

PENGARUH PENAMBAHAN PLASTIK POLIPROPILENA TERHADAP YIELD DAN KUALITAS MINYAK NABATI HASIL PIROLISIS BONGGOL JAGUNG YANG MENGGUNAKAN CO₂ SEBAGAI GAS PEMBAWA

Justin Edgar¹, Dijan Supramono²

^{1,2}Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Email: ¹justinedgar96@gmail.com, ²dsupramo@che.ui.ac.id

Masuk: 1 September 2018, Revisi masuk: 10 September 2018, Diterima: 14 September 2018

ABSTRACT

Indonesia has potential sources for development of renewable fuels from agricultural wastes, one of which is corn cobs. Many researches have tried to convert corn cobs into a liquid fuel by pyrolysis, but the resulting bio-oil has a high oxygenate content, resulting in a low heating value. On the other hand, plastic waste has become a major problem for Indonesia, amounting to 5,4 million tons of waste per year. Around 16% of the total plastic waste is polypropylene, in which its high hydrogen/carbon ratio is an attractive hydrogen source for co-feeding with corn cobs in co-pyrolysis. Synergetic effect has been formed between the two, which has been proven to increase the yield and quality of the resulting bio-oil. Most co-pyrolysis process has been conducted with nitrogen as carrier gas. Its high price creates an economic barrier for commercial production of bio-fuel using co-pyrolysis method. It is proposed to substitute nitrogen with carbon dioxide. Beside of its low cost, carbon dioxide is known to have a heat-trapping effect, thus increasing the heat flux to particle feed during co-pyrolysis process. Three feed compositions during the process has been investigated to observe the effect of feed composition to the yield and quality of the non-polar (non-oxygenated) fraction of resulting bio-oil, which will be compared to commercial gasoline. Co-pyrolysis process was conducted in a stirred tank reactor with low heating rate of 5°C/min, maximum temperature of 500°C. Non-polar fraction of the resulting bio-oil has been characterized using GC-MS (gas chromatography-mass spectroscopy) and H-NMR (hydrogen-nuclear magnetic resonance). Bio-oil yield is lower compared to its counterpart when nitrogen is used as carrier gas, but H-NMR results shows that the non-polar fraction have a high branching index, low alkene and aromatic contents, which is potential to be used as a bio-fuel.

Keywords: Carbon dioxide, Co-Pyrolysis, Corn cobs, Low heating rate, Polypropylene plastic.

INTISARI

Potensi bahan bakar terbarukan yang berasal dari limbah pertanian di Indonesia sangatlah melimpah, salah satu contohnya bonggol jagung. Beberapa penelitian telah mencoba untuk mengkonversi bonggol jagung menjadi bahan bakar cair melalui metode pirolisis, namun minyak nabati yang dihasilkan memiliki kadar oksigenat tinggi sehingga memiliki nilai kalor yang rendah. Di samping itu, permasalahan limbah plastik di Indonesia sudah mencapai tahap yang mengkhawatirkan, mencapai angka 5,4 juta ton pertahunnya. Sekitar 16% dari sampah plastik tersebut merupakan plastik polipropilena, yang memiliki rasio hidrogen/karbon yang tinggi sehingga sangat menarik untuk dicampurkan sebagai sumber hidrogen ke bonggol jagung dalam proses *co-pyrolysis*. Efek sinergetik akan tercipta dalam *co-pyrolysis* keduanya dan terbukti memperbaiki yield dan kualitas dari minyak nabati yang dihasilkan. Selama ini proses *co-pyrolysis* dilakukan menggunakan gas nitrogen untuk mengalirkan uap organik yang kemudian dikondensasi menjadi minyak nabati. Tingginya harga gas nitrogen membuat pertimbangan ekonomi dari produksi bahan bakar komersial menggunakan metode *co-pyrolysis* menjadi tidak menguntungkan. Dalam penelitian ini diusulkan untuk mensubstitusi gas nitrogen dengan gas karbon dioksida. Selain harganya yang murah, gas karbon dioksida diketahui

