, daya, waktu tinggal dan konsentrasi dalam penggunaan katalis. Sehingga ulasan ini menitikberatkan untuk beberapa parameter berikut.

IV.2. Pengaruh Katalis terhadap Yield Produk

Katalis memiliki pengaruh yang sangat signifikan dalam penelitian ini. Hal ini dibuktikan bahwa, pada awal melakukan eksperimen, dilakukan percobaan dengan tanpa menambahkan katalis pada daya 400, 600 dan 800 watt dengan waktu 20-35 menit. Hasil yang diperoleh tidak menguntungkan, karena tidak adanya dihasilkan produk gas maupun *bio-oil (wet basis)*. Selain itu produk mikroalga (padat) tidak memiliki perubahan warna (warna padatan sebelum dan sesudah proses adalah sama). Hal ini dikarenakan bahwa bahan yang digunakan adalah mikroalga kering dengan kadar air hanya sebesar 3.6147%. Padahal, selama proses pemanasan yang terjadi di dalam oven *microwave*, gelombang elektromagnetik hanya dapat memanaskan

material polar (contoh:air). Selain itu, jika kandungan air terlalu sedikit dalam suatu material, pemanasan yang terjadi akan sedikit ataupun tidak ada.

Berhubungan dengan proses pemanasan dari *microwave-assisted pyrolysis* yang telah dijelaskan pada sub.bab sebelumnya, efisiensi bahan untuk mengubah radiasi elektromagnetik menjadi energi panas tergantung pada sifat listrik, termasuk *dielectric loss tangent* ($\tan\delta$) yang merupakan rasio antara efisiensi perubahan energi *microwave* menjadi energi termal (*dielectric loss factor* - ϵ'') dengan kemampuan molekul material untuk dipolarisasi (*dielectric constant* - ϵ') (Menéndez dkk., 2010). Melihat bahwa mikroalga tidak dapat menghasilkan produk tanpa bantuan katalis pada penelitian ini dan sebagian besar biomassa tidak dapat dipanaskan dalam bidang *microwave* dan karenanya perlu dicampur dengan bahan berkadar tinggi yang memiliki $\tan\delta > 0,2$ yang dapat berpotensi menjadi *microwave absorber* yang baik (Menéndez, dkk, 2002). Antunes, dkk (2017) melaporkan bahwa karbon aktif memiliki $\tan\delta$, ϵ'' , ϵ' berturut-turut adalah 1,71; 27,50; dan 16,12 sehingga karbon aktif dapat dikatakan sebagai *microwave absorber* yang sangat baik (Antunes dkk., 2018). Hal tersebut dibuktikan dengan penggunaan karbon aktif selama proses memberikan keuntungan dalam menghasilkan dan meningkatkan produk, sesuai pada gambar IV.1.

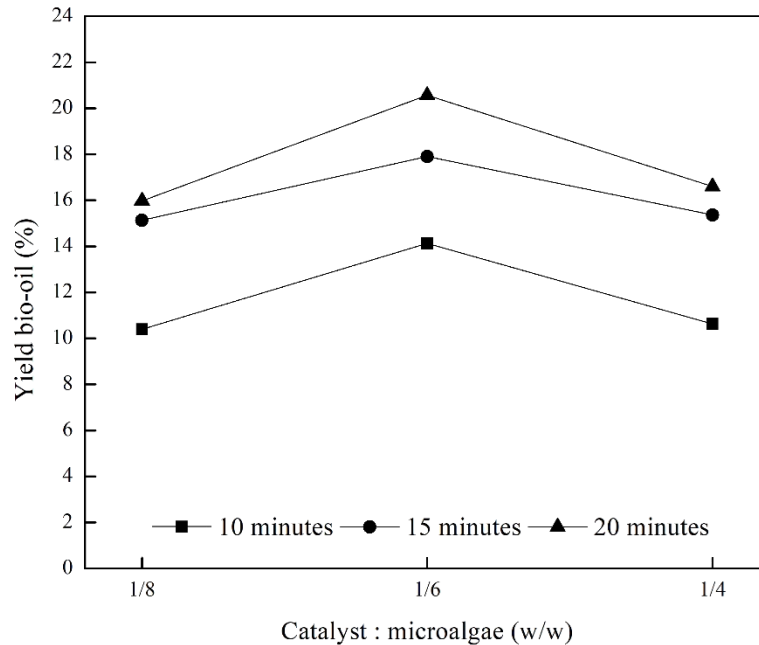


Gambar IV.1. Hubungan rasio katalis : mikroalga terhadap yield *bio-oil* (*wet basis*) (400watt)

Gambar IV.1. menunjukkan bahwa produk *bio-oil (wet basis)* sudah dapat diperoleh pada penggunaan rasio katalis : mikroalga sebesar 1/8 pada daya 400 watt. Berdasarkan gambar tersebut juga, terlihat bahwa yield *bio-oil (wet basis)* yang diperoleh meningkat dari rasio 1/8 hingga rasio 1/6 untuk setiap waktu pirolisis dari 10 menit, 15 menit dan 20 menit yang masing-masingnya dengan peningkatan sebesar 7,19%; 16,85% dan 7,75% namun mengalami kecenderungan menurun pada rasio 1/4 dari waktu 10, 15 dan 20 menit. Hal ini mengindikasikan bahwa perbandingan katalis terhadap mikroalga terbaik pada masing-masing waktu reaksi adalah 1/6 dengan yield *bio-oil (wet basis)* sebesar 7,90%; 10,40% dan 10,70% berturut-turut untuk waktu 10;15 dan 20 menit. Hal ini dikarenakan efek katalitik pada katalis karbon aktif terjadi pada seluruh permukaan karbon. Sehingga dekomposisi molekul-molekul selama proses degradasi dapat menghasilkan uap yang besar karena kenaikan energi aktivasi oleh katalis tersebut. Semakin besar jumlah katalis yang digunakan, maka semakin besar pula luas kontak yang terjadi pada proses pirolisis tersebut sehingga degradasi molekulpun akan berlangsung secara optimal. Selain itu, Antunes, dkk (2018) menyatakan bahwa karbon aktif memiliki luas permukaan yang besar, hingga 134,7 m²/gr sehingga kontak antara bahan baku dengan katalis semakin besar yang mengakibatkan bahan akan mendapatkan pemanasan yang lebih besar pula dan kehadiran katalis karbon aktif dapat meningkatkan performa proses dengan baik (Antunes dkk., 2018).

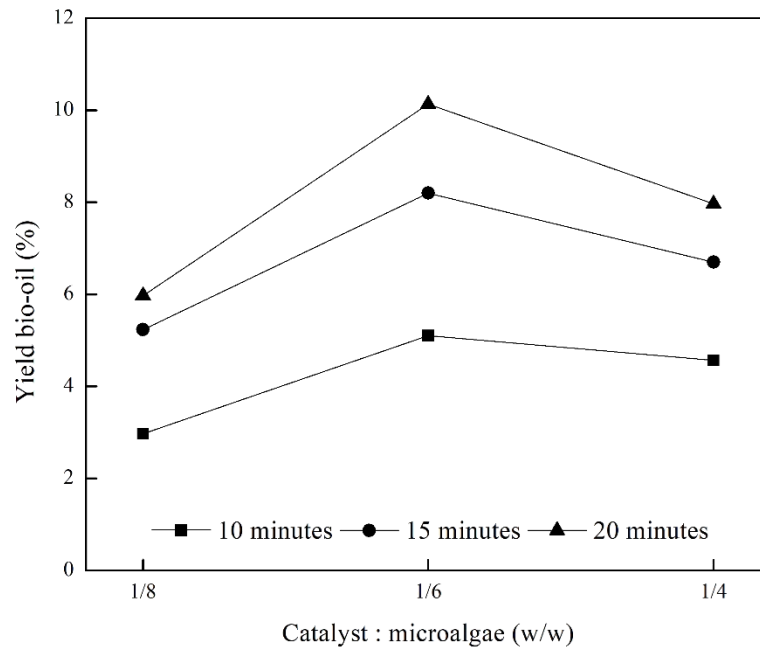
Penggunaan perbandingan 1/8 dengan jumlah katalis karbon aktif tidak mendapatkan hasil yang terbaik untuk setiap waktu reaksi, hal tersebut dikarenakan bahwa jumlah karbon aktif sebagai *microwave absorber* yang sedikit, akan memberikan pemanasan biomassa yang tidak optimal karena tidak mendapatkan kecukupan panas yang baik selama proses pirolisis berlangsung. Karena itu, sebagian besar biomassa tidak terpirolisis. Sebaliknya, jumlah yang lebih tinggi dalam kasus penelitian ini sebesar 1/4, penyerap *microwave* akan menyebabkan pemanasan lokal pada char saja (Salema dkk, 2011). Oleh karena itu, terlihat pada penggunaan perbandingan katalis terhadap mikroalga dari 1/6 hingga 1/4 pada berbagai waktu pirolisis mengalami penurunan yang masing-masingnya sebesar 0,89% (10 menit);

8.30% (15 menit) dan 6,68% (20 menit). Hal serupa juga terlihat pada penggunaan daya 600 dan 800 watt.



Gambar IV.2. Hubungan rasio katalis : mikroalga terhadap yield *bio-oil* (*wet basis*) (600watt)

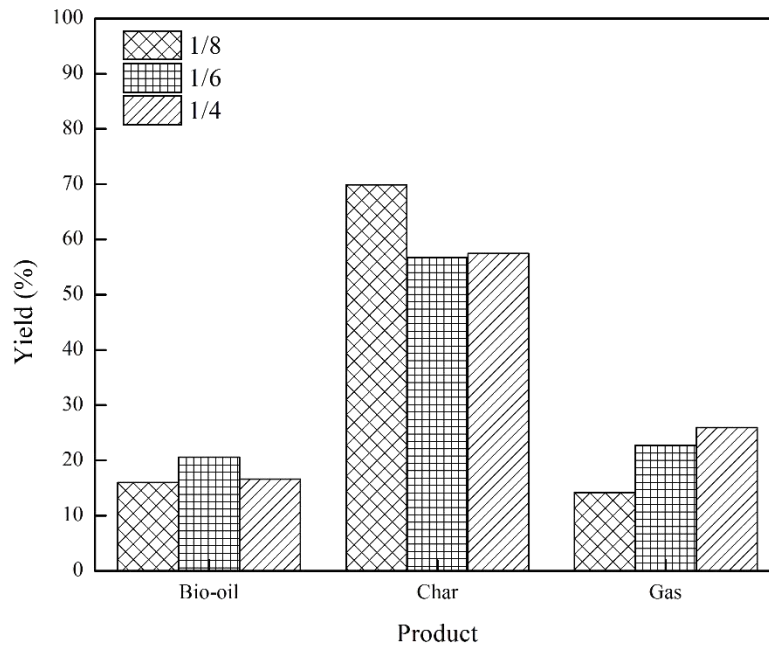
Berdasarkan gambar IV.2. juga menunjukkan bahwa pada penggunaan daya 600 watt, rasio katalis terhadap mikroalga terbaik juga diperoleh pada penggunaan rasio 1/6 pada berbagai waktu pirolisis 10; 15 dan 20 menit masing masing sebesar 14,13%; 17,90% dan 20,57% dengan kenaikan yield *bio-oil* (*wet basis*) dari 1/8 ke rasio 1/6 berturut-turut terhadap waktu 10 menit, 15 menit dan 20 menit adalah 35,86%; 18,31% dan 28,80%. Sedangkan penurunan yield *bio-oil* (*wet basis*) terjadi pada penggunaan katalis dari rasio 1/6 ke rasio 1/4 di berbagai waktu pirolisis dengan penurunan sebesar 24,77% (menit ke-10); 14,19% (menit ke-15) dan 19,30% (menit ke-20). Kenaikan yield *bio-oil* (*wet basis*) maupun penurunan yield *bio-oil* (*wet basis*) tersebut telah dijelaskan pada pembahasan sebelumnya.



Gambar IV.3. Hubungan rasio katalis : mikroalga terhadap yield *bio-oil* (*wet basis*) (800watt)

Gambar IV.3. menjelaskan bahwa korelasi rasio katalis : mikroalga terhadap yield *bio-oil* (*wet basis*) yang terbentuk pada penggunaan daya 800 watt. Hasil terbaik juga diperoleh pada penggunaan rasio 1/6 pada berbagai waktu pirolisis 10 menit, 15 menit dan 20 menit masing-masing sebesar 5,10%; 8,20% dan 10,13%. Kecenderungan yang sama pada penggunaan daya 400 dan 600 watt, kenaikan yield *bio-oil* (*wet basis*) pada daya inipun juga mengalami peningkatan dari rasio 1/8 ke rasio 1/6 pada setiap waktunya yang masing-masing terjadi peningkatan sebesar 71,71% (10 menit); 56,79% (15 menit); 69,68% (20 menit) dan penurunan juga terjadi pada rasio 1/6 ke rasio 1/4 dengan penurunan sebesar 10,39% (10 menit); 18,29% (15 menit) dan 21,32% (20 menit). Penurunan ini juga dapat dijelaskan sesuai yang telah dilaporkan oleh Zainan, dkk (2018) bahwasanya ketika jumlah katalis yang digunakan menjadi lebih banyak, maka menyebabkan ketebalan lapisan dari katalis tersebut meningkat, yang menghasilkan lebih banyak zat volatil yang terperangkap di dalam pori-pori katalis. Selain itu juga menyebabkan reaksi sekunder yang didukung dengan waktu tinggal yang lebih lama sehingga dapat menghasilkan produk gas lebih banyak (Zainan dkk.,

2018). Laporan dari studi tersebut, dapat dibuktikan dalam penelitian ini bahwa gas yang dihasilkan dari penggunaan katalis : mikroalga (w/w) $1:4 > 1:6 > 1:8$.

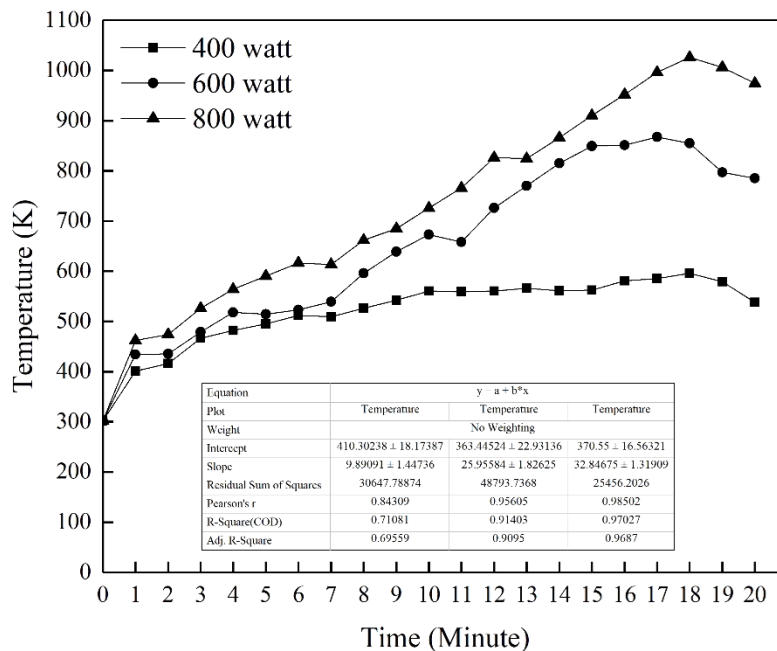


Gambar IV.4. Perbandingan semua produk terhadap yield pada berbagai rasio mikroalga : katalis (w/w) dengan daya 600 W dan waktu pirolisis 20 menit

Berdasarkan **gambar IV.4.** dari produk gas yang dihasilkan, gas semakin meningkat dengan peningkatan perbandingan jumlah katalis dari 1/8 ke 1/6 dan 1/6 ke 1/4 terhadap mikroalga masing-masing sebesar 52,07% dan 70,93%. Zeng dkk. (2013) menemukan bahwa hasil *bio-oil (wet basis)* menurun sementara jumlah gas meningkat dan jumlah char tidak bervariasi secara signifikan dengan peningkatan jumlah katalis (Zeng dkk., 2013). Selain itu, dari produk *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan terlihat bahwa *bio-oil (wet basis)* meningkat dengan peningkatan jumlah katalis karbon aktif dari 1/8 ke 1/6 hingga mencapai titik optimumnya dan selanjutnya menurun dengan peningkatan jumlah katalis pada 1/6 ke 1/4. Hasil yang diperoleh dari penelitian ini memiliki kecenderungan yang mirip dengan penelitian Pan, dkk (2010), yang mana *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan dari *catalytic pyrolysis Nannochloropsis* secara bertahap menurun dari 25,1 menjadi 20,7% berat ketika rasio katalis terhadap bahan meningkat dari 0,2/1 menjadi 1/1 (Pan dkk., 2010).

IV.3. Pengaruh Daya *Microwave* terhadap Yield Produk

Dalam menginvestigasi pengaruh perbedaan daya terhadap *microwave-assisted pyrolysis* menggunakan mikroalga *Chlorella sp.*, 3 perbedaan daya yang digunakan sebagai parameter, 400 watt, 600 watt dan 800 watt, diselidiki dengan meninjau kenaikan suhu dan hasil pirolisis yang terbentuk. Perlu diperhatikan bahwa, ulasan tinjauan pada profil suhu ini hanya meninjau pada penggunaan rasio katalis : mikroalga terbaik dari sub.bab sebelumnya dan juga waktu pirolisis yang paling lama pada rancangan awal penelitian ini yaitu selama 20 menit. Profil suhu dari berbagai daya diperlihatkan dari **gambar IV.5**.



