

# Kinetika Reaksi Proses Pirolisis pada Sekam Padi

Casnan\*,<sup>1,2</sup> Erliza Noor,<sup>1</sup> Hartrisari Hardjomidjojo,<sup>1</sup> Irzaman,<sup>3</sup> dan Eti Rohaeti<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

<sup>2</sup>Program Studi Pendidikan Matematika, STKIP Muhammadiyah Kuningan

<sup>3</sup>Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor

<sup>4</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Pertanian Bogor

## Intisari

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kinetika reaksi pada proses pirolisis sekam padi dengan menganalisis karakteristik kurva Thermogravimetry Analysis (TGA). Karakteristik Kurva TGA menjelaskan proses kehilangan massa terhadap suhu pada proses pirolisis dengan berbagai tahapan perubahan fasa material akibat proses pemanasan. Proses pirolisis dipengaruhi oleh suhu, waktu, dan laju pemanasan, sehingga dengan menganalisis faktor suhu, waktu dan laju pemanasan akan diperoleh kinetika reaksinya. Kinetika reaksi proses pirolisis berdasarkan persamaan Arrhenius, kecepatan reaksi dekomposisi dipengaruhi oleh perubahan massa atau fraksi massa per satuan waktu. Nilai faktor eksponensial (A) akan berpengaruh terhadap kecepatan reaksi proses pirolisis, semakin besar nilai A maka kecepatan reaksinya semakin besar dan sebaliknya. Nilai A pada proses pirolisis sekam padi yang dicuci HCl dan dipanaskan, nilainya lebih kecil jika dibandingkan dengan nilai A proses pirolisis sekam padi tanpa pencucian dan dipanaskan.

## Abstract

This study aims to determine the reaction kinetics of the rice husk pyrolysis process by analyzing the characteristics of the Thermogravimetry Analysis (TGA) curve. Characteristics of the TGA Curve describes the process of losing mass to the temperature in the pyrolysis process with various stages of material phase changes due to the heating process. The pyrolysis process is influenced by temperature, time, and heating rate, so by analyzing the temperature, time and heating rates, the reaction kinetics will be obtained. The kinetic reaction of the pyrolysis process based on the Arrhenius equation, the speed of the decomposition reaction is influenced by changes in mass or mass fraction per unit time. Exponential factor value (A) will affect the speed of reaction of the pyrolysis process, the greater the value of A, the greater the reaction speed and vice versa. Value (A) in the pyrolysis process of HCl washed and heated rice husk, the value is smaller when compared with the value of A process of rice husk pyrolysis without washing and heating.

Keywords: pyrolysis; reaction kinetics; rice husk.

\*Corresponding author: casnan.ipb@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.12962/j24604682.v15i3.4602>

2460-4682 ©Departemen Fisika, FSains-ITS

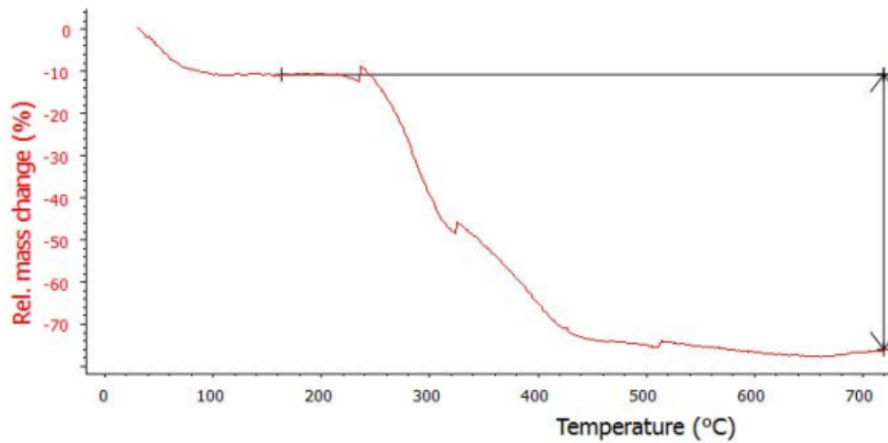
## I. PENDAHULUAN

Sekam padi merupakan biomasa berbahan lignoselulosa. Kandungan kimia sekam padi terdiri atas 50% selulosa, 25-30% lignin, dan 15-20% silika [1]. Data BPS tahun 2015 menyebutkan bahwa produksi padi Indonesia pada tahun 2015 adalah sebesar 75,55 juta ton gabah kering giling (GKG) atau naik 6,64% dari tahun 2014. Produksi padi yang meningkat dapat menambah ketersediaan sekam padi. Persentase sekam padi terhadap bobot awal gabah berkisar 20-30%, sehingga limbah sekam padi yang dihasilkan oleh Indonesia pada tahun 2015 mencapai 15,91 juta ton dan berpotensi untuk menghasilkan arang sekam padi sekitar 5,45 juta ton dan abu sekam 3,84 juta ton [2].