memiliki efek pengebakan panas yang akan menghantarkan fluks panas lebih baik ke partikel bahan baku selama proses *co-pyrolysis*. Variasi 3 komposisi umpan pada proses *co-pyrolysis* telah dilakukan untuk melihat pengaruh komposisi umpan terhadap *yield* dan kualitas fraksi non-polar (*non-oxygenated*) dari minyak nabati yang dihasilkan, yang kemudian akan dibandingkan dengan kualitas bahan bakar komersial seperti bensin. Proses *co-pyrolysis* berlangsung pada reaktor tangki berpengaduk, dengan *heating rate* rendah sebesar 5°C/menit, temperatur maksimum 500°C. Fraksi non-polar dari *co-pyrolysis* telah dikarakterisasi menggunakan GC-MS (*gas chromatography-mass spectroscopy*) dan H-NMR (*hydrogen-nuclear magnetic resonance*). *Yield* minyak nabati lebih rendah dibandingkan dengan *yield* pada *co-pyrolysis* yang menggunakan nitrogen sebagai gas pembawa, namun hasil H-NMR menunjukkan bahwa fraksi non-polar dari minyak nabati yang dihasilkan memiliki nilai *branching index* yang tinggi dan kandungan alkena dan aromatik yang rendah sehingga mempunyai potensi untuk digunakan menjadi bahan bakar.

Kata-kata kunci: *Bonggol Jagung, Co-Pyrolysis, Heating Rate Rendah, Karbon dioksida, Plastik Polipropilena*

PENDAHULUAN

Cadangan energi fosil yang semakin menipis dan akumulasi dampak lingkungan yang ditimbulkan telah mendorong pada ilmuwan untuk mengembangkan riset energi terbarukan. Belakangan ini, riset mengenai sintesis bahan bakar cair (*bio-fuel*) dari berbagai bahan baku dan metode menjadi perhatian khusus. *Bio-fuel* adalah salah satu bahan bakar yang menjadi pengganti bahan bakar fosil di masa depan yang dapat digunakan pada berbagai bidang khususnya transportasi dan generasi listrik.

Salah satu metode sintesis *bio-oil* atau minyak nabati sebagai prekursor *bio-fuel* yang paling banyak dipelajari adalah pirolisis biomassa. Pirolisis biomassa menghasilkan gas non-kondensibel, minyak nabati cair, dan arang. Walaupun sangat menjanjikan, kandungan oksigenat yang tinggi pada minyak nabati menyebabkan nilai kalori yang rendah, tingkat korosivitas yang tinggi, dan tidak stabil secara kimiawi (Lu dkk, 2009). Sehingga, sangat penting untuk dapat memisahkan minyak nabati yang dihasilkan menjadi 2 fraksi, fraksi non-polar yang dapat dikembangkan jadi *bio-fuel* dan fraksi polar.

Studi yang dilakukan oleh Supramono *et al.* (2016) menunjukkan adanya efek sinergistik di dalam *co-pyrolysis* lambat dari bonggol jagung dan plastik polipropilena di dalam tangki reaktor berpengaduk dengan N₂ bertekanan

sebagai gas pembawa. Eksperimen dilakukan pada laju pemanasan rendah 5°C/min. hingga suhu pada reaktor mencapai 500°C. Efek sinergistik yang dimaksud adalah *yield* minyak nabati yang dihasilkan dari *co-pyrolysis* lebih tinggi dibandingkan *yield* minyak nabati apabila bonggol jagung dan plastik polipropilena dipirolisis secara terpisah. Selain itu, konfigurasi eksperimen yang sama terbukti mengurangi kandungan oksigenat dalam minyak nabati yang disebabkan oleh radikal hidrogen yang terbentuk dari plastik polipropilena yang mengusir radikal oksigen pada molekul-molekul minyak nabati. Konfigurasi reaktor tangki berpengaduk menjadikan minyak nabati yang dihasilkan terpisah menjadi 2 fasa, yakni fasa polar dan non-polar. Hal ini disebabkan oleh perbedaan viskositas antara keduanya dan karena rendahnya nilai viskositas rata-rata keduanya. Nilai viskositas rata-rata yang rendah disebabkan oleh perpindahan panas konveksi yang lebih baik karena adanya turbulensi akibat gelembung yang diakibatkan gas N₂ di dalam lelehan plastik (Supramono dkk, 2017). Fraksi non-polar dari minyak nabati kemudian dapat di-*upgrading* untuk menjadi *bio-fuel*.