Gambar IV.5. Pengaruh daya terhadap kenaikan suhu (rasio 1:6 dan waktu 20 menit)

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar. IV.5., di bawah tingkat daya yang berbeda, semua kurva suhu mengalami peningkatan yang mana suhu akhir pada daya 400 watt, 600 watt dan 800 watt berturut-turut 538.15 K; 785,15; 974.15 K. Ketika tenaga *microwave* naik, bagian pemanasan memiliki tingkat kenaikan suhu yang lebih besar. Hal ini dikarenakan kekuatan *microwave* yang lebih tinggi, yang membuat interaksi antara medan *microwave* dan molekul air material lebih intensif, dan mempercepat dehidrasi material (Li dkk., 2013). Selain itu, bahasan terkait laju pemanasan untuk setiap daya perlu untuk dikaji, dengan melakukan regresi dari setiap

garis sehingga didapatkan persamaan untuk setiap garis kurva berturut-turut dari daya 400 watt-800 watt, dengan masing-masingnya sebagai berikut.

$$y_{400\text{ watt}} = 9,8909 x + 410,3028$$

$$y_{600\text{ watt}} = 25,9558 x + 389,4010$$

$$y_{800\text{ watt}} = 32,8468 x + 370,5500$$

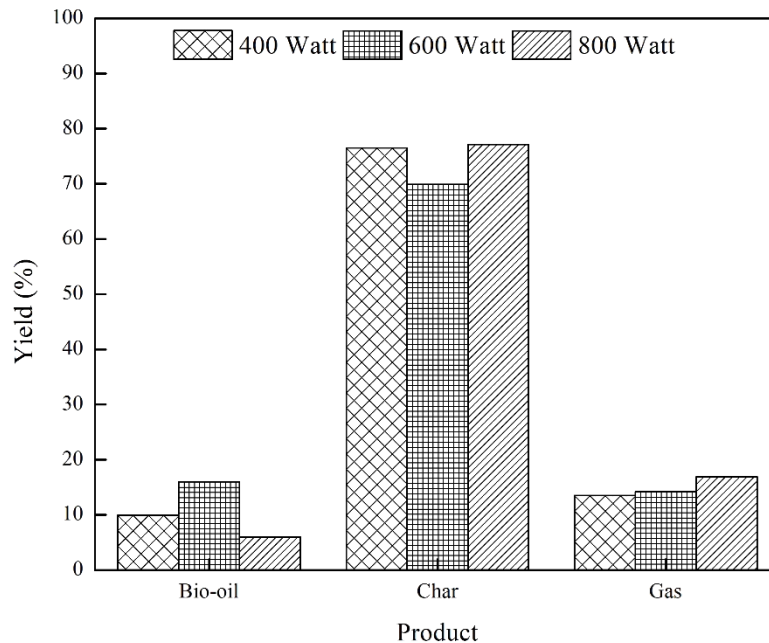
Melalui persamaan (6) pada sub.bab II.5. terkait kinetika reaksi, bahwa laju pemanasan didefinisikan sebagai $\beta = \frac{dT}{dt}$, yaitu turunan dari hubungan persamaan diatas, sehingga laju pemanasan pada setiap daya ditampilkan pada tabel IV.1.

Tabel IV.1. Pengaruh berbagai daya terhadap laju pemanasan

Daya <i>Microwave</i> (watt)	Laju pemanasan, β (K/min)
400	9,8909
600	25,9558
800	32,8458

Hubungan antara daya pirolisis dan laju pemanasan ditunjukkan pada Tabel IV.1. yang menjelaskan bahwa laju pemanasan meningkat ketika daya *microwave* meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa kekuatan *microwave* yang lebih besar dapat meningkatkan laju pemanasan dari proses pirolisis. Namun, ada perbedaan yang signifikan dari laju pemanasan antara segmen daya tinggi (600watt – 800 watt) dan segmen daya rendah (400 watt – 600 watt), yang mana peningkatan lajunya mengalami penurunan sebesar 83,6566%. Hal ini dikarenakan bahwa komposisi kimia dan struktur fisik dari *Chlorella sp.* bertentangan dengan penyerapan *microwave* setelah pirolisis pada daya *microwave* yang lebih tinggi (Zuo, dkk., 2011). Hasil yang sama juga dari penelitian Li, dkk (2013) yang mendapatkan bahwa pemanasan rata-rata antara segmen daya tinggi (dari 1500 watt ke 2250 watt) dan segmen daya rendah (dari 750 watt hingga 1500 watt), yang berkurang sebesar 74,03%. Sehingga kisaran kenaikan tingkat suhu pirolisis menurun, yang diwakili oleh laju pemanasan. Hal ini menunjukkan bahwa itu meningkatkan daya *microwave* bukan metode yang efektif untuk mencapai

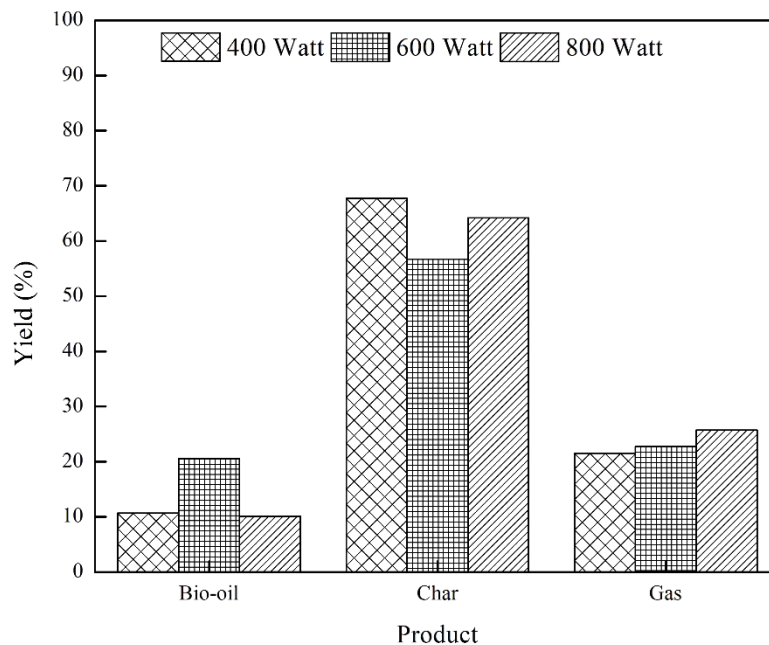
tingkat suhu pirolisis yang ideal. Korelasi pernyataan ini dapat terlihat pada gambar IV.6. IV.7 dan IV.8 yang menunjukkan hubungan berbagai daya *microwave* terhadap yield dari 3 fase produk. Perlu untuk disampaikan bahwa, studi dalam penjelasan terkait pengaruh daya *microwave* terhadap yield produk hanya meninjau pada penggunaan waktu pirolisis tertinggi yaitu 20 menit.



Gambar IV.6. Perbandingan semua produk terhadap yield pada berbagai daya *microwave* menggunakan rasio 1/8 dan waktu pirolisis 20 menit.

Seperti yang terlihat pada gambar IV.6., bahwa semakin meningkatnya daya dari 400 watt hingga 600 watt maka yield *bio-oil (wet basis)* yang diperoleh semakin besar dengan peningkatan hasil sebesar 60,82% dengan yield *bio-oil (wet basis)* tertinggi pada daya 600 watt sebesar 15,97%. Peningkatan tersebut terjadi sesuai dengan istilah yang disebutkan oleh Li, dkk (2013) yaitu reaksi "*in-situ upgrading*" yang menyebabkan uap akan mengalami dekomposisi bahan. Namun, yield *bio-oil (wet basis)* menurun dari 15,97% pada daya 600 watt menjadi 5,97% pada daya 800 watt sehingga penurunan yield *bio-oil (wet basis)* dari segmen daya tinggi ini sebesar 62,62%. Seperti penjelasan sebelumnya bahwa laju pemanasan dari daya 600 watt – 800 watt peningkatan laju pemanasannya menurun sebesar 83,6566% yang menyebabkan pemanasan dari bahan tidak menjadi optimal. Alasan lain juga dapat

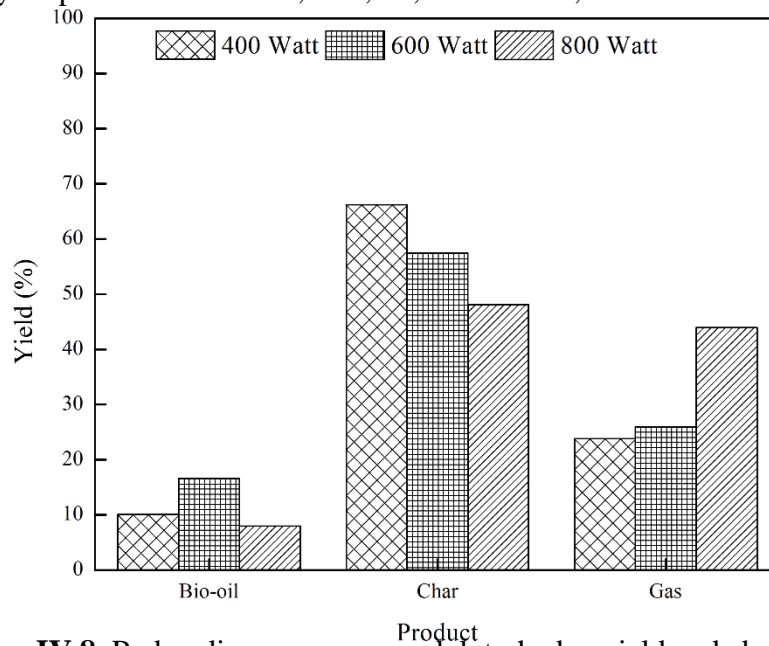
diindikasikan karena Laju reaksi *cracking* lebih besar dari laju polimerisasi, sehingga reaksi dekomposisi sekunder terjadi pada material yang menyebabkan *uncondensable gas* dihasilkan lebih banyak (Li dkk., 2013). Selaras dengan hal tersebut, terlihat pada penggunaan daya yang semakin tinggi maka hasil gas semakin tinggi pula dari daya 400 watt, 600 watt dan 800 watt masing-masing sebesar 13,53%; 14,17% dan 16,90%. Analisis di atas menunjukkan bahwa penggunaan daya 600 watt merupakan daya *microwave* terbaik untuk menghasilkan *bio-oil (wet basis)* dan penggunaan daya yang semakin meningkat dalam penelitian ini pada penggunaan daya sebesar 800 watt adalah daya *microwave* terbaik dalam menghasilkan gas. Hasil yang serupa juga terjadi pada penggunaan rasio 1/6 dan 1/4 yang diilustrasikan pada gambar IV.7 dan IV.8.



Gambar IV.7. Perbandingan semua produk terhadap yield pada berbagai daya *microwave* menggunakan rasio 1/6 dan waktu pirolisis 20 menit.

Gambar IV.7. memperlihatkan bahwasanya peningkatan *bio-oil (wet basis)* juga terjadi pada daya 400 watt ke daya 600 watt sebesar 92,24% dengan perolehan yield *bio-oil (wet basis)* pada daya 600 watt sebesar 20.57%. Selain itu, penurunan yield *bio-oil (wet basis)* yang terjadi pada rasio 1/6 ini juga sama dengan penggunaan rasio 1/8 yaitu yield menurun dari daya 600 watt ke daya 800 watt sebesar 50,75%. Namun untuk produk char baik dari rasio 1:8 dan 1:6 mengalami hasil yang fluktuatif,

hal ini dikarenakan produk *bio-oil (wet basis)* juga mengalami kenaikan pada segmen daya rendah dan mengalami penurunan pada segmen daya tinggi sehingga berimplikasi terhadap hasil char yang fluktuatif. Sedangkan pada produk gas selalu mengalami peningkatan dari daya 400 watt hingga daya 800 watt, dengan hasil gas pada masing-masing daya diperoleh sebesar 21,53%; 22,70% dan 25,70%.



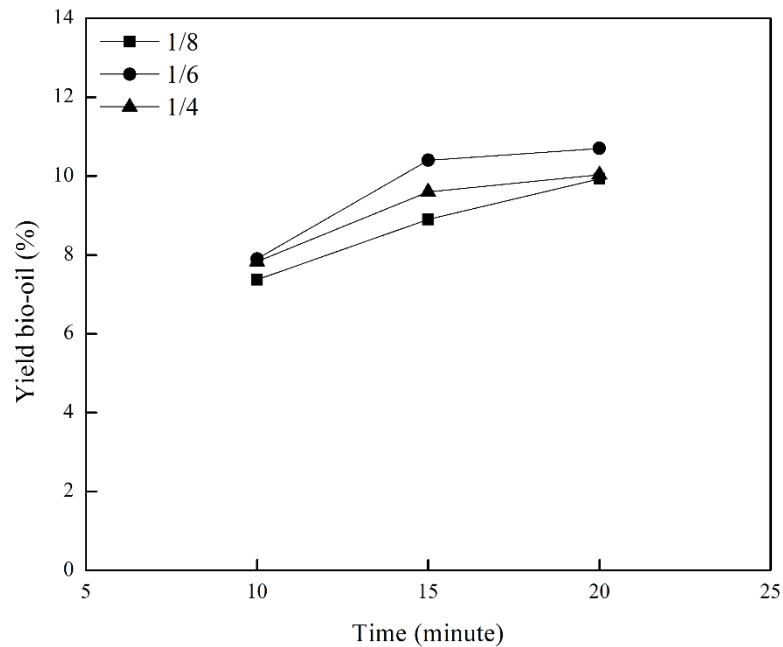
Gambar IV.8. Perbandingan semua produk terhadap yield pada berbagai daya *microwave* menggunakan rasio 1:4

Seperti terlihat pada gambar IV.8, produk *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan memiliki kecenderungan peningkatan yang sama seperti pada gambar IV.6 dan IV.7 yang masing-masing pada rasio 1/8 dan 1/6 pada berbagai daya *microwave* yaitu meningkat dari daya 400 watt ke daya 600 watt sebesar 65,50% dengan perolehan yield terbesar sebesar 16,60% pada daya 600 watt. Ketika kekuatan *microwave* meningkat, hasil *bio-oil (wet basis)* juga akan meningkat pada awalnya namun kemudian menurun dengan peningkatan daya *microwave*. Hal ini telah dijelaskan di bagian sebelumnya. Namun, pada penggunaan rasio 1:4 ini, hal lain diperoleh bahwasanya char semakin menurun dengan peningkatan daya sedangkan gas semakin meningkat dengan peningkatan daya pula. Seperti yang terlihat dari gambar, semakin besar daya *microwave*, semakin rendah hasil residu padat. Hal ini diindikasikan karena ketika daya *microwave* menjadi lebih besar, kavitasasi dan kapasitas penyerapan *microwave* oleh mikroalga menjadi lebih

kuat, dan kemudian seluruh suhu bahan tersebut menjadi lebih tinggi, sehingga dekomposisi makromolekul menjadi produk-produk mikromolekul lebih mudah terjadi, oleh karena itu char berkurang dan hasil *bio-oil (wet basis)* dan gas meningkat. Selain itu, daya *microwave* yang lebih tinggi dengan mudah menghasilkan molekul yang lebih kecil dan menguntungkan untuk menghasilkan *bio-oil (wet basis)* dan gas (Menéndez dkk., 2007).

IV.4. Pengaruh Waktu terhadap Yield Produk

Pengaruh penggunaan *microwave* sebagai pemanas pada telah dikemukakan oleh Guerra, dkk (2013) yang menyatakan bahwa *microwave* dapat mempercepat sintesa organik dengan waktu yang relatif lebih singkat dibandingkan dengan pemanasan konvensional akibat peningkatan kecepatan reaksi sebagaimana dinyatakan melalui hukum Arrhenius bahwa semakin lamanya waktu reaksi maka kontak antara molekul reaktan juga semakin besar dan pembentukan yield produk akan meningkat. Namun apabila telah terjadi kesetimbangan maka bertambahnya waktu tidak akan mempengaruhi yield produk. Oleh karena itu, berlandaskan hal tersebut, pada penelitian ini mengulas pengaruh dari waktu selama proses pirolisis berlangsung.

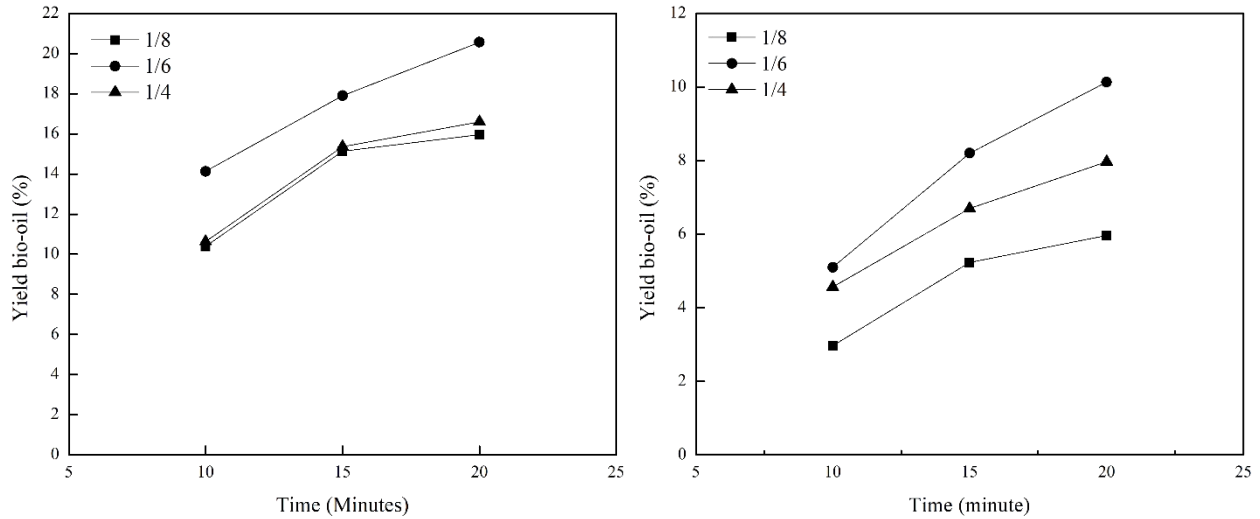


Gambar IV.9. Hubungan waktu pirolisis terhadap yield *bio-oil (wet basis)* pada daya 400 watt

Gambar IV.9. memperlihatkan pengaruh waktu terhadap yield *bio-oil (wet basis)* pada penggunaan daya 400 watt untuk setiap rasio katalis : mikroalga. Berdasarkan gambar tersebut, hasil, terlihat bahwa yield *bio-oil (wet basis)* semakin meningkat dengan peningkatan waktu pada penggunaan semua rasio dengan waktu optimum diperoleh pada menit ke-20 dengan yield *bio-oil (wet basis)* masing-masing sebesar 9,93% (rasio 1/8); 10,70% (rasio 1/6) dan 10,03% (rasio 1/4). Hal ini dapat dijelaskan bahwasanya ketika waktu pirolisis meningkat, suhu pirolisis akan meningkat karena lebih banyak energi radiasi yang diserap ketika suatu bahan tinggal lebih lama di medan *microwave*, dan lebih banyak molekul volatil yang akan dilepaskan dari mikroalga untuk membentuk *bio-oil (wet basis)* (Zhang dkk., 2018). Pada penjelasan ini, Wang, dkk (2012) menggambarkan bahwa proses *microwave-assisted pyrolysis* terbagi menjadi 4 langkah: (1) ketika waktu pirolisis meningkat menjadi sekitar 1 menit, suhu suatu bahan yang dipanaskan menjadi 116,6°C dan uap muncul di sepanjang tabung, (2) pada sekitar 1,5 menit, suhu pirolisis mencapai 152,2°C dan partikel biomassa mulai mengeluarkan asap putih atau uap pirolisis yang mencakup komponen *bio-oil (wet basis)* (terkondensasi) dan komponen syngas (tidak terkondensasi), (3) pada menit ke-4, pirolisis suhunya mencapai 419.0°C dan partikel-partikel mulai bercahaya, dan (4) mulai pada menit ke-6 dan seterusnya, suhu pirolisis meningkat stabil dan uap pirolisis meningkat, lalu mencapai puncaknya, dan akhirnya menurun seiring waktu pirolisis berakhir (Wang dkk., 2012). Gambaran yang dipaparkan oleh Wang, dkk (2012) merupakan gambaran secara jelas terjadi pada penelitian ini.