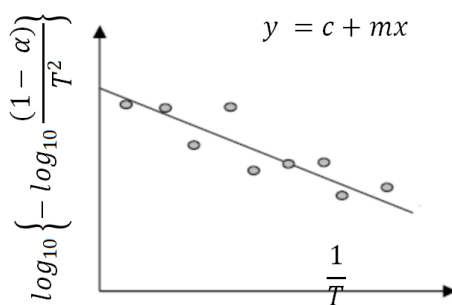
Potensi sekam padi untuk menghasilkan silika dilakukan melalui proses pirolisis. Penelitian-penelitian yang sudah dilakukan untuk membuat silika dari sekam padi dilakukan

melalui proses pembakaran suhu tinggi menggunakan furnace. Pirolisis atau devolatilisasi adalah proses fraksinasi material oleh suhu untuk menghilangkan komponen yang tidak stabil secara termal, dan volatile matters. Produk pirolisis pada umumnya terdiri dari tiga jenis material, yaitu gas ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , dan  $CH_4$ ), tar, dan arang. Parameter yang berpengaruh pada kecepatan reaksi pirolisis mempunyai hubungan yang sangat kompleks, sehingga model matematis persamaan kecepatan reaksi pirolisis yang diformulasikan oleh setiap peneliti selalu menunjukkan rumusan empiris yang berbeda [3].

Proses pembuatan silika dari sekam padi masih dilakukan pada skala laboratorium melalui proses pembakaran menggunakan furnace dengan laju pemanasan  $5^\circ C/menit$  sampai suhu  $700^\circ C$ , selama 6 jam [4]. Potensi sekam padi di Indonesia yang cukup besar, maka perlu dikembangkan proses pirolisis untuk skala besar. Pengembangan proses pirolisis skala besar



Gambar 1: Kurva karakterisasi *Thermogravimetry Analysis* (TGA) Sekam Padi.



Gambar 2: Grafik penurunan fraksi massa terhadap kenaikan  $1/T$  temperatur.

memerlukan data-data pendukung kinetika reaksi pada proses pirolisis, sehingga perlu dicari data-data kinetika pirolisis untuk mengembangkan skala yang lebih besar.

## II. METODOLOGI

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sekam padi yang diperoleh dari penggilingan padi di Situ Daun Bogor. Sampel 1 yaitu sekam padi. Sampel 2 yaitu sekam padi dicuci larutan HCl 3% dan dipanaskan pada suhu 200°C, proses pencucian menggunakan magnetic stirrer dengan kecepatan putaran 240 rpm selama 2 jam. Sampel 1 dan sampel 2 dikarakterisasi menggunakan *Thermogravimetry Analysis* (TGA) dengan laju pemanasan 1°C/menit sampai suhu 1000°C. Hasil TGA kemudian dianalisis menggunakan persamaan Arrhenius untuk memperoleh data kinetika reaksinya yaitu faktor eksponensial (A) proses pirolisis sekam padi, proses peluruhan massa sekam padi dan laju peluruhan massa sekam padi.

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses fraksinasi material oleh suhu disebut pirolisis atau devolatilisasi. Proses pirolisis dimulai pada suhu sekitar 230°C, ketika komponen yang tidak stabil secara termal, dan bahan volatil pada sekam padi akan pecah dan menguap bersamaan dengan komponen lainnya [5]. Proses pirolisis dapat dianalisis dari karakterisasi *Thermogravimetry Analysis* (TGA). Kurva TGA menjelaskan proses kehilangan massa terhadap suhu pada proses pirolisis dengan berbagai tahapan perubahan fasa material akibat proses pemanasan. Kurva TGA memperlihatkan kehilangan massa sebagai fungsi dari suhu ditunjukkan pada Gambar 1.