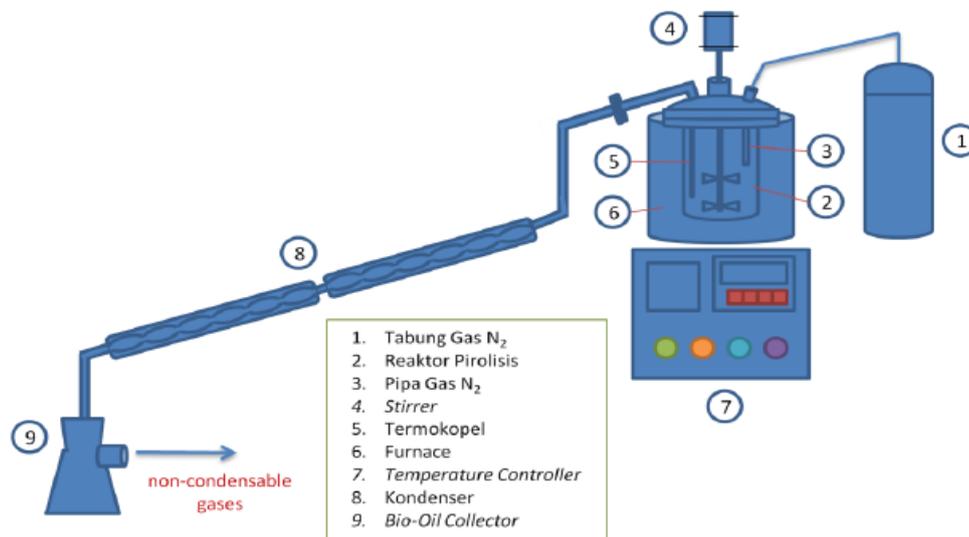
Penggunaan N₂ sebagai gas pembawa diprediksi akan berdampak buruk secara ekonomi apabila konfigurasi reaktor yang digunakan sekarang akan digunakan secara komersial karena harga gas N₂ yang

relatif tinggi dibandingkan gas-gas industri lainnya (LAEN, 2013). Karena itu, dalam penelitian ini diusulkan untuk melakukan substitusi gas N₂ dengan CO₂ sebagai gas pembawa. Di samping harganya yang lebih rendah dan ketersediaan yang lebih besar, CO₂ diketahui memiliki efek pengebakan panas seperti rumah kaca (Cengel dan Ghajar, 2015), sehingga akan menambah fluks panas yang sampai ke partikel-partikel biomassa dan plastik polipropilena. Efek lain yang diketahui adalah interaksi kimia antara CO₂ dengan reaktan pada lingkungan bertemperatur tinggi (Guizani, *dkk.*, 2013). Diperkirakan, penggunaan CO₂ sebagai gas pembawa akan mempengaruhi jumlah *yield* dan komposisi dari minyak nabati yang dihasilkan.

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian yang digunakan adalah bonggol jagung dan plastik polipropilena. Bonggol jagung diperoleh dari daerah Malang, Jawa Timur yang kemudian dicacah hingga berukuran 20

mesh dan dikeringkan. Biji plastik polipropilena dibeli dari PT. Chandra Asri Petrochemical. Gas CO₂ diperoleh dari PT Samator Gas Industri. Reaktor yang digunakan adalah reaktor tangki berpengaduk seperti yang terlihat pada Gambar 1. Laju pemanasan yang digunakan adalah laju pemanasan lambat 5°C/menit hingga suhu mencapai 500°C. Gas CO₂ dialirkan dengan tekanan 3 bar dan laju alir 750 mL/menit. Kecepatan pengaduk 100 rpm. Uap yang dihasilkan pada proses pirolisis dikondensasi dengan kondensser *bulb* dengan suhu air pendingin 10-15°C, sebagian terkondensasi menjadi minyak nabati dan sebagian menjadi gas non-kondensibel. Variabel bebas penelitian adalah komposisi umpan bonggol jagung:plastik polipropilena, yakni 0%:100%, 50%:50%, dan 100%:0%. Variabel terikat adalah *yield bio-oil* dan komposisi fraksi non-polar dari *bio-oil* yang dianalisis dengan GC-MS (*gas chromatography-mass spectrometry*) dan H-NMR (*hydrogen-nuclear magnetic resonance*).