Peningkatan selalu terjadi dari menit ke-10 hingga menit ke-20 untuk masing-masing mana peningkatan dari menit ke-10 hingga menit ke-15 untuk masing-masing rasi katalis 1/8; 1/6; dan 1/4 berturut-turut adalah 20,76%; 31,65% dan 22,61%. Sedangkan pada penggunaan waktu dari menit ke-15 hingga menit ke-20, tetap terjadi peningkatan namun peningkatannya tidak signifikan dengan hasil untuk masing-masing rasi katalis 1/8; 1/6; dan 1/4 berturut-turut adalah 11,57%; 2,88% dan 4,48%. Hal ini menunjukkan bahwa waktu pirolisis yang semakin lama tidak memberikan hasil yang cukup signifikan dalam menghasilkan yield *bio-oil (wet basis)* yang semakin tinggi. Hal tersebut dikarenakan, terlalu lama waktu pirolisis akan menghasilkan suhu pirolisis

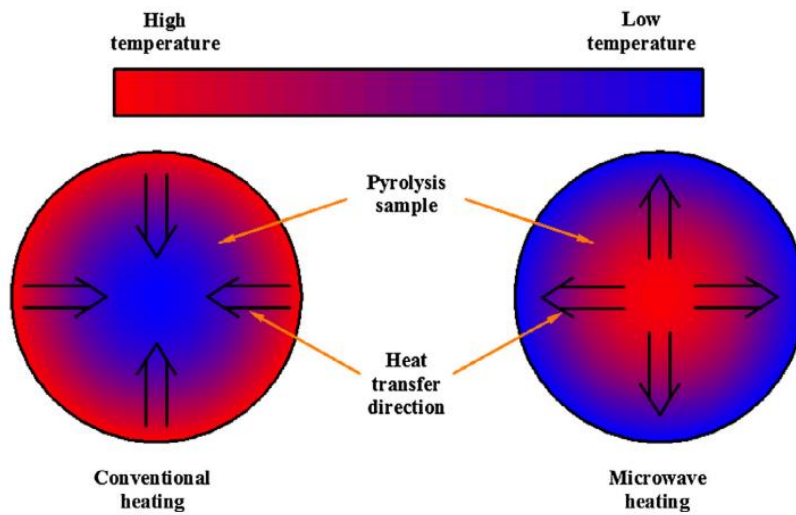
yang terlalu tinggi sehingga akan menghasilkan gas yang tidak bisa dikondensasi daripada uap yang bisa dikondensasi (Zhang dkk., 2018). Hasil serupa juga diperlihatkan pada penggunaan daya 600 dan 800 watt yang mana yield *bio-oil (wet basis)* tertinggi diperoleh pada penggunaan waktu pirolisis pada menit ke-20 untuk setiap masing-masing rasio penggunaan katalis terhadap mikroalga. Hal tersebut dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar IV.10. (sisi kiri) Hubungan waktu pirolisis terhadap yield *bio-oil (wet basis)* pada daya 600 watt, (sisi kanan) Hubungan waktu pirolisis terhadap yield *bio-oil (wet basis)* pada daya 800 watt

IV.5. Perbandingan *conventional* dan *microwave-assisted pyrolysis*

Terdapat dua metode untuk menghasilkan panas dalam proses pirolisis yaitu pemanasan secara konvensional dan *microwave*. Kedua sumber panas tersebut dapat diilustrasikan sesuai pada gambar IV.11.

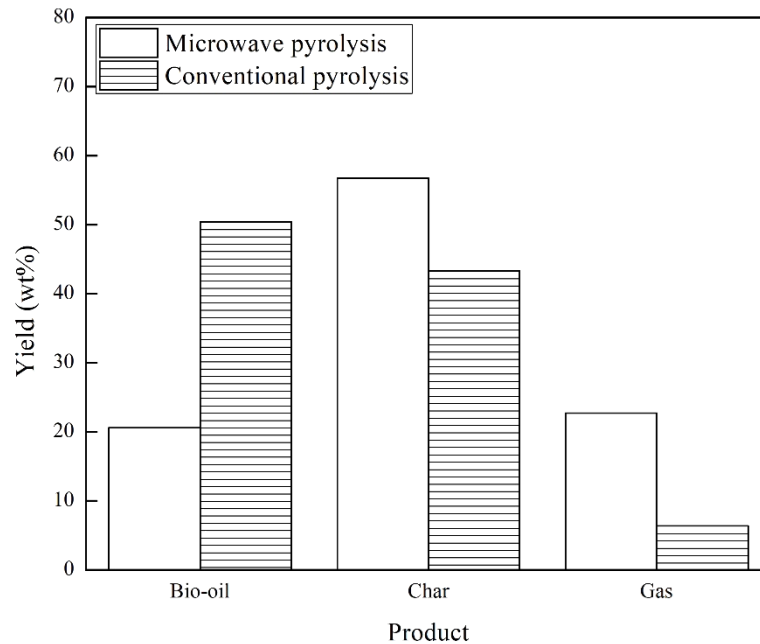


Gambar IV.11. Perbandingan pemanasan secara konvensional dan *microwave*

Gambar IV.11. menunjukkan perbedaan pirolisis biomassa dengan pemanasan konvensional dan pemanasan berbantuan *microwave*. Dalam pirolisis konvensional, energi ditransfer ke sampel biomassa melalui proses konversi, radiasi atau konduksi. Selain itu, harus ada kontak fisik antara sumber pemanas dan sampel biomassa. Ini telah terbukti sangat tidak efisien karena sejumlah besar energi yang dibutuhkan untuk meningkatkan suhu bahan baku. Sedangkan pirolisis berbantuan *microwave* berbeda dari pirolisis konvensional karena menggunakan gelombang mikro untuk menghasilkan panas dalam sampel bahan baku dan juga tidak adanya kontak fisik antara sampel dan sumber pemanas, sebaliknya gelombang mikro menembus sampel bahan baku dan menyebabkan molekul di dalam bergetar. Ini terjadi sebagai akibat dari perubahan cepat dalam arah gelombang mikro yang mengenai sampel. Penggunaan gelombang mikro dalam pirolisis telah terbukti lebih efisien karena pola pemanasannya, dalam pirolisis konvensional panas ditransfer dari lapisan luar sampel ke arah interior. Hal ini mengakibatkan pemanasan yang tidak merata dan kuantitas serta kualitas *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan terdegradasi. Dalam pemanasan *microwave*, bagian dalam sampel dipanaskan terlebih dahulu dan secara bertahap menyebar ke sebagian besar wilayah luar sampel. Sebagai hasilnya pemanasan lebih seragam dan ini memberikan hasil yang lebih besar dari *bio-oil (wet basis)*. Kualitas

bio-oil (wet basis) yang dihasilkan juga lebih baik karena lebih banyak komponen kimia dalam sampel bahan baku dipecah menjadi produk cair (Morgan dkk., 2017).

Analisis ini didukung dengan data penelitian yang telah dilakukan pada penelitian Rifa, dkk. (2019) yang dibandingkan pada penelitian ini dengan menggunakan bahan baku dan katalis yang sama dengan masing-masingnya mikroalga kering *Chlorella sp.* dan karbon aktif. Perbandingan ini dilakukan dengan mengambil data terbaik dari setiap penelitian. Rifa, dkk (2019) mendapatkan hasil terbaik pada kondisi waktu pirolisis selama 4 jam dan penggunaan mikroalga berbanding katalis 1:100. Sedangkan pada penelitian ini mendapatkan hasil terbaik pada waktu pirolisis selama 20 menit dan penggunaan katalis berbanding mikroalga dengan perbandingan 1/6. Distribusi produk yang dihasilkan dari pirolisis konvensional maupun pirolisis berbantuan *microwave* ditunjukkan dari gambar IV.12.



Gambar IV.12. Distribusi produk *conventional* dan *microwave-assisted pyrolysis*.

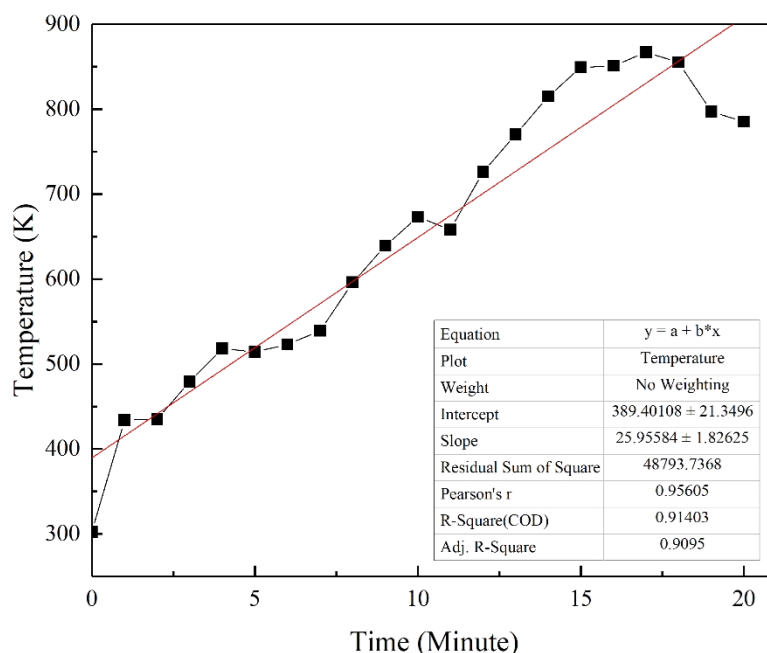
Berdasarkan gambar berikut, distribusi produk *bio-oil (wet basis)*, char dan gas dari hasil pirolisis konvensional berturut-turut sebesar 50,38%; 43,27%; 6,35%. Sedangkan untuk pirolisis berbantuan gelombang mikro hasil *bio-oil (wet basis)*, char dan gasnya berturut-turut 20,57%; 56,73% dan 22,70%.

Meninjau produk *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan dari kedua metode tersebut, penggunaan *microwave* lebih efektif dibandingkan metode konvensional. Meskipun secara grafik *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan lebih kecil, namun jika ditinjau dari segi waktu proses, *microwave-assisted pyrolysis* mampu menghasilkan *bio-oil (wet basis)* dalam waktu 12 kali lipat lebih singkat dan hasilnya mencapai 40,80% nya dari *bio-oil (wet basis)* secara konvensional. Hal ini dikarenakan *microwave* memiliki laju pemanasan yang jauh lebih tinggi dibandingkan pemanasan secara konvensional sehingga mampu memecah produk makromolekul menjadi material mikromolekul yang dapat terkondensasi (*bio-oil (wet basis)*) maupun tidak terkondensasi (gas) (Huang, dkk, 2016). Hal ini terbukti bahwa produk gas dari proses *microwave-assisted pyrolysis* 3,57 kali lebih banyak dari gas yang dihasilkan secara konvensional. Hal ini menyiratkan bahwa, ketika uap produk dilepaskan oleh devolatilisasi dari proses pirolisis mikroalga, lebih banyak hidrokarbon teruapkan yang dapat dikonversi menjadi gas pada reaksi dengan suhu yang lebih tinggi. Meskipun pengurangan dalam hasil padatan dari kedua metode ini tidak terdefiniskan secara jelas. Namun bisa dianalisis dari produk *bio-oil (wet basis)* yang diperoleh menggunakan *microwave-assisted pyrolysis* lebih sedikit pada waktu yang jauh lebih singkat dibandingkan dengan pirolisis konvensional.

IV.6. Kinetika Reaksi

IV.6.1. Pengaruh Tingkat Laju Pemanasan (β)

Kondisi operasi yang digunakan dalam analisis pengaruh tingkat laju pemanasan ini diambil dari parameter terbaik dari variabel-variabel yang digunakan, yaitu daya *microwave* 600 watt selama 20 menit dengan penggunaan rasio katalis terhadap mikroalga sebesar 1/6. Tingkat laju pemanasan (β) penting dalam proses pirolisis ini karena laju pemanasan yang tinggi mendorong waktu reaksi yang singkat dan dapat mengarahkan ke suhu yang lebih tinggi dalam mendegradasi makromolekul (Ng, dkk., 2014)



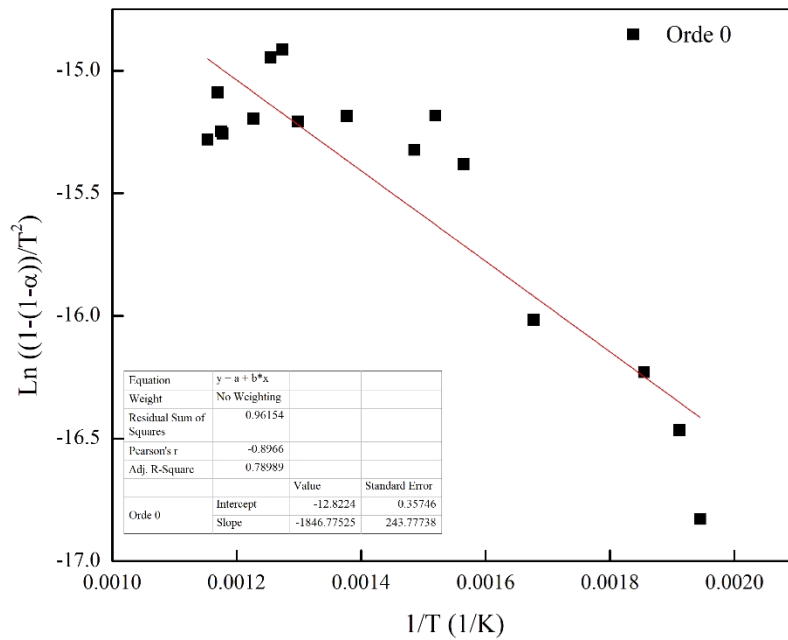
Gambar IV.13. Pengaruh waktu pirolisis terhadap kenaikan suhu pirolisis pada proses *microwave-assisted pyrolysis*

Gambar IV.13 memberikan persamaan garis $y = 25,9558x + 389,4011$. Sesuai dengan persamaan yang diberikan oleh Coats & Redfern (Coats and Redfern 1964) yang menyatakan laju pemanasan adalah turunan pertama dari hubungan suhu terhadap waktu sehingga laju pemanasan, $\beta = \frac{dT}{dt}$ yang diperoleh sebesar 25,9558 K/min.

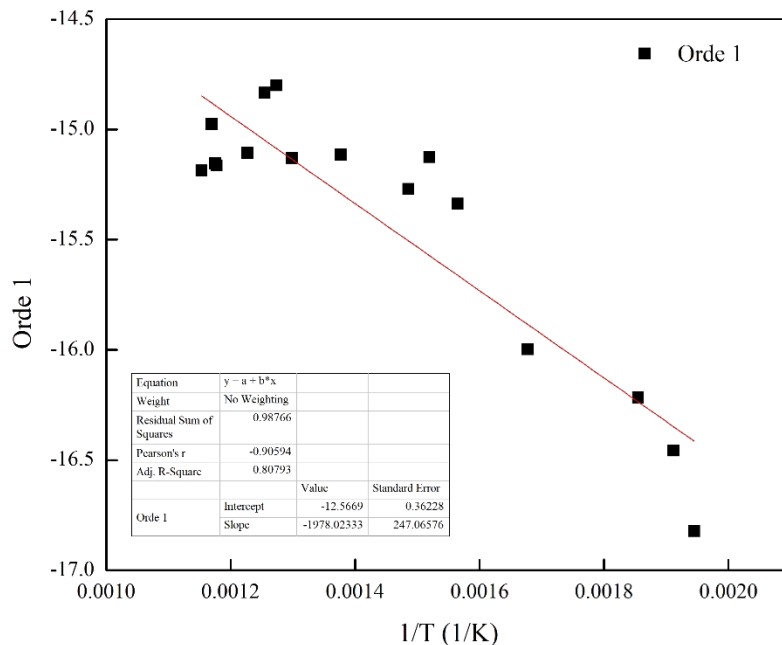
IV.6.2. Model Kinetika *Microwave-assisted Pyrolysis*

Model kinetika ini digunakan untuk menganalisis hasil terbaik dari penelitian yang telah dilakukan yaitu pada daya *microwave* 600 watt selama 20 menit dengan penggunaan rasio katalis terhadap mikroalga, 1/6. Pemecahan proses pirolisis mulai terjadi pada menit ke 04.30 detik yang dibuktikan dengan kondensat telah terbentuk dan model ini menggunakan metode Coats & Redfern (1964). Metode Coats & Redfern merupakan metode integral yang telah digunakan oleh beberapa peneliti (Huang, dkk, 2016; Morgan dkk., 2017; Liu dkk., 2019). Perlu diketahui, analisis ini dilakukan dengan menambahkan termokopel ke dalam labu alas bulat dengan memastikan labu alas bulat bebas dari kadar oksigen dengan menggunakan pompa vakum.

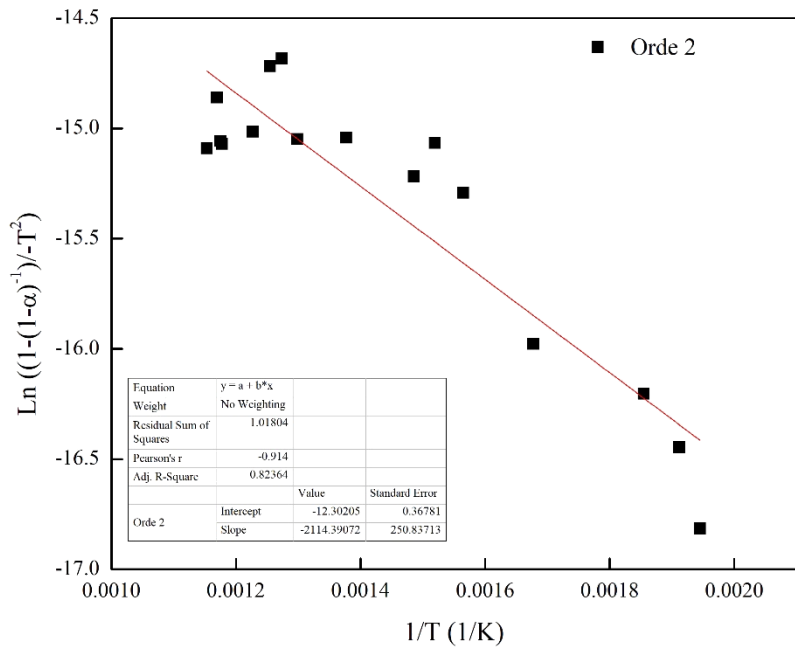
Pada bagian analisis kinetic didasarkan dari berat *bio-oil (wet basis)* yang dihasilkan setiap menit dan dihitung fraksinya (α) serta menggunakan laju pemanasan sebesar 25,9558 K/min. Dalam memastikan model terbaik, analisis ini memperkirakan semua orde.