Proses pembakaran zat padat meliputi 3 tahap, yaitu tahap pengeringan, tahap devolatilisasi dan tahap pembakaran arang/oksidasi arang yang akan menyisakan abu [6]. Tahap pertama adalah pemanasan awal dan pengeringan, dimana terjadi penguapan sejumlah air yang terkandung dalam zat padat. Tahap kedua adalah proses devolatilisasi, dimana terjadi pengurangan massa zat padat secara cepat akibat terlepasnya zat volatile. Tahap ketiga adalah oksidasi arang sehingga menyisakan abu [5].

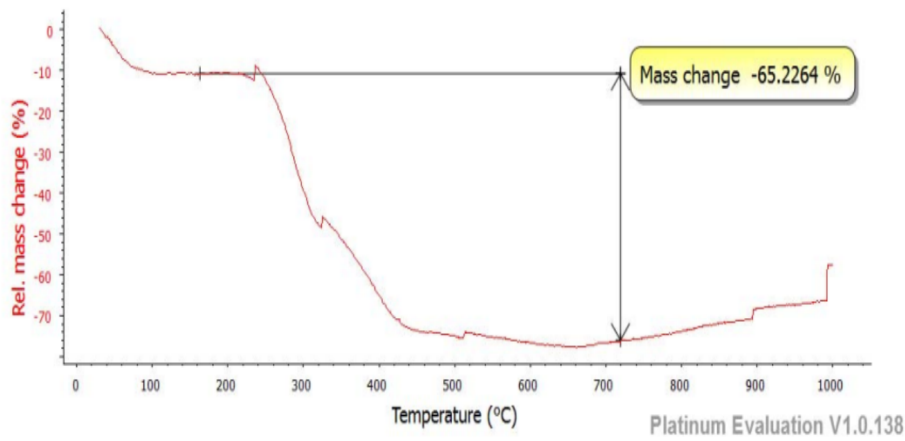
Suhu sangat mempengaruhi produk yang dihasilkan dari proses pirolisis karena sesuai dengan persamaan Arrhenius, semakin tinggi suhu maka nilai konstanta dekomposisi termal semakin besar akibatnya laju pirolisis bertambah dan konversi naik. Persamaan Arrhenius kinetika reaksi proses pembakaran suatu zat padat  $\alpha A(s) = b B(s) + c C(g)$  dapat dinyatakan dengan bentuk sebagai berikut [7]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

dengan  $\alpha$  adalah perubahan massa sampel, k adalah konstanta kecepatan reaksi dekomposisi termal, dan n menyatakan orde reaksi.

Berdasarkan teorema Arrhenius hubungan konstanta persamaan reaksi dengan suhu, adalah

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$



Gambar 3: Kurva TGA sampel 1 dengan laju pemanasan 1°C/menit.

dengan k adalah konstanta kecepatan reaksi dekomposisi termal, A adalah faktor tumbukan (faktor frekuensi), E adalah energi aktivasi (kal/gr.mol), T adalah suhu absolute (°K), dan R adalah tetapan gas (1,987 kal/gr.mol.°K).

Persamaan tidak memiliki integral yang tepat, tetapi bisa membuat substitusi  $u = \frac{E}{RT}$  dan menggunakan persamaan

$$\alpha = \frac{dT}{dt} \tag{3}$$

$$\int_{\alpha}^0 \frac{d\alpha}{(1-n)^n} = \frac{A}{\alpha} \int_0^T e^{E/RT} dT \tag{4}$$

$$\int_u e^{-u} u^{-b} e^{1-u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)_n}{u^{n+1}} \tag{5}$$

sehingga Pers.(4) menjadi:

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = \frac{ART^2}{\alpha E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{-E/RT} \tag{6}$$

$$\log_{10} \left\{ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right\} = \log_{10} \frac{AR}{\alpha E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2 \cdot 3RT} \tag{7}$$

$$\log_{10} \left\{ -\log_{10} \frac{(1 - \alpha)}{T^2} \right\} = \log_{10} \frac{AR}{\alpha E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2 \cdot 3RT} \tag{8}$$