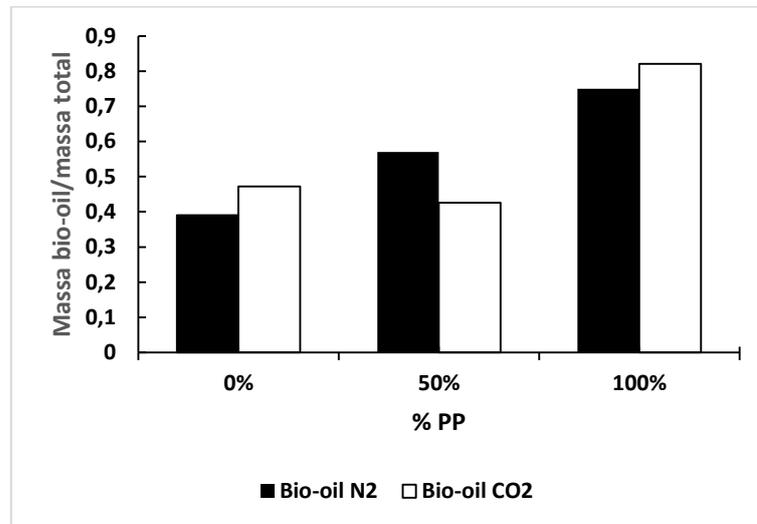


Gambar 1. Rangkaian reaktor tangki berpengaduk yang digunakan (Loandy, 2018)

PEMBAHASAN

Yield minyak nabati hasil pirolisis bonggol jagung dan plastik polipropilena

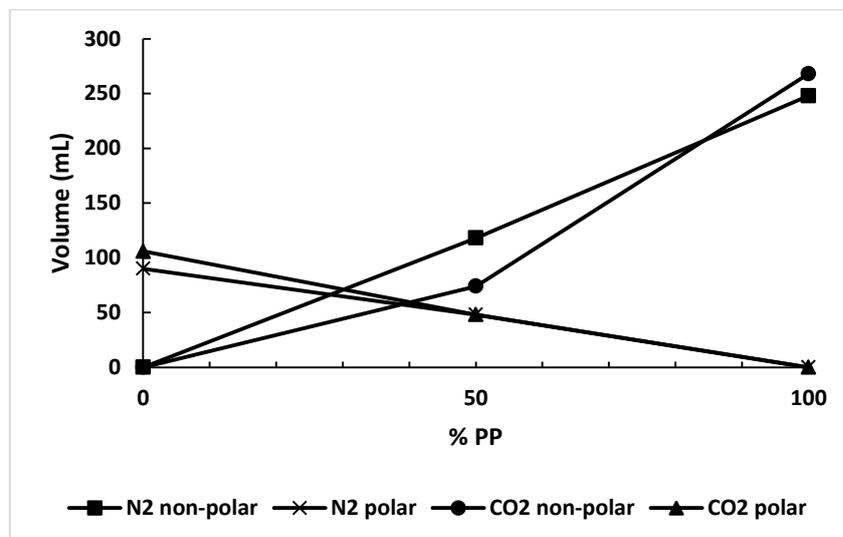
pada atmosfer CO₂ dan N₂ dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Yield minyak nabati hasil pirolisis bonggol jagung dan plastik polipropilena pada atmosfer N₂ dan CO₂

Dari Gambar 2. terlihat bahwa *yield* minyak nabati akan lebih tinggi saat menggunakan CO₂ sebagai gas pembawa apabila komposisi umpan yang digunakan adalah murni biomassa atau murni plastik polipropilena. Saat umpan berupa campuran, *yield* dari minyak nabati yang dihasilkan pada saat menggunakan gas CO₂ akan lebih rendah dibanding menggunakan gas N₂, seperti yang terlihat pada komposisi umpan 50% plastik polipropilena. Hal ini disebabkan karena temperatur degradasi plastik polipropilena yang akan turun dalam kehadiran biomassa, khususnya selulosa (Suriapparao, et al., 2014). Ada