Gambar IV.14. Grafik prediksi orde reaksi (n) untuk orde reaksi 0



Gambar IV.15. Grafik prediksi orde reaksi (n) untuk orde reaksi 1



Gambar IV.16. Grafik prediksi orde reaksi (n) untuk orde reaksi 2

Berdasarkan grafik IV.14 – IV.16. persamaan garis linier dengan nilai R² mendekati 1 adalah grafik IV.16 dengan nilai orde 2, sehingga reaksi degradasi mikroalga dengan proses *microwave-assisted pyrolysis* memiliki model kinetika dengan orde 2. Persamaan garis lurus dari gambar IV.16. adalah $y = -2114,3907x - 12,3020$ dengan nilai slope/kemiringan dapat dinyatakan sebagai $\frac{-E_a}{R}$ dan intercept dengan nilai $\ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right]$ sehingga diperoleh nilai dari A, faktor pre-eksponensial, energi aktivasi (Ea) dengan menggunakan laju pemanasan, β sebesar 25,9558 K/min dan tetapan gas, R sebesar 8,314 J/mol.K. Model kinetika *microwave-assisted pyrolysis* dari mikroalga *Chlorella sp.* dengan bantuan katalis karbon aktif ditampilkan pada tabel IV.2.

Tabel IV.2. Kinetika *microwave-assisted pyrolysis* dari mikroalga *Chlorella sp.*

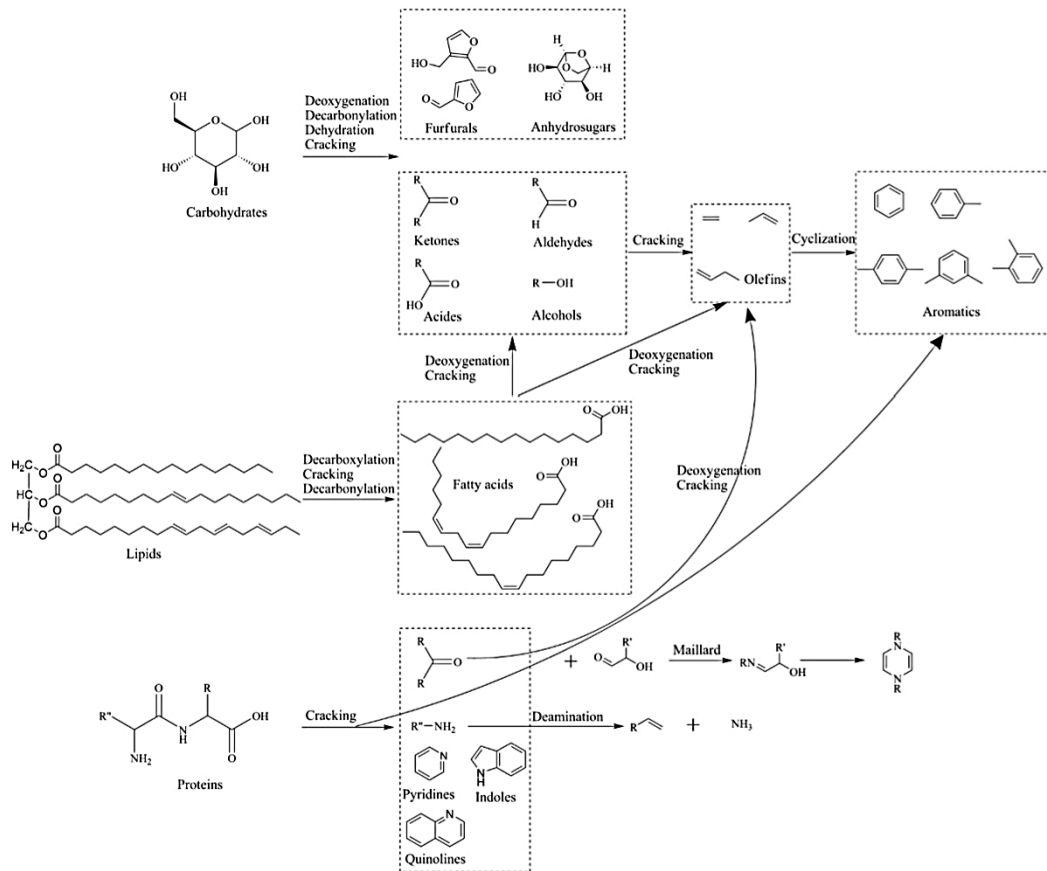
Produk	Slope	Intercept	Ea (kJ/mol)	A (1/menit)	K (1/menit)
Bio-oil					k
(wet basis)	-2114,3907	-12,3020	17,5790	2,4930	$= 2,4930 \exp\left(-\frac{2114,3907}{T}\right)$

IV.7. Mekanisme *Microwave-assisted pyrolysis* dari Mikroalga *Chlorella sp.*

Biomassa mikroalga *Chlorella sp.* memiliki komposisi biokimiawi yang sangat kompleks dengan komponen primer mengandung protein, lipid, dan karbohidrat, yang

masing-masingnya memberikan kontribusi terhadap setiap komponen yang dihasilkan dalam proses pirolisis. Berdasarkan beberapa kajian literatur ((Du dkk. 2013; Yang dkk. 2019) dan menggabungkan temuan-temuan dari beberapa literatur tersebut, Gambar IV.17. merupakan *postulat pathways* yang memungkinkan dalam menggambarkan *microwave-assisted pyrolysis* dari mikroalga *Chlorella sp.*

Karbohidrat dalam mikroalga dalam bentuk polisakarida dan oligosakarida. Produk pirolitik utama karbohidrat adalah anhydrosugars dan furfurals, yang dihasilkan melalui hidrolisis, perengkahan, dan dehidrasi. Reaksi seperti dekarboksilasi dan deoksigenasi membentuk keton, aldehida, asam, dan alkohol, yang selanjutnya membentuk olefin. Reaksi siklisasi mengubah olefin menjadi aromatik. Reaksi seperti dekomposisi, Diels-Alder, alkilasi, siklisasi, *steam reforming*, *water gas shift*, dan banyak lainnya juga dapat terjadi pada proses pirolisis (Maher dkk., 2007).



Gambar IV.17. Postulat Pathways *Microwave-assisted Pyrolysis* dari Mikroalga (Yang dkk. 2019)

Jenis lipid yang umum ada dalam bentuk trigliserida. Selama pirolisis, trigliserida pertama-tama dapat dihidrolisis atau dipecah untuk memutus rantai asil dari gliserol, menghasilkan asam lemak rantai panjang. Asam lemak dapat didekarboksilasi, didekarbonasi, dideoksigenasi, dan/atau dipecah untuk membentuk keton, aldehida, asam, alkohol, dan hidrokarbon rantai pendek (seperti olefin). Olefin dapat dikonversi menjadi hidrokarbon aromatik melalui reaksi siklisasi dan aromatisasi (Maher, 2007).

Protein yang disusun oleh asam amino, selama proses pirolisis akan menghasilkan sebagian besar hidrokarbon aromatik (seperti toluena, xylene, dan fenol) dan senyawa N-heterosiklik seperti indol, piridin dan quinoline. Olefin juga dapat diproduksi dari beberapa perantara melalui reaksi perengkahan, deoksigenasi, dan deaminasi. Asam amino juga mengalami deaminasi, metilasi langsung, dekarboksilasi, dehidrasi, dekarbilasi, siklisasi, dimerisasi, dan homonolisis, menghasilkan amonia, CO₂, amina, nitril, dan sebagainya yang fasenya dalam bentuk gas. Selain itu, protein dapat bereaksi dengan karbohidrat melalui reaksi *Maillard* (reaksi dari senyawa amino dengan aldehyd/keton yang terkait dengan pembentukan bahan polimer berwarna kecoklatan yang selanjutnya dapat bereaksi membentuk berbagai senyawa aromatik seperti fenol, piridin, pirol, dan indol). Hal ini diperkuat pada hasil penelitian ini bahwasanya hasil *bio-oil (wet basis)* maupun produk yang terbentuk berwarna kecokelatan. Selain itu, analisis penjabaran dari *postulat pathway* berikut dapat dijelaskan dan dibuktikan pada analisis karakteristik dari GC-MS maupun FTIR

IV.8. Analisa Karakteristik Produk Biofuel

IV.8.1. Analisa Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)

Hasil bi-oil yang didapatkan dari parameter-parameter terbaik, selanjutnya dilakukan analisa GC-MS untuk menentukan komponen-komponen yang terkandung di dalam produk tersebut. Komponen-komponen yang diperoleh, kemudian dikategorikan sebagai senyawa alifatis, aromatis, alkohol, fenol, senyawa bernitrogen, *fatty acid methyl ester* (FAME) dan *Polycyclic Aromatics Hydrocarbons* (PAHs).

Tabel IV.3. Hasil Analisa GC-MS dari *bio-oil (wet basis) Chlorella sp.*

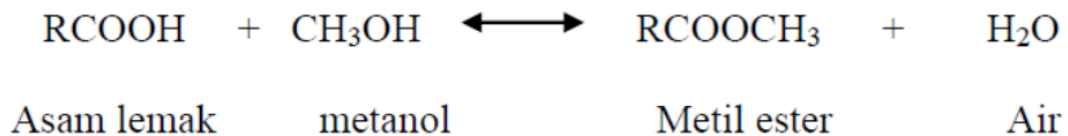
Kategori	Senyawa	Area (%)
Alifatis		15.66
	(1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1] hept-2-ene	0.86
	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)	0.84
	gamma.-Terpinene	0.77
	1-Tetradecene	1.01
	8-Heptadecene	0.87
	Neophytadiene	4.83
	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	1.04
	Heptadecane	0.81
	Cyclohexene, 6-ethenyl-6-methyl-1-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-, (S)	1.90
	4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	1.44
	(1R,3E,7E,11R)-1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-di ene	1.29
Alkohol		7.74
	Terpinen-4-ol	0.97
	Terpineol	6.77
Fenol		5.01
	Phenol	1.68
	Phenol, 3-methyl-	3.33
Senyawa bernitrogen		8.58
	Benzenopropanenitrile	1.67
	alpha.-terpynil acetate	2.17
	Indole	3.37
	Benzothiazole	0.8
	Quinoline	0.57
Aromatis		44.5

Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)- alpha.-Santalol	5.92 1.10
Aromandendrene	1.58
Dimethyl phtalate	0.77
Eucalyptol	17.19
D-Limonene	2.96
Humulene	2.38
Patchouli alcohol	3.09
caryophyllene oxide	3.59
p-Cymene	5.92
FAME	4.34
Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	1.23
Hexadecanoic acid, methyl ester	0.91
Dodecanoic acid, methyl ester	2.20
Polycyclic Aromatics Hydrocarbons (PAHs)	12.65
2-Naphthalenemethanol, decahydro-.alpha.,.alpha.,4a- trimethyl-8-methylene-, [2R-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)]	4.55
2-Naphthalenemethanol, 1,2,3,4,4a,-octahydro- .alpha.,.alpha.,4a,8-tetramethyl-, (2R-cis)	2.54
1H-cyclopropa[a]naphthalene, decahydro-1,1,3a-trimethyl- 7-methylene-, [1aS- (1a.alpha.,3a.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]	2.86
Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1- methylethenyl)-, [4aR-(4a.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]	1.53
Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1- methylethylidene),(4aR-trans)	1.17
Unidentified	1.52

Kuantitatif dari komponen dihitung berdasarkan proporsi relatif (%area) dari hasil puncak kromatografi yang ditunjukkan pada tabel IV.3. Berdasarkan senyawa-senyawa yang dihasilkan, hidrokarbon adalah komponen berharga dalam *bio-oil (wet basis)* dari sudut pandang aplikasi bahan bakar. Secara garis besar, komponen-komponen yang terkandung dalam *bio-oil (wet basis)* berdasarkan analisa GC-MS ini, sesuai dengan *postulat pathway* yang dilaporkan oleh Yang dkk. (2019).

Secara khusus, senyawa-senyawa alifatis yang terbentuk pada *bio-oil (wet basis)* ini, baik senyawa-senyawa olefin (alkena), senyawa alkana, senyawa-senyawa turunan eter, aldehid yang dilaporkan dalam analisa GC-MS merupakan hasil dari dekarboksilasi dan deoksigenasi maupun perengkahan dari makromolekul karbohidrat yang terkandung, begitu juga senyawa-senyawa alcohol yang terbentuk seperti terpineol yang merupakan hasil dehidrasi dari karbohidrat.

Selain itu, hidrokarbon aromatis yang dapat berfungsi sebagai bahan kimia industri dan dapat juga digunakan sebagai aditif bahan bakar transportasi untuk meningkatkan nilai oktan ini terbentuk dari proses siklisasi dari senyawa-senyawa olefin yang terbentuk. Senyawa fenol sebanyak 5.01% dapat terbentuk dari kandungan lipid yang terpirolisis sehingga dapat terpecah dan membentuk senyawa hidrokarbon. Sedangkan *fatty acid methyl ester (FAME)* sebesar 4.34% terbentuk dari pecahnya lipid yang memiliki kandungan TGA yang cukup besar. Berdasarkan laporan dari Yang, dkk., (2019) bahwasanya hasil dari pirolisis mikroalga akan menghasilkan senyawa asam lemak hasil dari hidrolisis trigiliserida. Namun, hasil GC-MS pada penelitian ini menghasilkan *Fatty Acid Methyl Ester (FAME)*. Hal ini dikarenakan, pada kandungan *bio-oil (wet basis)* ini terdapat kandungan Alkohol yang jika berkontak dengan asam lemak akan mengalami reaksi esterifikasi dan membentuk senyawa *methyl ester* sesuai dengan persamaan berikut.

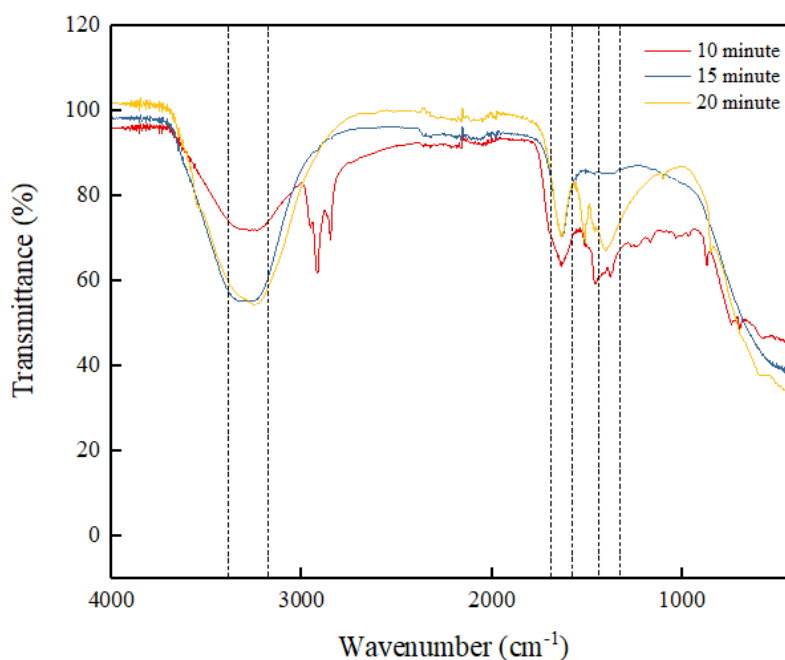


Gambar IV.18. Persamaan Reaksi Esterifikasi

Sehingga, hal ini dapat menjawab alasan terbentuknya senyawa *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) pada *bio-oil (wet basis)* ini. Senyawa-senyawa hasil dari perengkahan protein dan merupakan hasil dari reaksi *Maillard* juga terbentuk dari penelitian ini seperti Benzenopropanitrile, Indole, Quinoline. Sehingga warna kecokelatan dari produk dapat terjawab dengan adanya kandungan dari senyawa-senyawa hasil dari reaksi tersebut. Sehubungan dengan adanya kandungan unsur nitrogen (N) yang hadir dalam mikroalga *bio-oil (wet basis)*, terutama berasal dari asam amino (mis., protein). Hal ini menjadi masalah yang cukup penting saat mempertimbangkan *bio-oil (wet basis)* yang berasal dari mikroalga untuk diaplikasikan pula menjadi biofuel karena keberadaan senyawa yang mengandung N akan menyebabkan efek yang merugikan, seperti pelepasan NO_x ketika *bio-oil (wet basis)* dibakar. Oleh karena itu, menurunkan kandungan N dalam *bio-oil (wet basis)* menjadi diperlukan untuk membuatnya menjadi pilihan yang lebih ramah lingkungan (Lee, dkk., 2019). Selain itu, sekitar 12,65% PAH juga terdeteksi. Hal ini diindikasikan karena komposisi produk cair begitu kompleks, peningkatan lebih lanjut, seperti denitrogenasi dan deoksigenasi, akan diperlukan untuk membuat *bio-oil (wet basis)* cocok sebagai bahan bakar mesin (Du dkk., 2011).

IV.8.2. Analisa *Fourier Transform-Infrared* (FTIR) Spectrometer

Analisa ini dilakukan dengan tujuan mengetahui karakteristik gugus fungsi yang terdapat di dalam *bio-oil (wet basis)*. Gambar IV.19. menunjukkan spektrum FTIR *bio-oil (wet basis)* dari *Chlorella sp.* pada penggunaan daya *microwave* 600 watt, rasio katalis terhadap mikroalga sebesar 1/6 pada waktu pirolisis 10;15 dan 20 menit. Hal ini menjadi penting untuk dilakukan analisa pada berbagai waktu pirolisis agar spektrum setiap waktu pirolisis dapat terlihat perubahannya sehingga proses pirolisis meliputi perengkahan, deoksigenasi, dekarboksilasi, deoksigenasi dan reaksi-reaksi lainnya sesuai dengan *postulat pathway* yang dijelaskan pada sub.bab IV.7 dapat tergambarkan dengan jelas berdasarkan waktu pirolisis yang digunakan pada parameter penelitian ini. Selain itu, analisa juga dilakukan untuk mendukung dari data hasil *gas chromatography – mass spectrometry* (GC-MS).