Pers.(7) merupakan persamaan regresi linear  $y = c + mx$  dengan mengasumsikan  $Y = \log_{10} \left\{ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right\}$  terhadap  $x = 1/T$  sehingga dengan mengasumsikan  $n = 1$  maka  $Y = \left\{ -\log_{10} \frac{1 - \alpha}{T^2} \right\}$  terhadap  $x = 1/T$ . Data analisis TGA dari hasil penelitian adalah  $dY/dt$ . Dengan meng-ln kan dari  $dY/dt$  maka akan didapat  $\ln (dY/dt)$ . Hasil dari  $\ln (dY/dt)$  kemudian dibuat grafik hubungan antara  $\ln (dY/dt)$  dengan  $1/T$ . Grafik yang terbentuk merupakan persamaan regresi linear atau persamaan garis lurus seperti pada Gambar 2.

dihasilkan kemudian dimasukkan ke dalam persamaan:

$$\log_{10} \left\{ -\log_{10} \frac{1 - \alpha}{T^2} \right\} = Y \tag{9}$$

$$y = \ln \frac{dY}{dt}$$

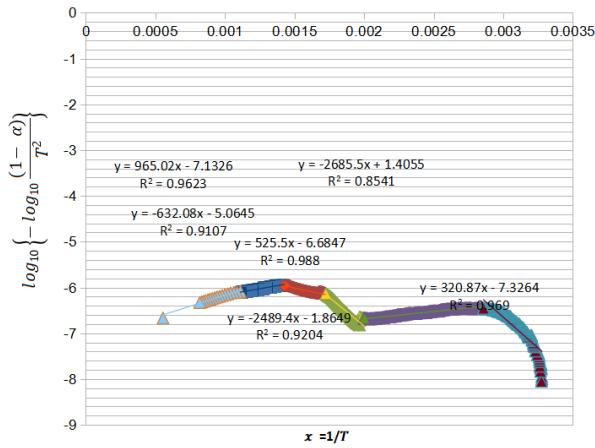
$$\log_{10} \frac{AR}{\alpha E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] = c \tag{10}$$

$$\frac{E}{2 \cdot 3RT} = mx \tag{11}$$

dari Pers.(11), karena  $1/T$  adalah nilai variabel maka bisa dituliskan :

Grafik penurunan fraksi massa terhadap kenaikan suhu akan menghasilkan persamaan linear. Persamaan linear yang

$$x = \frac{1}{T} \tag{12}$$



Gambar 4: Grafik persamaan regresi linear dari proses pirolisis sampel 1.

TABEL I: Kolerasi paramater kinetik pirolisis sampel 1 (kelajuan suhu 1°C/min).

Suhu (°C)	Persamaan linear	Faktor Eksponensial (A) (min <sup>-1</sup> )	Koefisien Relevansi (R <sup>2</sup> )
30,9-126,8	y = -2685,49x + 1,41	10999,6473	0,8541
126,8-222,7	y = 320,87x - 7,33	0,2103539	0,969
222,7-460,6	y = -2489,44x - 1,86	387,537673	0,9204
460,6-661,1	y = -632,08x - 5,06	4,01090126	0,9107
661,1-720,1	y = 525,5x - 6,68	0,65991132	0,988

sehingga,

$$\frac{E}{2 \ 3R} = m \tag{13}$$

$$E = 2 \ 3Rm \tag{14}$$

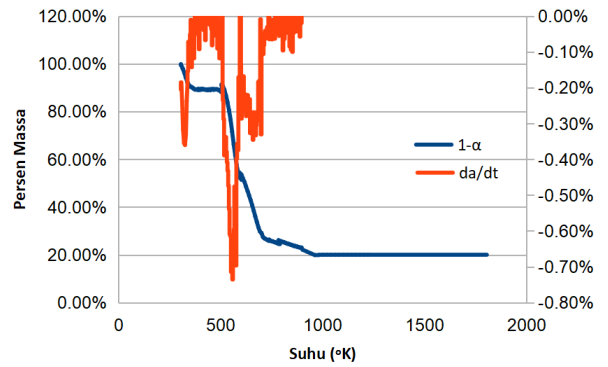
$$A = m \ exp(c) \tag{15}$$

Produk pirolisis pada umumnya terdiri dari tiga jenis material, yaitu gas (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, dan CH<sub>4</sub>), tar, dan arang. Parameter yang berpengaruh pada kecepatan reaksi pirolisis mempunyai hubungan yang sangat kompleks, sehingga model matematis persamaan kecepatan reaksi pirolisis yang diformulasikan oleh setiap peneliti selalu menunjukkan rumusan empiris yang berbeda [7].