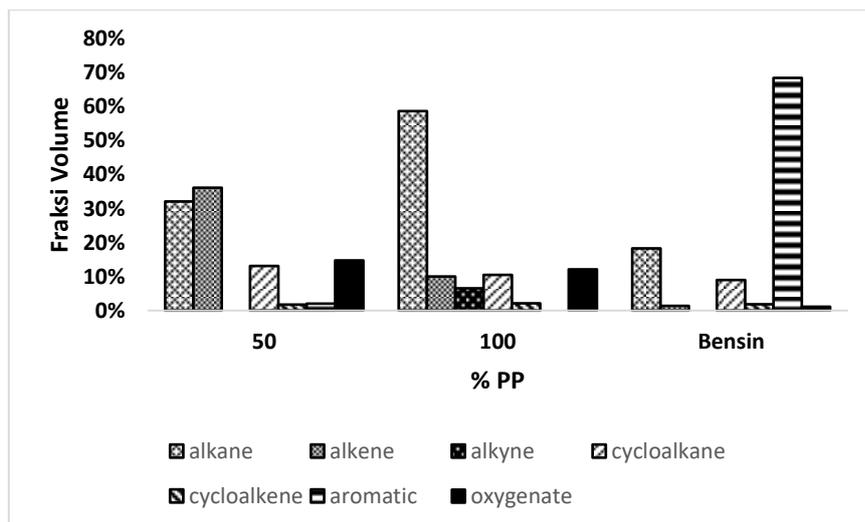
2 mekanisme yang dapat menjelaskan fakta ini, yakni CO₂ bereaksi dengan volatil organik (Guizani, dkk., 2013) atau terjadi pemotongan molekul gas-gas kondensibel menjadi gas non-kondensibel (Kwon *et al.*, 2012). Apabila kita lihat Gambar 3, terlihat bahwa *yield* fraksi polar dari minyak nabati pada atmosfer N₂ dan CO₂ pada berbagai komposisi umpan adalah hampir sama, sedangkan *yield* fraksi non-polar dari minyak nabati pada atmosfer CO₂ lebih rendah dibandingkan pada atmosfer N₂, sehingga bisa disimpulkan bahwa interaksi CO₂ terjadi mayoritas dengan molekul volatil dari plastik polipropilena.



Gambar 3. Yield minyak nabati fraksi polar dan non-polar pada atmosfer CO₂ dan N₂

Hasil analisis GC-MS dari fraksi non-polar minyak nabati dapat dilihat pada Gambar 4. Dari Gambar 4 terlihat bahwa apabila komposisi plastik polipropilena pada umpan ditingkatkan, maka kandungan alkana akan meningkat dan kandungan alkena akan menurun. Kontribusi biomassa pada alkana rantai lurus kemungkinan berasal dari degradasi selulosa (Zhang, dkk., 2016). Furan yang berasal dari pemutusan rantai dan penyusunan ulang molekul selulosa dan hemiselulosa akan bereaksi dengan olefin yang berasal dari degradasi plastik melalui mekanisme reaksi Diels-Alder, yang kemudian diikuti dengan reaksi dehidrasi, aromatisasi, dan oligomerisasi untuk membentuk

hidrokarbon aromatik. Kehadiran sikloalkana dan sikloalkena pada minyak nabati hasil pirolisis plastik polipropilena murni menunjukkan bahwa siklisasi dari oligomer plastik terjadi karena posisi radikal yang berbeda-beda pada mekanisme isomerisasi intramolekuler dalam pirolisis plastik (Vinu dan Broadbelt, 2012). Apabila dibandingkan dengan hasil analisis bahan bakar komersial seperti bensin, terlihat bahwa bensin lebih banyak mengandung aromatik dibandingkan molekul-molekul rantai lurus seperti alkana dan alkena. Hal ini dimaksudkan untuk meningkatkan nilai bilangan oktan (*research octane number*, RON) dari bensin (Boot, dkk., 2017).



Gambar 4. Hasil analisis GC-MS pada fraksi non-polar minyak nabati pada atmosfer CO₂

Hasil analisis H-NMR dari fraksi non-polar dari minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 1. Terlihat dari Tabel 1 bahwa populasi hidrogen pada ikatan alilik 3 kali lebih besar dibanding populasi hidrogen pada ikatan alkena apabila dibandingkan dengan populasi hidrogen pada ikatan alilik dan ikatan alkena pada atmosfer N₂ (Loandy, 2018), sehingga dapat diperkirakan bahwa fraksi non-polar dari minyak nabati yang dihasilkan dari *co-pyrolysis* bonggol jagung dan plastik polipropilena pada atmosfer CO₂ akan memiliki nilai RON yang lebih tinggi dibandingkan pada atmosfer N₂ (Boot, dkk., 2017).