Gambar IV.19. Grafik FTIR dari *bio-oil (wet basis) Chlorella sp.* menggunakan *microwave-assisted pyrolysis*

Berdasarkan gambar IV.19. terlihat bahwa dari menit ke 10 hingga menit ke-20 telah terjadi degradasi dari mikroalga *Chlorella sp.* yang dibuktikan dengan perbedaan setiap grafik. Berdasarkan grafik tersebut, gugus-gugus fungsi yang terbentuk antara lain sebagai berikut.

Tabel IV.4. Gugus fungsi FTIR dari *bio-oil (wet basis) Chlorella sp.* (sumber : Socrates (2001))

<i>Wavenumber (cm⁻¹)</i>	Gugus fungsi	Golongan senyawa
3600 – 3200	O-H stretching	Fenol, Alkohol
3600 – 3200	N-H stretching	Amina
1680 – 1575	C=C stretching	Alkena
1550 – 1490	C=C stretching	Aromatis
1550 – 1490	N-H bending	Amida
1470 – 1325	C-H bending	Alkena

Berdasarkan tabel IV.4. mengindikasikan gugus fungsi yang terdapat dalam *bio-oil* (*wet basis*) yang diantaranya fenol, senyawa amina dan amida, senyawa aromatis, alkena, alkuna, dll.

IV.8.2. Analisa sifat fisikokimia *bio-oil* (*wet basis*)

Bio-oil (*wet basis*) dari mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* memiliki campuran senyawa-senyawa yang kompleks sehingga hal tersebut mempengaruhi dari sifat-sifat fisikokimia dari *bio-oil* (*wet basis*) tersebut. Berikut dilakukan analisis perbandingan *bio-oil* (*wet basis*) dari beberapa literatur dengan menggunakan proses yang sama (*microwave-assisted pyrolysis*).

Tabel IV.5. Sifat fisikokimia *bio-oil* (*wet basis*) dari penelitian ini dan beberapa literatur.

Sifat	Penelitian ini	<i>Chlorella sp.</i> (Du dkk., 2011)	Mikroalga <i>bio-oil</i> (<i>wet basis</i>) (Yang dkk., 2019)	Biomassa lignoselulosa (Huang, dkk, 2016)	Konvensional pirolisis <i>bio-oil</i> (<i>wet basis</i>) ((Huang, dkk, 2016)	Diesel Fuel
Densitas (gr/mL)	1.01	0,98	0,98 – 1,20	1,15	1.2	0,83
Viskositas 40°C (cP)	10.97	11	6 – 11	-	-	-
pH	9,30	9,33	9,30 – 9,90	2,50	2.5	-
HHV (MJ/kg)	43	30,70	26 – 42	15	16-19	43

Berdasarkan tabel IV.5., ditunjukkan sifat fisikokimia dari *bio-oil* (*wet basis*) pada penelitian ini dan dibandingkan dengan beberapa literatur. Data menunjukkan bahwa nilai kalor dari *bio-oil* (*wet basis*) pada penelitian ini sebesar 43 MJ/kg, dan hasil ini memiliki nilai yang lebih tinggi dari *bio-oil* (*wet basis*) yang diperoleh pada penelitian Du, dkk., (2011) dengan menggunakan mikroalga dengan jenis dan metode yang sama, lebih tinggi dari *bio-oil* (*wet basis*) yang diperoleh dari bahan baku biomassa selulosa (15–21 MJ/kg), lebih tinggi jika dibandingkan dengan *bio-oil* (*wet basis*) yang

diperoleh dengan metode konvensional dan memiliki kesamaan nilai kalor dengan Diesel fuel. Sehingga, hal ini bisa dikatakan bahwa *bio-oil (wet basis)* pada penelitian ini lebih baik daripada data dari penelitian-penelitian sebelumnya jika ditinjau dari nilai kalor (*higher heating value*). Hal ini menguntungkan sehingga pembakaran dari *bio-oil (wet basis)* dapat berjalan sempurna. Kerapatan *bio-oil (wet basis)* mikroalga adalah ~ 0,98-1,2 kg/L. Viskositas *bio-oil (wet basis)* tergantung pada kadar air dan komposisi kimianya. Jika air pirolitik dipisahkan, viskositasnya sekitar 79-100 cP. Jika air tidak dikeluarkan dari cairan pirolitik, viskositasnya sekitar 6-11 cP (Yang dkk. 2019). Sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa kandungan air dalam *bio-oil (wet basis)* dari penelitian ini masih ada. pH *bio-oil (wet basis)* mikroalga berada pada rentang 9,3-9,9, yang merupakan perbedaan yang signifikan dari *bio-oil* dari biomassa lignoselulosa.

IV.9. Optimasi Biofuel dari *Chlorella sp.* Menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM)

Pada optimasi dari biofuel *Chlorella sp.* menggunakan ***Response Surface Methodology*** ini hanya dilakukan untuk produk *bio-oil* yang diperoleh dengan menggunakan perangkat lunak *Design Expert Version 12.0.1.0* (State-ease Inc., Minneapolis, MN, USA). Hal ini dilakukan dengan tujuan untuk mengoptimasi proses *microwave-assisted pyrolysis* dari mikroalga *Chlorella sp* agar didapatkan kondisi optimum yang dapat menghasilkan yield *bio-oil* maksimum.

Faktor yang digunakan dalam mengoptimasi hasil yang diperoleh (*bio-oil*) digunakan tiga faktor yaitu daya *microwave* (watt) dengan nilai 400; 600; 800 watt, rasio katalis terhadap mikroalga (w/w) dengan nilai 1/8; 1/6; 1/4 (w/w) dan waktu pirolisis (minute) dengan rentang 10; 15; 20 menit yang dapat dilihat pada tabel IV.6. dengan menggunakan tipe Face-centered Central Composite Design (FCCD) dengan 3 level untuk setiap faktor yang diinterpretasikan dengan *coded value* (-1; 0 ; 1) dan 3 pengulangan pada titik pusat.

Tabel IV.6. Faktor dalam desain eksperimen

Faktor	Satuan	Level		
		Low	Middle	High
		-1	0	1
A: Microwave power	Watt	400	600	800
B: Pyrolysis time	Minute	10	15	20
C: Catalyst/microalgae	w/w	1/8	1/6	¼

Setelah memasukkan masing-masing nilai faktor pada perangkat lunak *Design Expert Version 12.0.1.0* (State-ease Inc., Minneapolis, MN, USA) diperoleh desain eksperimen sebanyak 17 percobaan dengan memasukkan yield bio-oil dari hasil eksperimen untuk mendapatkan yield bio-oil yang optimum dari mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* (MAP).

Tabel IV.7. Hasil dan desain eksperimen pada bio-oil *Chlorella sp.* menggunakan *microwave-assisted pyrolysis* (MAP) dengan Face-centered Central Composite Design (FCCD)

A: Microwave power (watt)	B: Pyrolysis time (minute)	C: Catalyst/microalgae (w/w)	Yield bio-oil (%)		
			Actual	Predicted	Residual
-1	-1	-1	7.37	7.09	0.28
-1	-1	1	7.83	7.20	0.63
0	0	0	17.90	17.22	0.68
-1	0	0	10.40	10.77	-0.37
1	-1	-1	2.97	2.74	0.23
0	1	0	20.57	18.99	1.58
0	0	0	15.50	17.22	-1.72
1	0	0	8.20	7.60	0.60
1	1	-1	5.97	6.66	-0.69
1	-1	1	4.57	4.37	0.20
1	1	1	7.97	8.31	-0.34

-1	1	1	10.03	10.32	-0.29
-1	1	-1	9.93	10.19	-0.26
0	-1	0	14.13	15.47	-1.34
0	0	0	17.80	17.22	0.58
0	0	1	15.36	15.56	-0.20
0	0	-1	15.13	14.69	0.44

Pada bio-oil dari mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* dilakukan analisis *Analysis of Variance* (ANOVA) untuk mengidentifikasi faktor-faktor dan interaksi penting yang mempengaruhi yield bio-oil dari penelitian ini. Hasil analisis ANOVA dapat dilihat pada tabel IV.8. Faktor penting yang mempengaruhi bio-oil ditunjukkan dengan nilai *p-value* kurang dari 5% (*p-value* < 0,05). Tabel IV.8. menunjukkan bahwa parameter independent yaitu berupa daya *microwave* (A) dan waktu pirolisis (B) memiliki pengaruh yang signifikan terhadap yield bio-oil karena memiliki nilai *p-value* < 0,05.

Tabel IV.8. *Analysis of Variance* (ANOVA) untuk hasil respon dari quadratic model dalam mengidentifikasi faktor-faktor yang signifikan

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	414.00	9	46.00	31.87	< 0.0001 significant
A-Power	25.22	1	25.22	17.47	0.0041
B-Time	30.98	1	30.98	21.46	0.0024
C-Ratio	1.93	1	1.93	1.34	0.2858
AB	0.3362	1	0.3362	0.2329	0.6441
AC	1.16	1	1.16	0.8004	0.4007
BC	0.0002	1	0.0002	0.0001	0.9909
A ²	173.00	1	173.00	119.87	< 0.0001
B ²	0.0006	1	0.0006	0.0004	0.9848
C ²	11.71	1	11.71	8.11	0.0247
Residual	10.10	7	1.44		

Lack of Fit	6.42	5	1.28	0.6961	0.6786 not significant
Pure Error	3.69	2	1.84		
Cor Total	424.11	16			

Std. Dev. = 1.20; $R^2 = 0.9762$; Adeq precision = 17.6395

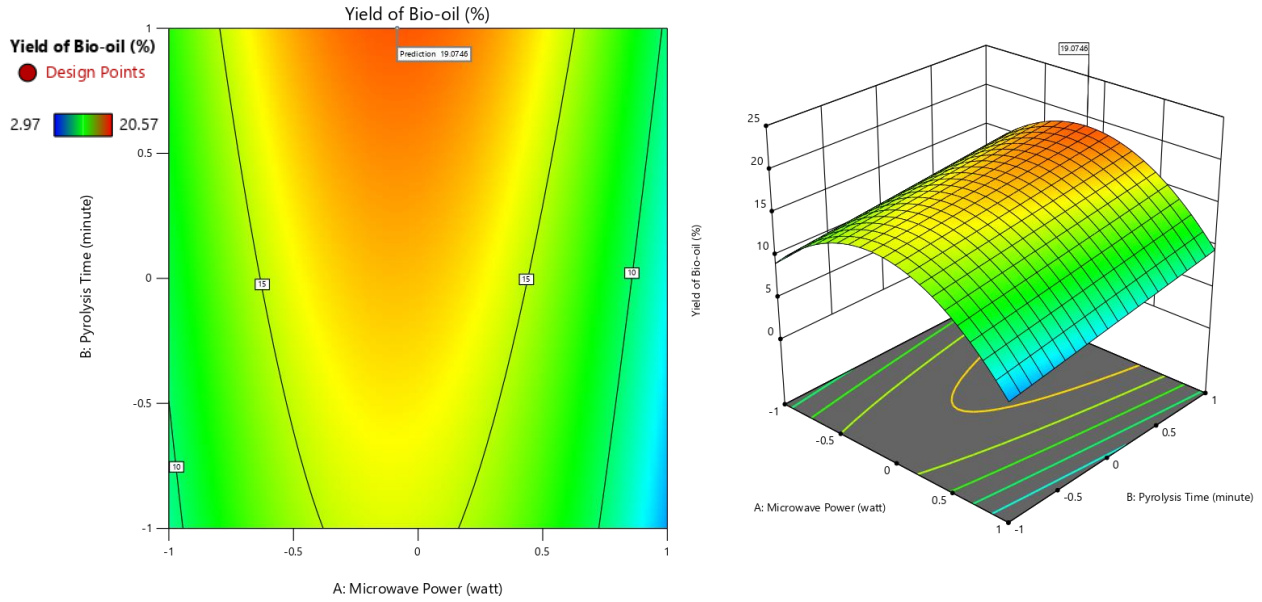
Analisis yang diberikan dari hasil ANOVA ini memberikan model yang signifikan dengan *p-value* yang lebih kecil dari 0,05. Berhubungan dengan hal tersebut juga, suatu model bisa digunakan ketika nilai dari *p-value* < 0,05, *f-value* > 0,05 dan didukung dengan nilai dari *lack of fit* yang menyatakan tidak signifikan. Meskipun dalam hasil ANOVA ini hanya memberikan faktor independent saja yang memiliki pengaruh yang signifikan sedangkan interaksi dari setiap faktor tidak memberikan pengaruh yang signifikan, namun jika ditinjau dari *lack of fit* yang menyatakan tidak signifikan sehingga model ini tetap bisa digunakan untuk pengoptimasian bio-oil. Peninjauan tingkat kesesuaian antara hasil eksperimen dengan model yang diberikan, dapat dilihat dari nilai R^2 yang memberikan nilai 0,9762. Berdasarkan nilai tersebut, nilai R^2 mendekati nilai 1 sehingga dapat dikatakan bahwa model yang diperoleh dapat digunakan untuk mempresetasikan hasil eksperimen dan memprediksi atau menentukan yield bio-oil dari hasil penelitian ini.

Selain itu, pada optimasi dari bio-oil menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* dengan FCCD juga dapat diperoleh persamaan yang dapat digunakan untuk memprediksi yield bio-oil yang diperoleh. Berdasarkan desain eksperimen yang telah dilakukan, maka yield bio-oil dapat diprediksi menggunakan persamaan (13).

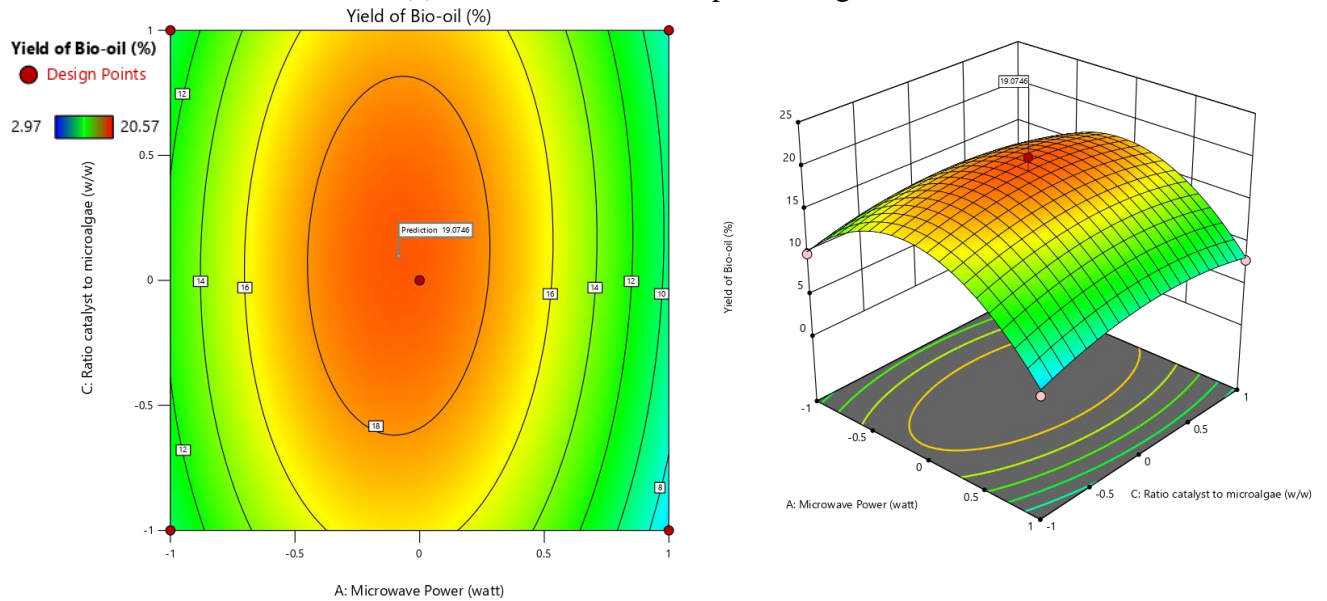
$$\text{Yield} = 17.2203 + (-1.588*A) + (1.76*B) + (0.439*C) + (0.205*AB) + (0.38*AC) + (0.005*BC) + (-8.03549*A^2) + (0.014507*B^2) + (-2.09049*C^2) \quad (13)$$

Dalam penelitian ini, untuk menguji pengaruh beberapa faktor terhadap respon berupa yield bio-oil dari mikroalga *Chlorella sp.*, maka dapat dilihat dari representasi grafik yang dikenal sebagai plot kontur. Plot kontur ini diperoleh dari model regresi yang terdapat pada persamaan (13) dan dapat dilihat pada gambar IV.19. Plot kontur yang

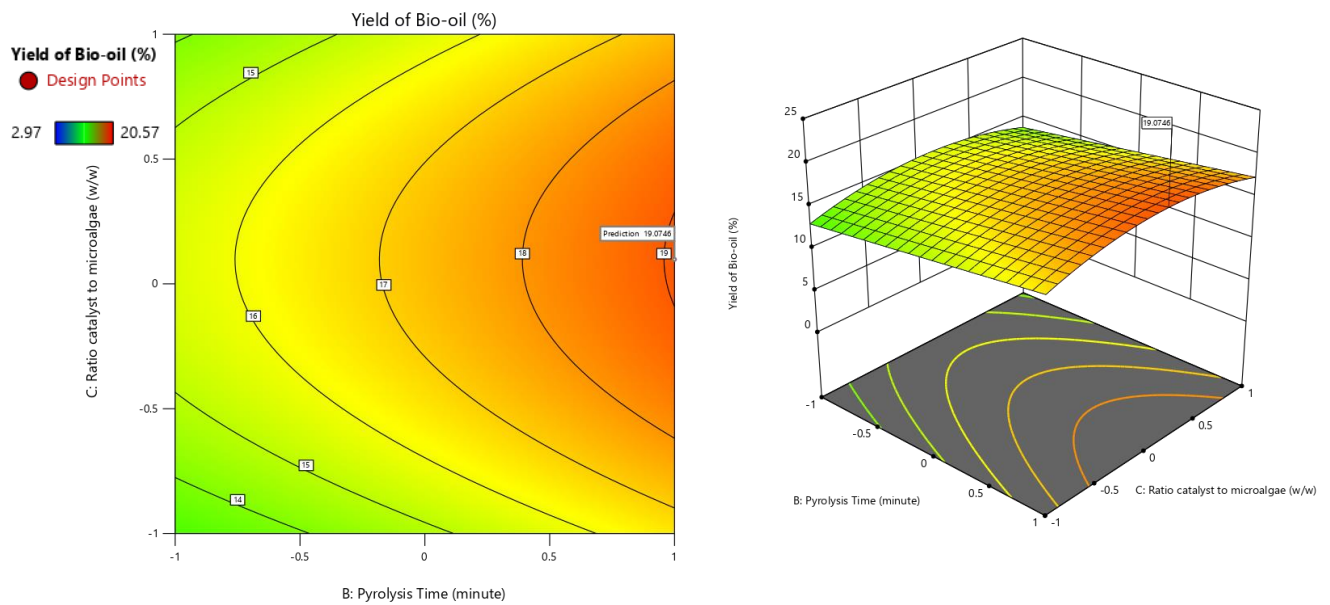
terdapat pada gambar IV.19 tersebut menunjukkan bahwa kondisi optimum untuk mendapatkan yield yang maksimum pada bio-oil menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* dengan tipe *Face-centered central composited design* (FCCD) adalah pada kondisi daya 583,277 watt; waktu pirolisis selama 20 menit dan perbandingan katalis terhadap mikroalga sebesar 0,194 (w/w) dengan yield bio-oil maksimum sebesar 19.075%.