Proses pirolisis sekam padi dapat dianalisis dari kurva TGA yang menjelaskan proses kehilangan massa terhadap suhu dengan berbagai tahapan perubahan fasa material akibat proses pemanasan. Kurva TGA sekam padi memperlihatkan kehilangan massa sebagai fungsi dari suhu ditunjukkan pada Gambar 3.

Kurva TGA sampel 1 dengan laju pemanasan 1°C/menit diolah dengan menggunakan Pers.(8) untuk mendapatkan persamaan regresi linear sebagai referensi untuk menghitung faktor eksponensial pada proses pirolisis sekam padi seperti ditunjukkan pada Gambar 4 dan Tabel I.

Hasil pengolahan data proses pirolisis pada sekam padi menunjukkan perbedaan nilai faktor eksponensial (A). Nilai



Gambar 5: Grafik peluruhan massa dan kelajuan peluruhan massa sampel 1.

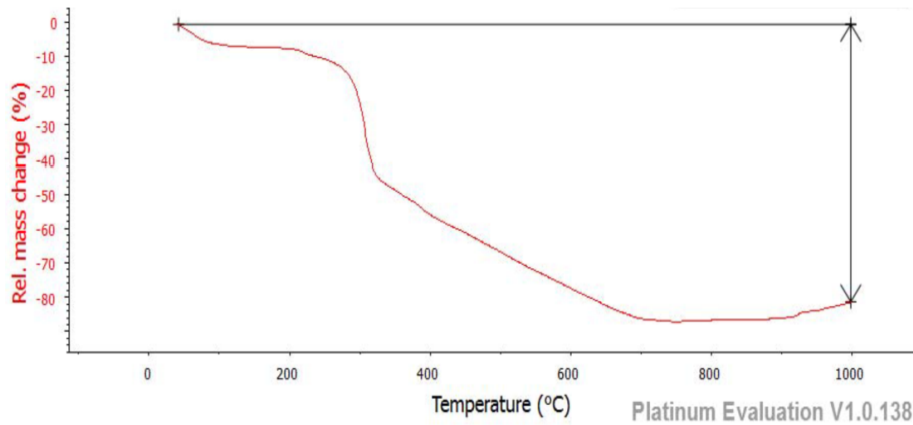
A pada proses pirolisis sekam padi menunjukkan angka yang semakin kecil dengan bertambahnya suhu pembakaran pada proses pirolisis. Temperatur pemanasan rendah tetapi nilai A tinggi, hal ini menunjukan semakin besar nilai A maka semakin besar juga kecepatan reaksinya [7]. Pada suhu 25-77°C terjadi proses penghilangan uap air dari bahan sehingga kecepatan reaksi nya cukup tinggi. Pada suhu 77-227°C terjadi tahap transisi, hal ini dimungkinkan karena hilangnya uap air (jika ada), gas CO<sub>2</sub>, dan lain-lain. Pada suhu 227-307°C hilangnya massa bahan volatile dan pada suhu 307-624°C terjadi pembakaran karbon padat (tetap) [5]. Data peluruhan massa dan kelajuan peluruhan massa sekam padi menunjukkan adanya perbedaan antara peluruhan massa yang cepat dan lambat, seperti ditunjukkan pada Gambar 5.

Grafik peluruhan massa sekam padi pada proses pirolisis menunjukkan kelajuan peluruhan yang paling tinggi pada suhu 370-390K dikarenakan terjadi proses penguapan uap air dan 500-590K terjadi penguapan bahan volatil [5]. Nilai penurunan massa dari hasil pengolahan data TGA menunjukkan semakin tinggi suhu proses, maka massa sekam padi semakin turun. Dengan bertambah tingginya suhu pemanasan maka zat-zat yang terkandung dalam sekam padi akan terurai dengan sempurna [6].