Secara umum, tidak ada perbedaan yang signifikan pada komposisi dari fraksi non-polar minyak nabati berdasarkan komposisi umpannya. Hal ini menunjukkan bahwa distribusi panas kurang lebih merata ke setiap partikel bonggol jagung dan plastik polipropilena selama proses pirolisis, sehingga ikatan kimia yang putus dan terbentuk secara keseluruhan adalah sama (Loandy, 2018). Hasil berbeda yang diperoleh melalui analisis GC-MS dan H-NMR disebabkan karena GC-MS hanya mendeteksi molekul dengan berat sampai 550 saja (Kunwar, dkk., 2017). Dengan itu, kenaikan kandungan alkana

dan turunnya kandungan alkena yang terdeteksi di GC-MS terjadi pada *range* berat molekul rendah, yang terdeteksi di H-NMR dalam jumlah yang sedikit. Rendahnya kandungan aromatik di spektrum H-NMR yang berlawanan dengan kandungan yang relatif cukup

tinggi yang terdeteksi di spektrum GC-MS menunjukkan bahwa kandungan aromatik didominasi oleh hidrokarbon poliaromatik yang memiliki berat molekul tinggi, sehingga tidak terdeteksi pada GC-MS.

Tabel 1. Hasil analisis H-NMR pada fraksi non-polar minyak nabati pada atmosfer CO₂

	50% PP	100% PP	Bensin komersial
% metil	51.69	52.12	43.14
% metilena	13.94	13.92	24.75
% metuna	10.09	9.61	4.40
% alil	18.05	18.05	18.14
% alkena	5.98	5.87	0.74
% aromatik	0.13	0.09	8.83
Indeks percabangan	1.43	1.48	0.99

Indeks percabangan (*Branching index*, BI) dihitung dengan formula yang diusulkan oleh Yan *et al.* (2015):

$$BI = \frac{\frac{1}{3} \times S_{CH_3}}{\frac{1}{2} \times (S_{CH_2} + S_{CH})} \quad (1)$$

dengan S menunjukkan luasan area di bawah kurva spektrum H-NMR.

Besaran nilai indeks percabangan dari fraksi non-polar minyak nabati lebih besar dibandingkan indeks percabangan dari bensin. Hal ini menunjukkan bahwa fraksi non-polar minyak nabati memiliki kandungan hidrokarbon rantai lurus relatif lebih banyak dibandingkan dengan bensin, yang didukung oleh hasil analisis GC-MS bahwa bensin banyak mengandung molekul aromatik. Wagner *et al.* (2017) menunjukkan bahwa syarat bensin yang berlaku dalam Uni Eropa pada tahun 2016 adalah nilai RON 95, dengan kandungan maksimum alkena 18% volume/volume (v/v), aromatik maksimum 35% v/v, dan benzena maksimum 1% v/v. Apabila kita tinjau dari kandungan alkena dan aromatik pada fraksi non-polar dari minyak nabati berdasarkan hasil H-NMR pada Tabel 1, dapat disimpulkan bahwa fraksi non-polar dari minyak nabati yang dihasilkan hampir memenuhi syarat sebagai bahan bakar bensin gas.

KESIMPULAN

Yield minyak nabati hasil hasil pirolisis pada komposisi umpan murni akan lebih tinggi saat CO₂ digunakan sebagai gas pembawa, namun saat komposisi umpan campuran bonggol jagung dan plastik polipropilena digunakan maka *yield* minyak nabati akan lebih rendah dibandingkan dengan *yield* pada *co-pyrolysis* yang menggunakan N₂ sebagai gas pembawa. Hasil H-NMR menunjukkan bahwa fraksi non-polar dari minyak nabati yang dihasilkan memiliki nilai *branching index* yang tinggi dan kandungan alkena dan aromatik yang rendah sehingga mempunyai potensi untuk digunakan menjadi bahan bakar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada dana Program Kreativitas Mahasiswa (PKM) dari Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia skema pendanaan tahun 2018 sehingga penelitian ini bisa terlaksana dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