(a) Ratio katalis terhadap mikroalga = 1/6 w/w



(b) Waktu pirolisis = 15 menit



(c) Daya microwave = 600 watt

Gambar IV.19. Plot kontur 2D dan 3D untuk yield bio-oil dari mikroalga *Chlorella sp.* menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* dengan *face-centered central composite design* (FCCD)

Optimasi menggunakan *response surface methodology* juga dapat digunakan dalam mengevaluasi model kinetika yang cocok untuk penelitian ini dengan melihat *Fit summary* yang diberikan dari perangkat lunak Design Expert Version 12.0.1.0 yang diberikan. Berdasarkan data yang ditampilkan bahwa model quadratic memiliki model yang disarankan untuk digunakan karena nilai dari *p-value* < 0,05 dan R^2 yang mendekati angka 1. Sehingga model kinetika yang telah dilakukan pada sub.bab IV.6. yang menyatakan bahwa model kinetika yang sesuai dengan penelitian ini adalah model kinetika dengan orde 2, memiliki kesesuaian dengan hasil optimasi bahwasanya model *quadratic* adalah model yang cocok untuk digunakan.

Tabel IV.9. *Fit Summary* beberapa Model berdasarkan respon Yield Bio-oil.

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	0.5752	0.0542	-0.0621	-0.4942	
2FI	0.9977	0.0398	-0.3751	-4.3947	
Quadratic	< 0.0001	0.6786	0.9456	0.8626	Suggested
Cubic	0.4528	0.7979	0.9517	0.3995	Aliased

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian produksi *biofuel* dari mikroalga *Chlorellasp.* Menggunakan proses *microwave-assisted pyrolysis* ini adalah sebagai berikut.

1. *Microwave-assisted pyrolysis* memiliki potensi yang sangat signifikan untuk dapat dikembangkan sebagai proses dalam menghasilkan *biofuel* dari mikroalga *Chlorella sp.* kering dengan bantuan karbon aktif, baik berupa bahan bakar cair maupun gas karena dapat menghemat waktu maupun energi. Produk yang dihasilkan dalam penelitian ini terdiri dari 3 fase yaitu fase cair (*bio-oil*), residu padat (*char*) dan produk berupa gas.
2. Waktu pirolisis, daya *microwave* dan perbandingan mikroalga terhadap katalis karbon aktif memiliki pengaruh dalam penelitian ini. Ketiga parameter tersebut dapat memberikan peningkatan *yield* dengan semakin meningkatnya kuantitas dari ketiga parameter tersebut dan *yield* akan cenderung konstan dan ataupun menurun ketika telah mencapai kesetimbangan. Kondisi optimum untuk *bio-oil* diperoleh pada saat waktu 20 menit, daya *microwave* 600 watt dan rasio 1:6 yaitu sebesar 20.57%.
3. Hasil analisis *microwave-assisted pyrolysis* termasuk pirolisis lambat dengan laju pemanasan, β pada setiap masing-masing daya sebesar 9,8909 K/min (400watt); 25,9558 K/min (600watt) dan 32,8458 K/min (800watt). Sedangkan terkait kinetika reaksi pada penelitian ini, dengan mengevaluasi kondisi terbaik dari hasil penelitian diperoleh jenis orde reaksi termasuk orde dua dengan energi aktivasi (E_a), faktor pre-eksponensial (A) dan konstanta reaksi (k) berturut-turut 17,5790 kJ/mol; 2,4390/menit; dan $k = 2,4930 \exp(-\frac{2114,3907}{T})$.
4. Karakteristik dari *biofuel* yang dihasilkan dalam penelitian ini adalah karakteristik dari *bio-oil* dengan senyawa-senyawa organik organik yang terkandung adalah senyawa alifatis, aromatis, fenol, FAME dan *polycyclic aromatic hydrocarbons*

(PAHs). Sedangkan karakteristik fisikokimia dari bio-oil terkait densitas, viskositas, dan pH masing-masing sebesar 1,01 gr/mL; 10,97 cP; 9,30.

V.2. Saran

Microwave-assisted pyrolysis tergolong penelitian baru yang dikembangkan di laboratorium proses kimia, departemen Teknik Kimia, FTI-ITS Surabaya, Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian-penelitian lanjutan terkait mempelajari parameter-parameter lainnya yang mempengaruhi proses pirolisis. Selain itu, perlu adanya memodifikasi peralatan sehingga tahan dalam suhu yang tinggi dan pendinginan dari gas volatil dapat dilakukan secara maksimal.

DAFTAR PUSTAKA

- Allport, H. B. 1997. Activated Carbon. Encyclopedia of Science and Technology. McGraw Hill Book Company. New York.
- Antunes, Elsa, Mohan V. Jacob, Graham Brodie, and Philip A. Schneider. 2018. "Microwave Pyrolysis of Sewage Biosolids: Dielectric Properties, Microwave Susceptor Role and Its Impact on Biochar Properties." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 129(November 2017):93–100.
- Arena, U., Mastellone, M.L., 2006. Fluidized Bed Pyrolysis of Plastic Wastes, J. Scheirs. ed, John Wiley & Sons, Ltd ISBN:0-470-02152-7. Canada. <http://dor.org/10.1002/0470021543.ch16>
- Babich, I. V., M. van der Hulst, L. Lefferts, J. A. Moulijn, P. O'Connor, and K. Seshan. 2011. "Catalytic Pyrolysis of Microalgae to High-Quality Liquid Bio-Fuels." *Biomass and Bioenergy* 35(7):3199–3207.
- Borges, Fernanda Cabral, Qinglong Xie, Min Min, Luis Antônio Rezende Muniz, Marcelo Farenzena, Jorge Otávio Trierweiler, Paul Chen, and Roger Ruan. 2014. "Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae Using Microwave Absorbent and HZSM-5 Catalyst." *Bioresource Technology* 166:518–26.
- Chemat F, Esveld E. 2001. *Microwave super-heated boiling of organic liquids : origin, effect and application*. Chemical Engineering & Technology 2001;24:735–44.
- Cheng, Jun, Tao Yu, Tao Li, Junhu Zhou, and Kefa Cen. 2013. "Using Wet Microalgae for Direct Biodiesel Production via Microwave Irradiation." *Bioresource Technology* 131:531–35.
- Chisti, Yusuf. 2007. "Doi:10.1016/J.Biotechadv.2007.02.001." *Biotechnology Advances* 25(3):294–306.
- Coats, A. .. and J. .. Redfern. 1964. "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data." *NATURE* 201(JANUARY 4, 1964).

- Demirbaş, Ayhan. 2006. "Oily Products from Mosses and Algae via Pyrolysis." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 28(10):933–40.
- Du, Zhenyi, Bing Hu, Xiaochen Ma, Yanling Cheng, Yuhuan Liu, Xiangyang Lin, Yiqin Wan, Hanwu Lei, Paul Chen, and Roger Ruan. 2013. "Catalytic Pyrolysis of Microalgae and Their Three Major Components: Carbohydrates, Proteins, and Lipids." *Bioresource Technology* 130:777–82.
- Du, Zhenyi, Yecong Li, Xiaoquan Wang, Yiqin Wan, Qin Chen, Chenguang Wang, Xiangyang Lin, Yuhuan Liu, Paul Chen, and Roger Ruan. 2011. "Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae for Biofuel Production." *Bioresource Technology* 102(7):4890–96.
- Gabriel C, Gabriel S, Grant EH, Halstead BSJ, Mingos DMP. 1998. *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. Chemical Society Reviews* 1998;27:213–24.
- Garfoth, A.A., et.al., 1998. Production of Hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor. *Appl. Catal.* 331-342.
- Goh, Chun Sheng and Keat Teong Lee. 2010. "A Visionary and Conceptual Macroalgae-Based Third-Generation Bioethanol (TGB) Biorefinery in Sabah, Malaysia as an Underlay for Renewable and Sustainable Development." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(2):842–48.
- Gong, Xun, Biao Zhang, Yang Zhang, Yongfu Huang, and Minghou Xu. 2014. "Investigation on Pyrolysis of Low Lipid Microalgae *Chlorella Vulgaris* and *Dunaliella Salina*." *Energy and Fuels* 28(1):95–103.
- Gong, Zhiqiang, Peiwen Fang, Zhenbo Wang, Qiang Li, Xiaoyu Li, Fanzhi Meng, Haoteng Zhang, and Lei Liu. 2019. "Catalytic Pyrolysis of Chemical Extraction Residue from Microalgae Biomass." *Renewable Energy* (xxxx).
- Goyal, H. B., D. Seal, and R. C. Ñ. Saxena, 2006. *Bio-fuels from thermochemical*

conversion of renewable resources : a review . Renew Sustainable Energy Rev
Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources : A review,”
no. January

Hartanto, S. dan Ratnawati. 2010. Pembuatan Karbon Aktif dari Tempurung Kelapa Sawit dan Metode Aktivasi Kimia. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol. 12, No. 1.

Hendra, D. 2006. Pembuatan Arang Aktif dari Tempurung Kelapa Sawit dan Serbuk Kayu Gergajian Campuran. Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan Bogor. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. Vol. 24, No. 2

Hu, Zhifeng, Xiaoqian Ma, and Chunxiang Chen. 2012. “A Study on Experimental Characteristic of Microwave-Assisted Pyrolysis of Microalgae.” *Bioresource Technology* 107:487–93.

Huang, Yu Fong, Pei Te Chiueh, Wen Hui Kuan, and Shang Lien Lo. 2013. “Microwave Pyrolysis of Rice Straw: Products, Mechanism, and Kinetics.” *Bioresource Technology* 142:620–24.

J. Aguado, D.P.S.A.J.M.E., 2006. *Catalytic Upgrading of Plastic Wastes*, 1st ed, Focus on Catalysts. Wiley and Sons, Ltd, Edithvale Australia.
<http://doi.org/10.1002/0470021543.ch3>

Jung, C.G. and A.F., 2006. Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach, in *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Technol. Approach, Feed. Recycl. Pyrolysis Waste Plast. J. Scheirs W. Kaminsky

Kappe CO, Stadler A, Mannhold R, Kubinyi H, Folkers G. 2006. *Methods and principles in medicinal chemistry: microwaves in organic and medicinal chemistry*. John Wiley & Sons

Kappe CO, Stadler A, Dallinger D, Mannhold R, Kubinyi H, Folkers G. 2012. *Microwaves in organic and medicinal chemistry*. John Wiley & Sons

- Kappe CO. 2004. *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*. *Angewandte Chemie International Edition* 2004;43:6250–84
- Kim, Sung Won, Bon Seok Koo, and Dong Hyun Lee. 2014. “A Comparative Study of Bio-Oils from Pyrolysis of Microalgae and Oil Seed Waste in a Fluidized Bed.” *Bioresource Technology* 162:96–102.
- Kuan, Wen Hui, Yu Fong Huang, Chi Cheng Chang, and Shang Lien Lo. 2013. “Catalytic Pyrolysis of Sugarcane Bagasse by Using Microwave Heating.” *Bioresource Technology* 146:324–29.
- Kuhnert N. 2002. *Microwave-assisted reactions in organic synthesis are there any nonthermal microwave effects?*. *Angewandte Chemie International Edition* 2002;41:1863–6.
- Kvech, Steve, and T. Erika. 1998. *Activated Carbon*. Department of Civil and Environmental Engineering. Virginia Tech University. United States of America
- Lee, Jechan, Eilhann E. Kwon, and Young Kwon Park. 2019. “Recent Advances in the Catalytic Pyrolysis of Microalgae.” *Catalysis Today* (January):0–1.
- Li, Longjun, Xiaoqian Ma, Qing Xu, and Zhifeng Hu. 2013. “Influence of Microwave Power, Metal Oxides and Metal Salts on the Pyrolysis of Algae.” *Bioresource Technology* 142:469–74.
- Liu, Cuixia, Xuejun Duan, Qishi Chen, Cong Chao, Zhenghao Lu, Qingji Lai, and Mallavarapu Megharaj. 2019. “Investigations on Pyrolysis of Microalgae *Diplosphaera* Sp. MM1 by TG-FTIR and Py-GC/MS: Products and Kinetics.” *Bioresource Technology* 294(July):122126.
- Luque, Rafael, Lorenzo Herrero-Davila, Juan M. Campelo, James H. Clark, Jose M. Hidalgo, Diego Luna, Jose M. Marinas, and Antonio A. Romero. 2008. “Biofuels: A Technological Perspective.” *Energy and Environmental Science* 1(5):542–64.

- Maher, K. D. and D. C. Bressler. 2007. "Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals." *Bioresource Technology* 98(12):2351–68.
- McKendry, Peter. 2002. "Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies." *Bioresource Technology* 83(1):47–54.
- Menéndez, J. A., A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E. G. Calvo, and J. M. Bermúdez. 2010. "Microwave Heating Processes Involving Carbon Materials." *Fuel Processing Technology* 91(1):1–8.
- Menéndez, J. A., A. Domínguez, Y. Fernández, and J. J. Pis. 2007. "Evidence of Self-Gasification during the Microwave-Induced Pyrolysis of Coffee Hulls." *Energy and Fuels* 21(1):373–78.
- Menéndez, J. A., M. Inguanzo, and J. J. Pis. 2002. "Microwave-Induced Pyrolysis of Sewage Sludge." *Water Research* 36(13):3261–64.
- Morgan, Hervan Marion, Quan Bu, Jianghui Liang, Yujing Liu, Hanping Mao, Aiping Shi, Hanwu Lei, and Roger Ruan. 2017. "A Review of Catalytic Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Fuel and Chemicals." *Bioresource Technology* 230:112–21.
- Motasemi, F. and Muhammad T. Afzal. 2013. "A Review on the Microwave-Assisted Pyrolysis Technique." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28:317–30.
- Mushtaq, Faisal, Ramli Mat, and Farid Nasir Ani. 2014. "A Review on Microwave Assisted Pyrolysis of Coal and Biomass for Fuel Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39:555–74.
- Naik, S. N., Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout, and Ajay K. Dalai. 2010. "Production of First and Second Generation Biofuels: A Comprehensive Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(2):578–97.

- Ng, C.H., Salmiaton, A., Hizam, H., 2014. Catalytic Pyrolysis and a Pyrolysis Kinetic Study of Shredded Printed Circuit Board for Fuel Recovery. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 9, 224-240. <http://do.org/10.9767/bcrec.9.3.7148.224-240>
- Pan, Pan, Changwei Hu, Wenyan Yang, Yuesong Li, Linlin Dong, Liangfang Zhu, Dongmei Tong, Renwei Qing, and Yong Fan. 2010. "The Direct Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Nannochloropsis Sp. Residue for Renewable Bio-Oils." *Bioresource Technology* 101(12):4593–99.
- Patra, C.N. ad A.Y., 2002. Generalized van der waals density functional theory for nonuniform polymers. *J. Chem. Phys.* 1579-1584
- Pourkarimi, Sara, Ahmad Hallajisani, Asghar Alizadehdakhel, and Amideddin Nouralishahi. 2019. "Biofuel Production through Micro- and Macroalgae Pyrolysis – A Review of Pyrolysis Methods and Process Parameters." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 142(December 2018):104599.
- Salema, Arshad Adam and Farid Nasir Ani. 2011. "Microwave Induced Pyrolysis of Oil Palm Biomass." *Bioresource Technology* 102(3):3388–95.
- Schenk, Peer M., Skye R. Thomas-Hall, Evan Stephens, Ute C. Marx, Jan H. Mussgnug, Clemens Posten, Olaf Kruse, and Ben Hankamer. 2008. "Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production." *BioEnergy Research* 1(1):20–43.
- Scott, Stuart A., Matthew P. Davey, John S. Dennis, Irmtraud Horst, Christopher J. Howe, David J. Lea-Smith, and Alison G. Smith. 2010. "Biodiesel from Algae: Challenges and Prospects." *Current Opinion in Biotechnology* 21(3):277–86.
- Shibata C, Kashima T, Ohuchi K. 1996. *Nonthermal influence of microwave power on chemical reactions*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1:Regular Papers and Short Notes and Review Papers 1996;35:316–9.
- Socrates, G., 2001. Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts. 3rd ed. Chichester: Wiley.

- Sopiah, Nida., Mulyanto, Adi., Sehabudin, Sindi. 2012. *Pengaruh Kelimpahan Sel Mikroalga Air Tawar (Chorella sp.) terhadap Penambatan Karbon Dioksida*. Balai Teknologi Lingkungan, Badan Pengkaji dan Penerapan Teknologi, Banten.
- Suganya, T., M. Varman, H. H. Masjuki, and S. Renganathan. 2016. "Macroalgae and Microalgae as a Potential Source for Commercial Applications along with Biofuels Production: A Biorefinery Approach." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55:909–41.
- Thangalazhy-Gopakumar, Suchithra, Sushil Adhikari, Shyamsundar Ayalur Chattanathan, and Ram B. Gupta. 2012. "Catalytic Pyrolysis of Green Algae for Hydrocarbon Production Using H + ZSM-5 Catalyst." *Bioresour. Technology* 118:150–57.
- Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S., 2011. Study of the Pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92, 366-375
- Von Hippel AR. 1995. *Dielectric materials and applications*. Artech House
- Wang, K. and R. .. Brown. 2007. "Catalytic Pyrolysis of Microalgae for Production of Aromatics and Ammonia." *Green Chemistry* 12(3):810–12.
- Wang, Xiaoquan, William Morrison, Zhenyi Du, Yiqin Wan, Xiangyang Lin, Paul Chen, and Roger Ruan. 2012. "Biomass Temperature Profile Development and Its Implications under the Microwave-Assisted Pyrolysis Condition." *Applied Energy* 99:386–92.
- Williams, E.A. and P.T.W., 1997. Pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol*
- Yang, Changyan, Rui Li, Bo Zhang, Qi Qiu, Baowei Wang, Hui Yang, Yigang Ding, and Cunwen Wang. 2019. "Pyrolysis of Microalgae: A Critical Review." *Fuel Processing Technology* 186(September 2018):53–72.