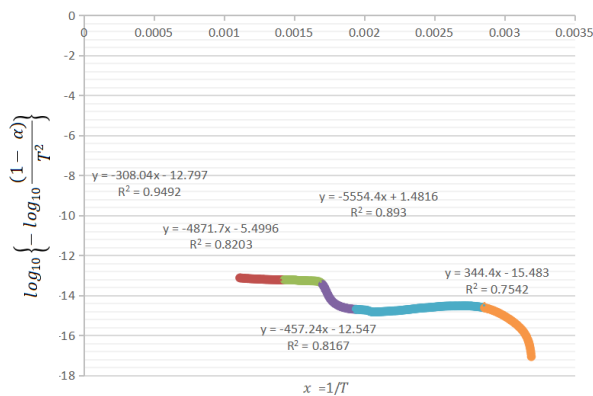
Sekam padi yang telah dicuci menggunakan HCl dan dipanaskan (sampel 2) sebelum dikarakterisasi TGA mempunyai karakteristik yang berbeda dengan sekam padi (sampel 1). Kurva TGA Sekam padi yang telah dicuci menggunakan HCl dan dipanaskan, menjelaskan tahapan perubahan fasa material yang sedikit berbeda, hal ini dikarenakan proses pencucian menggunakan HCl dan pemanasan telah menghilangkan uap air dan berbagai unsur oksida logam yang terkandung dalam sekam padi. Hal ini sesuai penelitian R. Madrid [9], menyebutkan bahwa proses pencucian menggunakan larutan asam dapat menghilangkan unsur oksida logam yang terkandung dalam sekam padi.

Kurva TGA Sekam Padi yang telah dicuci menggunakan HCl dan pemanasan (sampel 2) dengan laju pemanasan 1°C/menit diolah dengan menggunakan persamaan 8 untuk mendapatkan persamaan regresi linear sebagai referensi untuk menghitung faktor eksponensial pada proses pirolisis sekam padi seperti ditunjukkan pada Gambar 7 dan Tabel II.

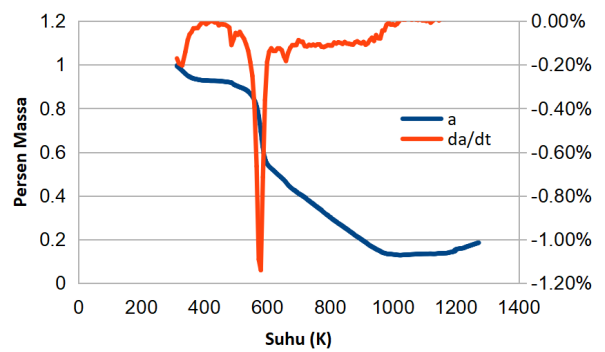
Nilai faktor eksponensial (A) pada proses pirolisis sekam



Gambar 6: Hasil TGA sampel 2 dengan laju pemanasan 1°C/menit.



Gambar 7: Grafik persamaan regresi linear dari proses pirolisis sampel 2.



Gambar 8: Grafik peluruhan massa dan kelajuan peluruhan massa sampel 2.

TABEL II: Kolerasi paramater kinetik pirolisis sampel 2 (kelajuan suhu 1°C/min).

Suhu (°C)	Persamaan linear	Faktor Eksponensial (A) (min <sup>-1</sup> )	Koefisien Relevansi (R <sup>2</sup> )
25-77	$y = -5554,4x + 1,4816$	24439,25	0,893
77-242	$y = -4871,7x - 5,4996$	19,91749	0,8203
242-315,3	$y = -457,24x - 12,547$	0,001626	0,8167
315,3-427	$y = -308,04x - 12,797$	0,000853	0,9492
427-627	$y = 344,4x - 15,483$	6,5E-05	0,7542

padi yang dicuci HCl dan dipanaskan (sampel 2) menunjukkan angka yang semakin kecil dengan bertambahnya suhu pembakaran pada proses pirolisis. Nilai A pada proses pirolisis sekam padi yang dicuci HCl dan dipanaskan, nilainya lebih kecil jika dibandingkan dengan nilai A proses pirolisis sekam padi tanpa pencucian dan dipanaskan. Nilai A kecil maka akan menyebabkan kecepatan reaksi proses pirolisis semakin kecil. Hal ini dikarenakan kadar air dan unsur oksida logam yang terkandung dalam sekam padi sudah terurai [4]. Tahapan perubahan fasa dari proses pirolisis terjadi pada suhu 25-

77°C terjadi proses penghilangan uap air dari bahan sehingga kecepatan reaksi nya cukup tinggi. Pada suhu 77-242°C terjadi tahap transisi, hal ini dimungkinkan karena hilangnya uap air (jika ada), gas CO<sub>2</sub>, dan lain-lain. Pada suhu 242-315,3°C hilangnya massa bahan volatile dan pada suhu 315,3-627°C terjadi pembakaran karbon padat (tetap) [5]. Data peluruhan massa dan kelajuan peluruhan massa sekam padi menunjukkan adanya perbedaan antara peluruhan massa yang cepat dan lambat, seperti ditunjukkan pada Gambar 8.