Boot, M. D., Tian, M., Hensen, E. J. M., Sarathy, S. M., 2017, Impact of Fuel Molecular Structure on Auto-ignition Behavior-Design Rules for Future High Performance Gasolines,

- Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 60, pp. 1-25.
- Cengel, Y. A., Ghajar, A., 2015, *Heat Transfer, Fundamentals and Application*, New York: McGraw-Hill.
- Guizani, C., F. Sanz, J. E., Salvador, S., 2017. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties, *Fuel*, vol. 116, pp. 310-320.
- Kunwar, B., Deilami, S. D., Macaskie, L. E., Wood, J., Biller, P., Sharma, B. K., 2017, Nanoparticles of Pd Supported on Bacterial Biomass for Hydroprocessing Crude Bio-oil, *Fuel*, vol. 209, pp. 450.
- Kwon, E. E., Yi, H., Castaldi, M. J., 2012, Utilizing Carbon Dioxide as a Reaction Medium to Mitigate Production of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Thermal Decomposition of Styrene Butadiene Rubber, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 19, pp. 10752-7.
- Liquid Air Energy Network, 2013, *Liquid air production and cost*. [ONLINE] Tersedia di: <http://liquidair.org.uk/full-report/report-chapter-six>. [Diakses pada 26 November 2017].
- Loandy, S. F., 2018, Pengaruh Penambahan Plastik Polipropilena terhadap Penurunan Kadar Oksigenat oleh Hidrogen pada Bio-oil Hasil *Slow Pyrolysis* Bonggol Jagung, Universitas Indonesia: *Skripsi*.
- Lu, Q., Li, W., Zhu, X., 2009, Overview of Fuel Properties of Biomass Fast Pyrolysis Oils, *Energy Conversion and Management*, vol. 50, no. 5, pp. 1376-1383.
- Supramono, D., Jonathan, Haqqyana, Setiadi, H., Nasikin, M., 2016, Improving bio-oil quality through co-pyrolysis of corn cobs and polypropylene in a stirred tank reactor. *International Journal of Technology*, vol. 8, pp. 1382-1392.
- Supramono, D., Julianto, Haqqyana, Setiadi, H., Nasikin, M., 2017, Phase separation of bio-oil produced by co-pyrolysis of corn cobs and polypropylene, *In Earth and Environmental Science*, Kunming, China, 22-25 September, Bristol, United Kingdom: IOP Science, pp.1-13.
- Suriapparao, D. V., Ojha, D. K., Ray, T., Vinu, R., 2014, Kinetic analysis of co-pyrolysis of cellulose and polypropylene, *J Therm Anal Calorim*, vol. 117, pp. 1441-1451.
- Vinu, R. dan Broadbelt, L. J., 2012, Unraveling Reaction Pathways and Specifying Reaction Kinetics for Complex Systems, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 3, pp. 29-54
- Wagner, V., Stahl, R., Olivares, E., Morgan, M., Foukes, E., 2015, EU: Fuels: Diesel and Gasoline, [ONLINE] Tersedia di; [#http://transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Fuels:_Diesel_and_Gasoline](http://transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Fuels:_Diesel_and_Gasoline) #HighwayGasoline.
- Yan, G., Jing, X., Wen, H., Xiang, S., 2015. Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure, *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 2289-2298.
- Zhang, X., Lei, H., Chen, S., Wu, J., 2016, Catalytic *co-pyrolysis* of lingo-cellulosic biomass with polymers: a critical review, *Green Chemistry*, vol. 18, no. 15, pp. 4145-4169.

BIODATA PENULIS

Justin Edgar, Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

Ir. Dijan Supramono, M.Sc., Ph.D. menyelesaikan pendidikan S1 pada Jurusan Teknik Kimia dari Institut Teknologi Bandung tahun 1984, S2 pada Jurusan Teknik Kimia dari University of Manchester tahun 1991, dan S3 dari University of Adelaide. Saat ini tercatat sebagai dosen tetap pada Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia dengan jabatan akademik Lektor Kepala pada bidang minat *coal and biomass combustion; fluid mechanics in combustion*.