- Zainan, Nur Hidayah, Srikanth Chakravartula Srivatsa, Fanghua Li, and Sankar Bhattacharya. 2018. "Quality of Bio-Oil from Catalytic Pyrolysis of Microalgae *Chlorella Vulgaris*." *Fuel* 223(March):12–19.
- Zeng, Y., Bohan Zhao, Liangfang Zhu, Dongmei Tong, and Changwei Hu. 2013. "Catalytic Pyrolysis of Natural Algae from Water Blooms over Nickel Phosphide for High Quality Bio-Oil Production." *RSC Advances* 3(27):10806–16.
- Zhang, Yaning, Wenke Zhao, Bingxi Li, and Gongnan Xie. 2018. "Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production: A Review of the Operation Parameters." *Journal of Energy Resources Technology* 140(4).
- Zuo, Wei, Yu Tian, and Nanqi Ren. 2011. "The Important Role of Microwave Receptors in Bio-Fuel Production by Microwave-Induced Pyrolysis of Sewage Sludge." *Waste Management* 31(6):1321–26.

LAMPIRAN A
HASIL EKSPERIMEN

Tabel A.1. Data Eksperimen Hasil Penelitian

400 watt									
Waktu (menit)	Rasio Alga : Catalyst	Massa awal mikroalga (gr)	Massa Katalis (gr)	Massa Liquid (gr)	Massa char (gr)	Massa Gas (gr)	α_{liquid}	α_{char}	α_{gas}
10	1:08	30.00	3.75	2.32	25.05	2.63	7.73	83.50	8.77
15	1:08	30.00	3.75	2.42	24.11	3.47	8.07	80.37	11.57
20	1:08	30.00	3.75	1.66	22.96	5.38	5.53	76.53	17.93
10	1:06	30.00	5.00	2.37	24.08	3.55	7.90	80.27	11.83
15	1:06	30.00	5.00	2.91	21.77	5.32	9.70	72.57	17.73
20	1:06	30.00	5.00	3.21	20.33	6.46	10.70	67.77	21.53
10	1:04	30.00	7.50	2.37	24.58	3.05	7.90	81.93	10.17
15	1:04	30.00	7.50	2.88	23.70	3.42	9.60	79.00	11.40
20	1:04	30.00	7.50	2.93	19.86	7.21	9.77	66.20	24.03
600 watt									
Waktu (menit)	Rasio Alga : Catalyst	Massa awal mikroalga (gr)	Massa Katalis (gr)	Massa Liquid (gr)	Massa char (gr)	Massa Gas (gr)	α_{liquid}	α_{char}	α_{gas}
10	1:08	30.01	3.75	2.26	26.19	1.56	7.53	87.27	5.20
15	1:08	30.00	3.75	4.54	22.04	3.42	15.13	73.47	11.40
20	1:08	30.00	3.75	4.06	20.96	4.98	13.53	69.87	16.60
10	1:06	30.00	5.00	4.24	22.91	2.85	14.13	76.37	9.50
15	1:06	30.00	5.00	4.57	22.48	2.95	15.23	74.93	9.83

20	1:06	30.00	5.00	6.17	17.02	6.81	20.57	56.73	22.70
10	1:04	30.01	7.51	3.19	22.82	4.00	10.63	76.04	13.33
15	1:04	30.01	7.51	3.31	21.06	5.64	11.03	70.18	18.79
20	1:04	30.00	7.50	4.61	18.01	7.38	15.37	60.03	24.60
800 watt									
Waktu (menit)	Rasio Alga : Catalyst	Massa awal mikroalga (gr)	Massa Katalis (gr)	Massa Liquid (gr)	Massa char (gr)	Massa Gas (gr)	α_{liquid}	α_{char}	α_{gas}
10	1:08	30.00	3.75	0.89	27.67	1.44	2.97	92.23	4.80
15	1:08	30.00	3.75	1.57	24.78	3.65	5.23	82.60	12.17
20	1:08	30.00	3.75	1.47	25.59	2.94	4.90	85.30	9.80
10	1:06	30.00	5.00	1.08	26.87	2.05	3.60	89.57	6.83
15	1:06	30.00	5.00	2.46	22.08	5.46	8.20	73.60	18.20
20	1:06	30.00	5.00	3.04	25.83	1.13	10.13	86.10	3.77
10	1:04	30.00	7.50	1.37	17.47	11.16	4.57	58.23	37.20
15	1:04	30.00	7.50	2.01	15.63	12.36	6.70	52.10	41.20
20	1:04	30.00	7.50	2.39	17.99	9.62	7.97	59.97	32.07

LAMPIRAN B

KINETIKA REAKSI

Dalam melakukan evaluasi kinetika, maka digunakan persamaan *Coats & Redfern* (1964) berdasarkan persamaan berikut.

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n = 1) \quad (9)$$

dan,

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{untuk } n \neq 1) \quad (10)$$

Algoritma;

1. Menghitung massa dan mencatat suhu yang terbentuk tiap menit dari hasil terbaik yang didapatkan hingga waktu pirolisis selesai dalam hal ini yaitu 20 menit
2. Selanjutnya, membuat plot hubungan dari $\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ terhadap $\frac{1}{T}$ ketika $n = 1$, atau $\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right)$ terhadap $\frac{1}{T}$ ketika $n \neq 1$ sehingga harus membentuk garis lurus dengan nilai slope (kemiringan) $\frac{-E_a}{R}$ dan intersep dengan nilai $\ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right]$ untuk mengkoreksi nilai n (orde).
3. Berdasarkan analisis laju pemanasan, nilai dari β dipeoleh dari slope/kemiringan gambar IV.13 sebesar 25,9558 K/min. (penjelasan sudah disampaikan pada bab pembahasan).
4. Berdasarkan kedua orde yang telah dirancang, baik $n=1$ ataupun $n \neq 1$, memilih nilai R^2 yang mendekati angka 1 sehingga dijadikan orde reaksi dalam penelitian ini.

Tabel B.1. Data Kinetika Reaksi untuk Berbagai Orde Reaksi.

Data Awal						Orde 1			Orde reaksi 0				Orde reaksi 2			
Waktu (menit)	Suhu (K)	1/T (1/K)	T ²	Massa liquid (gr)	α_{liquid}	(1- α)	ln(1- α)	ln(-ln(1- α)/T ²)	1-n	1-(1- α) ⁽¹⁻ⁿ⁾	(1-n)T ²	Ln (1-(1- α) ⁽¹⁻ⁿ⁾ /(1-n)T ²)	1-n	1-(1- α) ⁽¹⁻ⁿ⁾	(1-n)T ²	Ln (1-(1- α) ⁽¹⁻ⁿ⁾ /(1-n)T ²)
0	302.15	0.0033	91294.62	0	0.00	1.00	0	-	1.00	0.00	91294.62	-	-	0.00	-91294.62	-
1	434.15	0.0023	188486.22	0	0.00	1.00	0	-	1.00	0.00	188486.22	-	-	0.00	-188486.22	-
2	435.15	0.0023	189355.52	0	0.00	1.00	0	-	1.00	0.00	189355.52	-	-	0.00	-189355.52	-
3	479.15	0.0021	229584.72	0	0.00	1.00	0	-	1.00	0.00	229584.72	-	-	0.00	-229584.72	-
4	518.15	0.0019	268479.42	0	0.00	1.00	0	-	1.00	0.00	268479.42	-	-	0.00	-268479.42	-
5	514.15	0.0019	264350.22	0.39	0.01	0.99	-0.01	-16.82	1.00	0.01	264350.22	-16.83	1.00	-0.01	-264350.22	-16.81
6	523.15	0.0019	273685.92	0.58	0.02	0.98	-0.02	-16.46	1.00	0.02	273685.92	-16.47	-	-0.02	-273685.92	-16.45
7	539.15	0.0019	290682.72	0.78	0.03	0.97	-0.03	-16.22	1.00	0.03	290682.72	-16.23	-	-0.03	-290682.72	-16.20
8	596.15	0.0017	355394.82	1.18	0.04	0.96	-0.04	-16.00	1.00	0.04	355394.82	-16.02	-	-0.04	-355394.82	-15.98
9	639.15	0.0016	408512.72	2.56	0.09	0.91	-0.09	-15.34	1.00	0.09	408512.72	-15.38	-	-0.09	-408512.72	-15.29
10	673.15	0.0015	453130.92	3.01	0.10	0.90	-0.11	-15.27	1.00	0.10	453130.92	-15.32	-	-0.11	-453130.92	-15.22
11	658.15	0.0015	433161.42	3.31	0.11	0.89	-0.12	-15.13	1.00	0.11	433161.42	-15.18	-	-0.12	-433161.42	-15.07
12	726.15	0.0014	527293.82	4.02	0.13	0.87	-0.14	-15.11	1.00	0.13	527293.82	-15.19	-	-0.15	-527293.82	-15.04

13	770.15	0.0013	593131.02	4.42	0.15	0.85	-0.16	-15.13	1.00	0.15	593131.02	-15.21	-	-0.17	-593131.02	-15.05
14	815.15	0.0012	664469.52	5.01	0.17	0.83	-0.18	-15.11	1.00	0.17	664469.52	-15.20	-	-0.20	-664469.52	-15.01
15	849.15	0.0012	721055.72	5.12	0.17	0.83	-0.19	-15.16	1.00	0.17	721055.72	-15.26	-	-0.21	-721055.72	-15.07
16	851.15	0.0012	724456.32	5.19	0.17	0.83	-0.19	-15.15	1.00	0.17	724456.32	-15.25	-	-0.21	-724456.32	-15.06
17	867.15	0.0012	751949.12	5.21	0.17	0.83	-0.19	-15.19	1.00	0.17	751949.12	-15.28	-	-0.21	-751949.12	-15.09
18	855.15	0.0012	731281.52	6.14	0.20	0.80	-0.23	-14.98	1.00	0.20	731281.52	-15.09	-	-0.26	-731281.52	-14.86
19	797.15	0.0013	635448.12	6.15	0.21	0.80	-0.23	-14.83	1.00	0.21	635448.12	-14.95	-	-0.26	-635448.12	-14.72
20	785.15	0.0013	616460.52	6.17	0.21	0.79	-0.23	-14.80	1.00	0.21	616460.52	-14.91	-	-0.26	-616460.52	-14.68

LAMPIRAN C
PROFIL TEMPERATUR

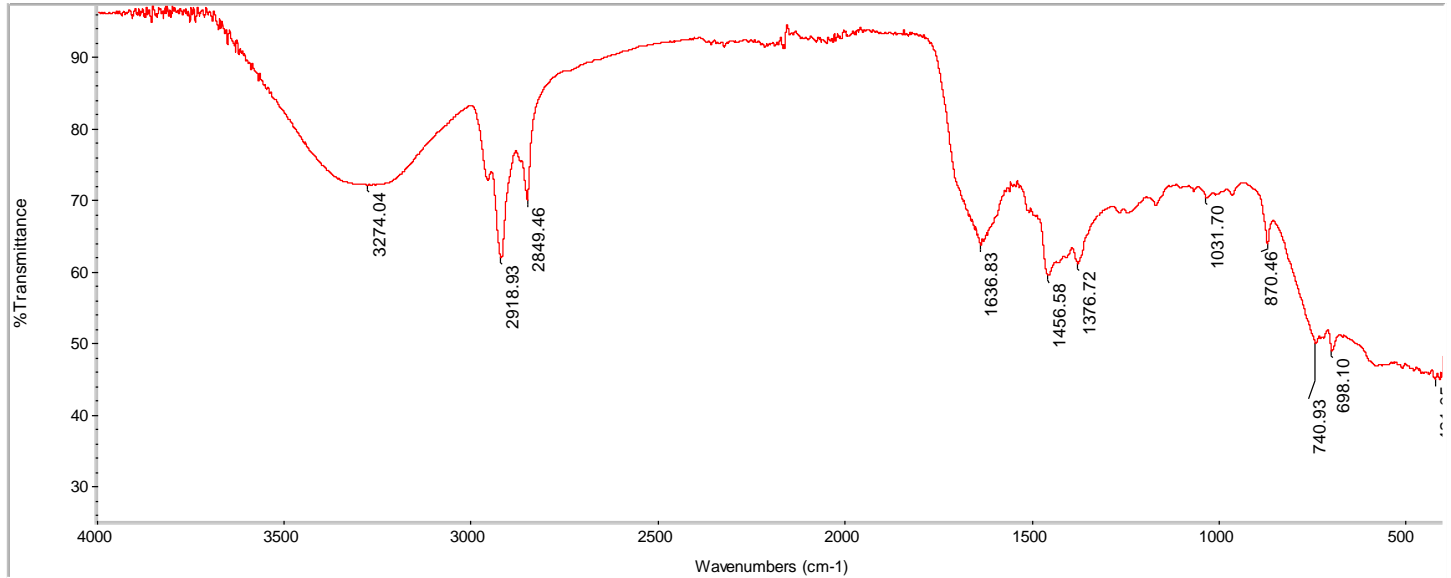
Tabel C. Data Profil Temperatur

Profil Temperatur								
Microwave			Rasio mikroalga : katalis, 1:6					
t, menit	600 watt		400 watt		600 watt		800 watt	
	T, C	T, K	T, C	T, K	T, C	T, K	T, C	T, K
0	32	305.15	29	302.15	29.00	302.15	29	302.15
1	160	433.15	128	401.15	161.00	434.15	189	462.15
2	154	427.15	143	416.15	162.00	435.15	201	474.15
3	176	449.15	193	466.15	206.00	479.15	253	526.15
4	166	439.15	209	482.15	245.00	518.15	291	564.15
5	170	443.15	222	495.15	241.00	514.15	317	590.15
6	163	436.15	239	512.15	250.00	523.15	343	616.15
7	166	439.15	236	509.15	266.00	539.15	340	613.15
8	172	445.15	253	526.15	323.00	596.15	389	662.15
9	163	436.15	269	542.15	366.00	639.15	412	685.15
10	177	450.15	287	560.15	400.00	673.15	453	726.15
11	178	451.15	286	559.15	385.00	658.15	493	766.15
12	167	440.15	287	560.15	453.00	726.15	553	826.15
13	173	446.15	293	566.15	497.00	770.15	551	824.15
14	177	450.15	288	561.15	542.00	815.15	593	866.15
15	169	442.15	289	562.15	576.00	849.15	637	910.15
16	171	444.15	308	581.15	578.00	851.15	679	952.15
17	172	445.15	312	585.15	594.00	867.15	723	996.15
18	179	452.15	323	596.15	582.00	855.15	753	1026.15
19	173	446.15	306	579.15	524.00	797.15	733	1006.15
20	174	447.15	265	538.15	512.00	785.15	701	974.15

LAMPIRAN D HASIL ANALISA

Title: 1 ; 6 Carbon 10min 600w

Mon Dec 23 08:11:15 2019 (GMT+07:00)



Collection time: Mon Dec 23 08:10:08 2019 (GMT+07

Spectrum: 1 ; 6 Carbon 10min 600w

Mon Dec 23 08:11:03 2019 (GMT+07:00)

Region: 3495.26-455.13

FIND PEAKS:

Search type: Correlation

Spectrum: 1 ; 6 Carbon 10min 600w

Hit List:

Region: 4000.00 400.00

Absolute threshold: 83.991

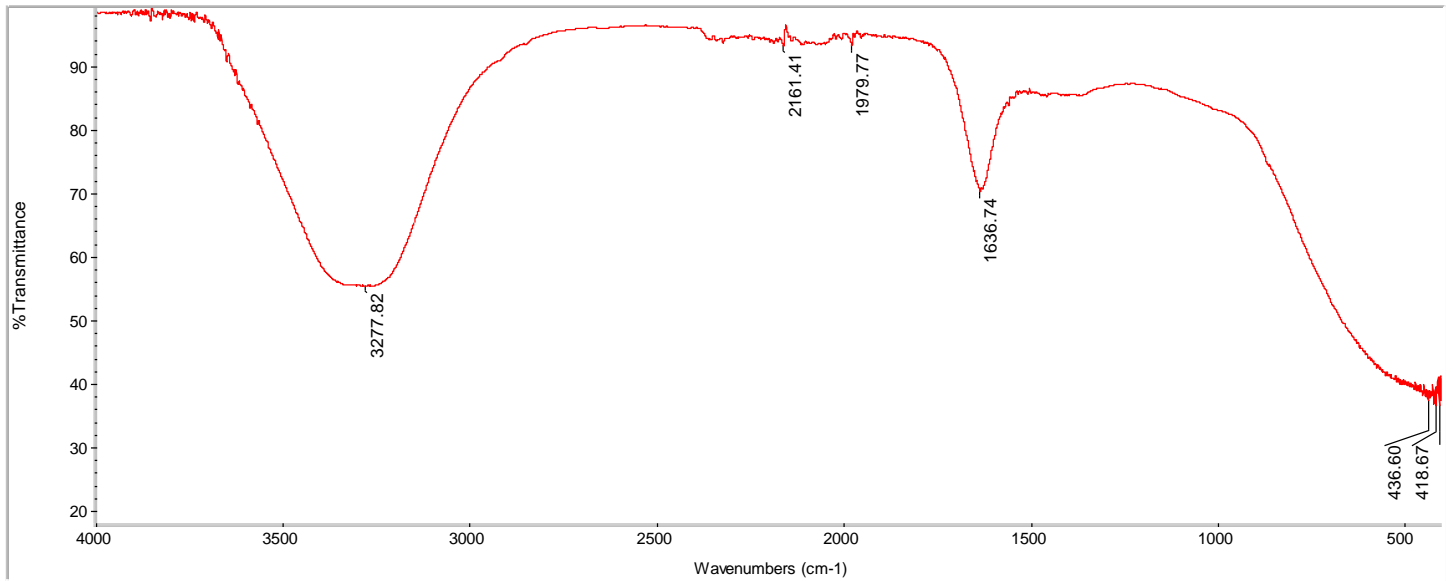
Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	421.05	Intensity:	44.597
Position:	698.10	Intensity:	48.630
Position:	740.93	Intensity:	49.709
Position:	870.46	Intensity:	63.608
Position:	1031.70	Intensity:	70.085
Position:	1376.72	Intensity:	60.917
Position:	1456.58	Intensity:	59.232
Position:	1636.83	Intensity:	63.392
Position:	2849.46	Intensity:	69.749
Position:	2918.93	Intensity:	61.731
Position:	3274.04	Intensity:	71.898