Grafik peluruhan massa sekam padi yang telah dicuci HCl dan dipanaskan menunjukkan kelajuan peluruhan yang paling tinggi pada suhu 500-590K yaitu pada tahap terjadinya penguapan bahan volatil [5]. Nilai penurunan massa dari hasil pengolahan data TGA menunjukkan semakin tinggi suhu proses, maka massa sekam padi semakin turun. Dengan bertambah tingginya suhu pemanasan maka zat-zat yang terkandung dalam sekam padi akan terurai dengan sempurna.

#### IV. SIMPULAN

Kinetika reaksi berdasarkan persamaan Arrhenius, kecepatan reaksi dekomposisi dipengaruhi oleh perubahan massa atau fraksi massa per satuan waktu. Nilai faktor eksponensial (A) akan berpengaruh terhadap kecepatan reaksi proses pirolisis, semakin besar nilai A maka kecepatan reaksinya semakin besar dan sebaliknya. Nilai (A) pada proses pirolisis sekam padi yang dicuci HCl dan dipanaskan, nilainya lebih kecil jika dibandingkan dengan nilai A proses

pirolisis sekam padi tanpa pencucian dan dipanaskan. Proses pirolisis dipengaruhi oleh suhu, waktu, dan laju pemanasan.

#### Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Pendidikan Tinggi yang telah mendukung pendanaan dalam penelitian ini.

- 
- [1] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, and M. Laborie, "The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 177-184, 2013.
- [2] Irzaman, *et al.*, Optimization of Thermal Efficiency of Cooking Stove with Rice-Husk Fuel in Supporting the Proliferation of Alternative Energy in Indonesia", in *Proceeding Symposium on Advanced Technological Development of Biomass Utilization in Southeast Asia*, Japan, 2009.
- [3] M.U. Hanif, S.C. Capareda, H. Iqbal, and R.O. Arazo, Effects of Pyrolysis Temperature on Product Yields and Energy Recovery from Co-Feeding of Cotton Gin Trash, Cow Manure, and Microalgae: A Simulation Study", *PLoS ONE* 11(4):e0152230. doi:10.1371/journal.pone.0152230 pp. 112, 2016.
- [4] R. Patil, R. Dongre, and J. Meshram, Preparation of Silica Powder from Rice Husk", *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, vol. 2014, pp. 2629, 2014.
- [5] A. Paethanom and K. Yoshikawa, Influence of Pyrolysis Temperature on Rice Husk Char Characteristics and Its Tar Adsorption Capability", *Energies*, vol. 5, pp. 4941-4951, 2012; doi:10.3390/en5124941 pp. 4941-4951, 2012.
- [6] N. Punsuwan and C. Tangsathitkulchai, Product Characterization and Kinetics of Biomass Pyrolysis in a Three-Zone Free-Fall Reactor", *International Journal of Chemical Engineering* vol. 2014, pp. 110, 2014.
- [7] R. Zhou, H. Lei, and J.L. Julson, Effects of reaction temperature, time and particle size on switchgrass microwave pyrolysis and reaction kinetics", *Int. J. Agric & Biol Eng.* vol. 6, no. 1, pp. 53-61, 2013.
- [8] S.J. Ojolo, C.A. Osheku, and M.G. Sobamowo, Analytical Investigations of Kinetic and Heat Transfer in Slow Pyrolysis of a Biomass Particle", *Int. Journal of Renewable Energy Development*, vol. 2, no. 2, pp. 1051-15, 2013.
- [9] C.A.N.R. Madrid and F. Margarido, Production and Characterisation of Amorphous Silica", *4th Int. Conf. Eng. Waste Biomass Valoriz.* Portugal, 2012.
- [10] K.L. Lam, A.O. Oyedun, and C.W. Hui, Experimental and Modelling Studies of Biomass Pyrolysis", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, no. 3, pp. 543-550, 2012.