Index	Match	Compound name	Library
32	70.40	POLY(ETHYLENE:PROPYLENE:DIENE)	Hummel Polymer Sample Library
337	69.86	Poly(ethylene:propylene:ethylidenenorbor nene)	HR Hummel Polymer and Additives
640	69.75	1-Octadecanol, 95%	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
2968	69.56	Stearic acid, 95%	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
637	68.63	Poly(ethylene:propylene:ethylidenenorbor nene)	HR Nicolet Sampler Library
48	68.43	Apiezon N	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
328	68.43	Poly(ethylene:propylene:diene)	HR Hummel Polymer and Additives
3179	68.24	Agaricic acid, 97%	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
329	68.20	Poly(ethylene:propylene:ethylidenenorbor nene)	HR Hummel Polymer and Additives
32	68.05	Dotriacontane, 97%	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II

Gambar D.1. Grafik FTIR Bio-oil pada daya *microwave* 600 watt, rasio 1:6 dan waktu pirolisis 10 menit



Collection time: Mon Dec 23 08:18:55 2019 (GMT+07:00)

Mon Dec 23 08:19:42 2019 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: 1:6 Carbon 15min 600w
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 93.877
 Sensitivity: 50

Peak list:

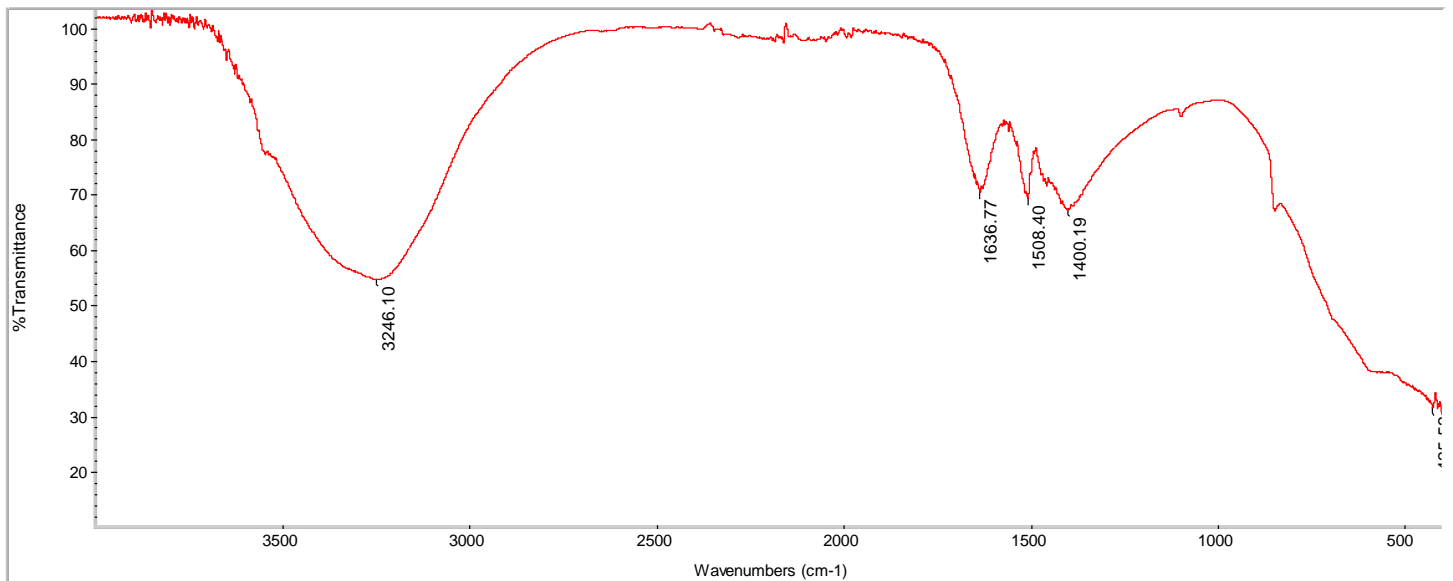
Position	Intensity
401.14	37.978
406.82	36.368
418.67	36.335
436.60	37.093
1636.74	70.152
1979.77	93.138
2161.41	93.073
3277.82	55.174

Spectrum: 1:6 Carbon 15min 600w
 Region: 3495.26-455.13
 Search type: Correlation

Hit List:

Index	Match	Compound name	Library
621	57.16	Water, deuterium-depleted	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
2457	56.23	N,N-Hexamethylenebis(tributylammonium hydroxide), 20 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
17917	52.94	Polyethylenimine, epichlorohydrin modified, 17 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
17849	51.58	Poly(1,1-dimethyl-3,5-dimethylenepiperidinium chloride), 20 wt % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
2947	50.08	2-Hydroxyhexanedial, 25 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
19	42.90	LSD TARTRATE IN KBR	Georgia State Crime Lab Sample Library
2386	41.77	Triethylmethylammonium hydroxide, 20 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
2943	40.86	Glyoxal, 40 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
705	39.08	N-(2-ETHOXYPHENYL)-N-(2-ETHYLPHENYL)-ETHANEDIAMIDE	HR Nicolet Sampler Library
1770	38.21	3-Aminoheptane, tech., 70%	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II

Gambar D.2. Grafik FTIR Bio-oil pada daya *microwave* 600 watt, rasio 1:6 dan waktu pirolisis 15 menit



Collection time: Mon Dec 23 08:13:26 2019 (GMT+07

Mon Dec 23 08:14:06 2019 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: 1 ; 6 Carbon 2omin 600w
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 87.243
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position	Intensity
425.52	31.221
1400.19	67.004
1508.40	68.999
1636.77	70.157
3246.10	54.381

Spectrum: 1 ; 6 Carbon 2omin 600w

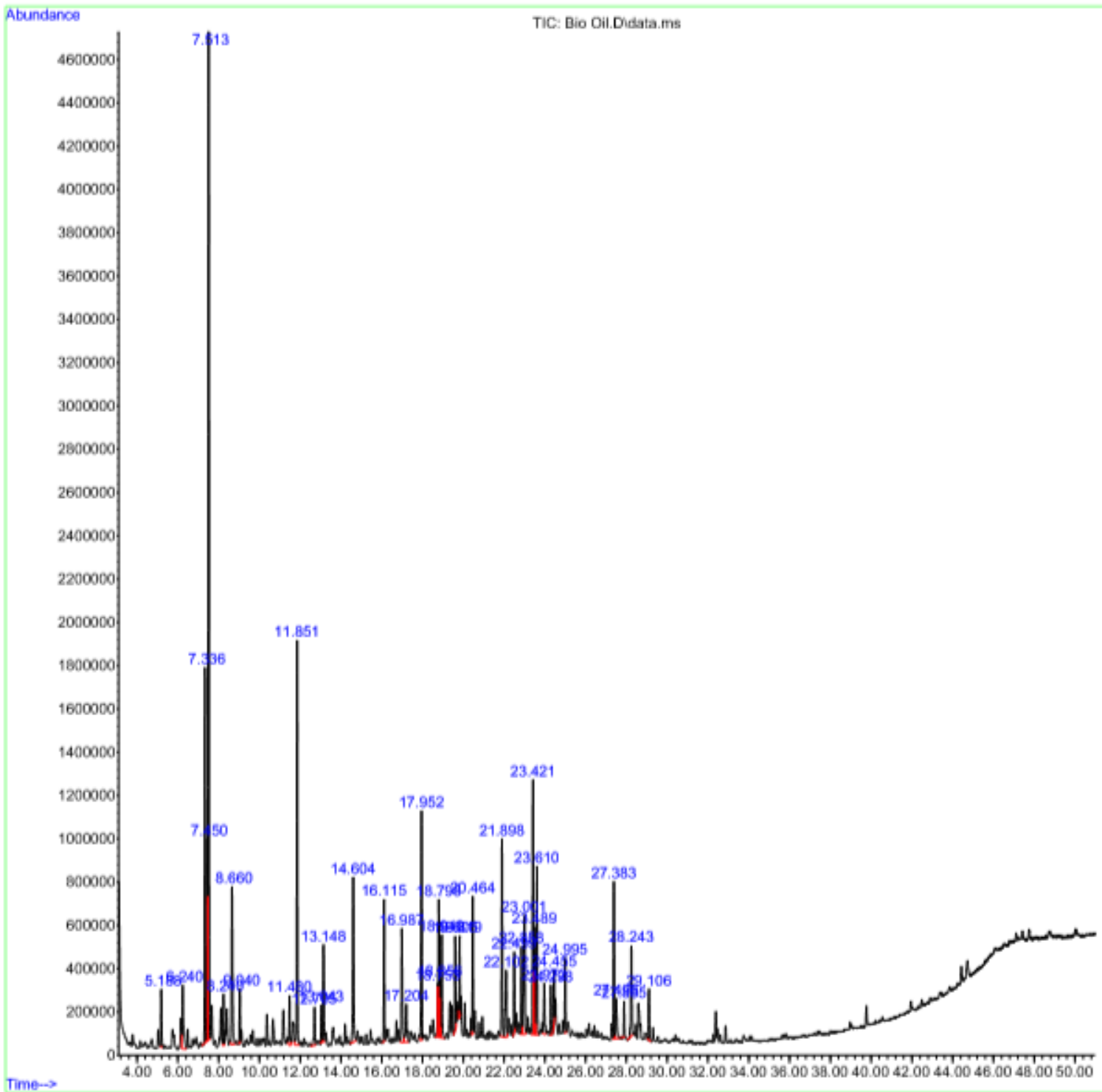
Region: 3495.26-455.13

Search type: Correlation

Hit List:

Index	Match	Compound name	Library
621	42.31	Water, deuterium-depleted	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
2457	39.21	N,N-Hexamethylenebis(tributylammonium hydroxide), 20 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
17917	38.74	Polyethylenimine, epichlorohydrin modified, 17 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
1063	38.62	Silk I	HR Hummel Polymer and Additives
17849	38.52	Poly(1,1-dimethyl-3,5-dimethylenepiperidinium chloride), 20 wt % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
1064	38.45	Silk II	HR Hummel Polymer and Additives
2947	38.32	2-Hydroxyhexanedial, 25 wt. % solution in water	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
1065	33.34	Protein, a-helix	HR Hummel Polymer and Additives
17925	31.53	Polyglycine	HR Aldrich FT-IR Collection Edition II
19	30.49	BUTYRAMIDE	Aldrich Condensed Phase Sample Library

Gambar D.3. Grafik FTIR Bio-oil pada daya *microwave* 600 watt, rasio 1:6 dan waktu pirolisis 20 menit



Gambar D.4. Hasil analisa GCMS Bio-oil pada daya *microwave* 600 watt, rasio 1:6 dan waktu pirolisis 20 menit.

LAMPIRAN E
OPTIMASI RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Build Information

File Version	12.0.6.0		
Study Type	Response Surface	Subtype	Randomized
Design Type	Central Composite	Runs	17.00
Design Model	Quadratic	Blocks	No Blocks
Build Time (ms)	1.0000		

Fit Statistics

Std. Dev.	1.20	R²	0.9762
Mean	11.27	Adjusted R²	0.9456
C.V. %	10.66	Predicted R²	0.8626
		Adeq Precision	17.6395

The **Predicted R²** of 0.8626 is in reasonable agreement with the **Adjusted R²** of 0.9456; i.e. the difference is less than 0.2.

Adeq Precision measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 17.640 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Coefficients in Terms of Coded Factors

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	17.22	1	0.5141	16.00	18.44	
A-Microwave Power	-1.59	1	0.3799	-2.49	-0.6897	1.0000
B-Pyrolysis Time	1.76	1	0.3799	0.8617	2.66	1.0000
C-Ratio catalyst to microalgae	0.4390	1	0.3799	-0.4593	1.34	1.0000
AB	0.2050	1	0.4247	-0.7994	1.21	1.0000
AC	0.3800	1	0.4247	-0.6244	1.38	1.0000
BC	0.0050	1	0.4247	-0.9994	1.01	1.0000

A ²	-8.04	1	0.7339	-9.77	-6.30	1.54
B ²	0.0145	1	0.7339	-1.72	1.75	1.54
C ²	-2.09	1	0.7339	-3.83	-0.3550	1.54

The coefficient estimate represents the expected change in response per unit change in factor value when all remaining factors are held constant. The intercept in an orthogonal design is the overall average response of all the runs. The coefficients are adjustments around that average based on the factor settings. When the factors are orthogonal the VIFs are 1; VIFs greater than 1 indicate multi-collinearity, the higher the VIF the more severe the correlation of factors. As a rough rule, VIFs less than 10 are tolerable.

Solutions

22 Solutions found


Number	Microwave Power	Pyrolysis Time	Ratio catalyst to microalgae	Yield of Bio-oil	Desirability	
1	-0.084	1.000	0.098	19.075	0.915	Selected
2	-0.081	1.000	0.106	19.074	0.915	
3	-0.088	1.000	0.107	19.074	0.915	
4	-0.093	1.000	0.096	19.074	0.915	
5	-0.086	1.000	0.117	19.074	0.915	
6	-0.080	1.000	0.080	19.074	0.915	
7	-0.093	1.000	0.085	19.074	0.915	
8	-0.072	1.000	0.096	19.073	0.915	
9	-0.083	1.000	0.124	19.073	0.915	
10	-0.077	1.000	0.141	19.071	0.915	
11	-0.062	1.000	0.116	19.070	0.915	
12	-0.104	1.000	0.124	19.070	0.915	
13	-0.098	1.000	0.144	19.068	0.915	
14	-0.071	1.000	0.046	19.067	0.915	
15	-0.091	1.000	0.038	19.066	0.915	
16	-0.095	1.000	0.022	19.062	0.914	
17	-0.126	1.000	-0.028	19.029	0.912	
18	-0.172	1.000	0.088	19.012	0.911	
19	-0.101	1.000	-0.078	19.008	0.911	
20	-0.105	1.000	0.323	18.964	0.909	

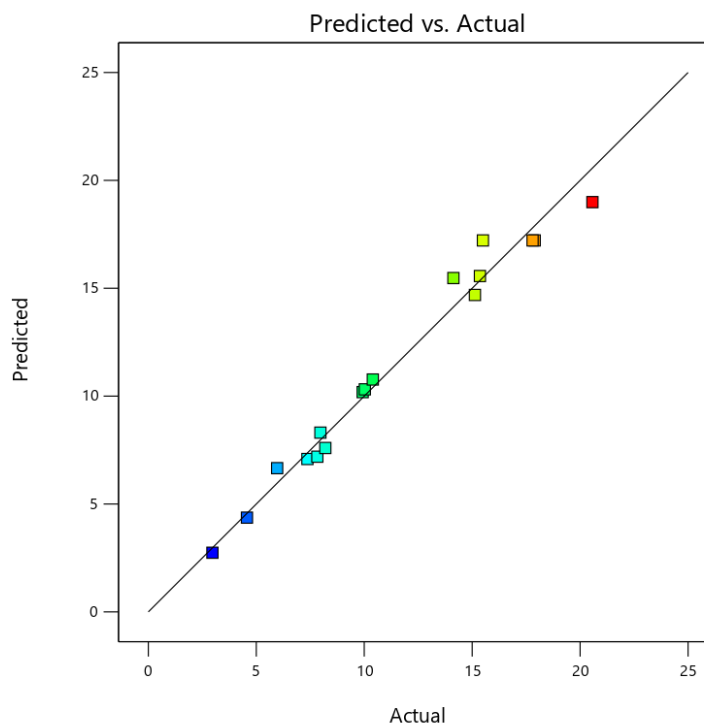
21	-0.184	1.000	0.262	18.932	0.907	
22	-0.128	1.000	-0.457	18.422	0.878	

Predicted vs. Actual

Design-Expert® Software
Trial Version

Yield of Bio-oil

Color points by value of
Yield of Bio-oil:
2.97  20.57



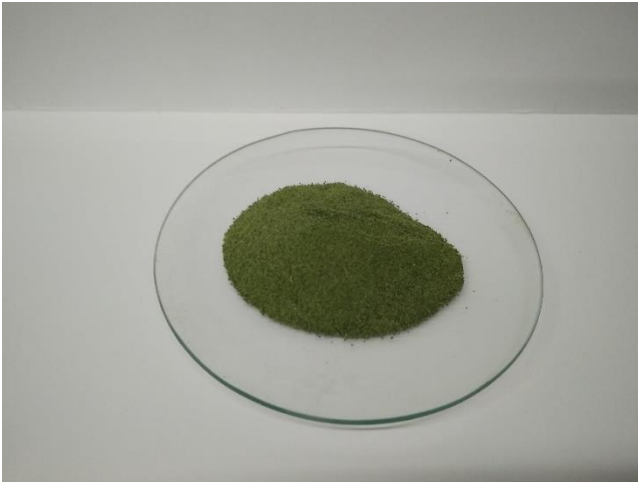
LAMPIRAN F
DOKUMENTASI PENELITIAN



Gambar E.1. Rangkaian Alat Penelitian



Gambar E.2. Hasil Bio-oil untuk Berbagai Variasi Daya



Gambar E.3. Mikroalga sebelum pirolisis



Gambar E.4. Mikroalga setelah pirolisis (char)



Gambar E.5. Gas yang dihasilkan dari *microwave-assisted pyrolysis*

BIODATA PENULIS



VIQHI ASWIE, lahir di Pekanbaru, 08 Januari 1994. Penulis merupakan anak ke-empat dari enam bersaudara. Penulis mengawali pendidikan formalnya di SDN 050 Bukit Raya Pekanbaru dan melanjutkan ke jenjang di Pondok Pesantren Babussalam Pekanbaru, untuk jenjang menengah atas, penulis melanjutkan ke SMA Negeri Plus Propinsi Riau. Selanjutnya, penulis melanjutkan ke jenjang sarjana pada tahun 2012 dan menyelesaikan pada tahun 2016 di departemen Teknik Kimia

Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Penulis tertarik pada bidang energi terbarukan sehingga penulis mengeluarkan publikasi terkait bidang-bidang tersebut. Selama menempuh jenjang magister, penulis telah mengeluarkan dua artikel ilmiah yang telah diprosiding dalam seminar internasional dan 1 artikel pada jurnal internasional. 2 paper yang diprosiding adalah **Optimization of Microwave Assisted Transesterification Insitu for Biodiesel Production from Microalgae using Box-Behnken Design** pada seminar **The 2nd International Conference on Industrial Technology for Sustainable Development** dan **Biofuel Production from Microalgae *Chlorella sp.* Using Conventional Pyrolysis** pada seminar **The 3rd International Conference on Life Science and Biotechnology**. Sedangkan untuk 1 artikel di jurnal Internasional adalah **Biodiesel Production Through Catalytic Microwave In-situ Transesterification of Micro-algae (*Chlorella sp.*)** pada **International Journal Renewable and Development (IJRED)**

Contact Person

Phone : 082229548774

Email : viqhi0801@gmail.com

Address: Jalan Bunga Raya No. Kecamatan Bukit Raya, Pekanbaru