

PIROLISIS ISOTERMAL *SLUDGE CAKE* DAN *PULP REJECT* PABRIK PULP KRAFT

Syamsudin*, Sri Purwati, Aep Surachman, Reza Bastari I.W.
Balai Besar Pulp dan Kertas, Jl. Raya Dayeuhkolot 132, Bandung

Diterima : 14 Juni 2016, Revisi akhir : 22 Desember 2016, Disetujui terbit : 30 Desember 2016

ISOTHERMAL PYROLYSIS OF SLUDGE CAKE AND PULP REJECT FROM KRAFT PULP MILL

ABSTRACT

Wastewater treatment sludge cake and pulp reject from kraft pulp mill are sources of renewable energy. This study evaluated the effects of temperature on pyrolysis to convert sludge cake and pulp reject into tar and char product. Sludge cake had composition of (adb): moisture 9.08%, volatile matter 57.53%, fixed carbon 8.72% and ash 24.67% with calorific value of 2931 cal/g, while pulp reject had moisture 9.42%, volatile matter 68.16%, fixed carbon 17.00% and ash 5.42% with calorific value of 3656 cal/g. Higher volatile matter content made sludge cake and pulp reject had potency to produce tar. Pyrolysis peak was reached at 349°C for sludge cake and 300°C for pulp reject. The conversion reached 30% at 300°C and 80-90% at 400°C, with the yield of tar reached 39% for sludge cake and 47% for pulp reject. At >400°C tar formed decomposed into pyrolysis gas. Differences in material composition and pyrolysis temperature influenced composition of the tar. The char yields at 300-500°C were not difference significantly, either for sludge cake or pulp reject. All components of the volatile matter in sludge cake and pulp reject were degraded completely in 60 minutes.

Keywords: sludge cake, pulp reject, pyrolysis, char, volatile matter

ABSTRAK

Sludge cake hasil pengolahan air limbah dan pulp reject dari pabrik pulp kraft merupakan sumber energi terbarukan. Penelitian ini mengevaluasi pengaruh suhu terhadap pirolisis untuk mengkonversi sludge cake dan pulp reject menjadi produk tar dan arang. Sludge cake memiliki komposisi (adb): air lembab 9,08%, zat terbang 57,53%, karbon tetap 8,72% dan abu 24,67% dengan nilai kalor 2931 kal/g, sedangkan pulp reject mengandung air lembab 9,42%, zat terbang 68,16%, karbon tetap 17,00% dan abu 5,42% dengan nilai kalor 3656 kal/g. Kandungan zat terbang yang tinggi menjadikan sludge cake dan pulp reject berpotensi menghasilkan tar. Puncak pirolisis tercapai pada 349°C untuk sludge cake dan 300°C untuk pulp reject. Konversi mencapai 30% pada 300°C dan 80-90% pada 400°C, dengan hasil tar mencapai 39% untuk sludge cake dan 47% untuk pulp reject. Pada suhu >400°C tar yang terbentuk terdekomposisi menjadi gas pirolisis. Perbedaan komposisi bahan dan kenaikan suhu pirolisis mempengaruhi komposisi tar yang dihasilkan. Hasil arang pirolisis 300-500°C tidak berbeda jauh, baik pada sludge cake maupun pulp reject. Semua komponen zat terbang pada sludge cake maupun pulp reject habis terdegradasi dalam waktu tinggal 60 menit.

Kata kunci: sludge cake, pulp reject, pirolisis, arang, zat terbang

PENDAHULUAN

Gas bumi merupakan bahan bakar yang lebih ramah lingkungan, irit dan bersih dibandingkan batubara maupun minyak bumi. Gas bumi sebagai sumber energi dan sumber bahan baku memiliki peran penting di Indonesia saat ini dan masa mendatang. Potensi gas bumi yang dimiliki Indonesia berdasarkan status tahun 2008 mencapai 170 TSCF (*trillions of standard cubic feet*) dan produksi per tahun mencapai 2,87 TSCF, dengan komposisi tersebut Indonesia memiliki *reserve to production* (R/P) mencapai 59 tahun (www.indomigas.com). Kebijakan pemerintah mengenai intensifikasi penggunaan gas bumi di berbagai sektor akan memperpendek umur cadangan. Cadangan gas bumi yang semakin menipis menyebabkan harga gas bumi mengalami kenaikan dan pasokan gas bumi untuk industri padat energi, termasuk di dalamnya industri pulp, mulai tersendat. Keterbatasan cadangan gas bumi mendorong industri melakukan konservasi dan diversifikasi energi alternatif terbarukan yang lebih murah. Selain itu, penggunaan energi alternatif terbarukan merupakan salah satu aksi penurunan emisi gas rumah kaca. Berbagai usaha telah dilakukan industri, antara lain dengan memanfaatkan biomassa limbah diantaranya *sludge cake* dan *pulp reject* yang tersedia di pabrik. Usaha-usaha konservasi energi ini sejalan dengan Peraturan Pemerintah No. 79/2014 tentang Kebijakan Energi Nasional dengan target tercapainya peran energi baru dan terbarukan paling sedikit 23% pada tahun 2025 dan 31% pada tahun 2050 (<http://prokum.esdm.go.id>). Selain itu, usaha konservasi energi ini juga sejalan dengan Peraturan Presiden No. 61 Tahun 2011 tentang Rencana Aksi Nasional Penurunan Emisi Gas Rumah Kaca (RAN-GRK) dengan komitmen menurunkan emisi Gas Rumah Kaca (GRK) pada tahun 2020 sebesar 26% dengan upaya sendiri (www.sekretariat-rangrk.org).

Industri pulp dan kertas menghasilkan limbah biomassa dalam jumlah besar yang memiliki potensi untuk digunakan sebagai sumber energi terbarukan. Beberapa tipe biomassa yang tersedia di pabrik pulp antara lain lindi hitam (*black liquor*), kulit kayu (*bark*), residu kayu, mata kayu (*knot*), *pulp reject* dan *sludge cake* (Gavrilescu, 2008). Lindi hitam pekat dibakar dalam *recovery boiler* di unit pemulihan kimia untuk memulihkan bahan kimia pulping dengan produk samping berupa energi panas dalam bentuk steam dan

kulit kayu dibakar dalam *power boiler* untuk produksi steam. Sedangkan *sludge cake* hasil pengolahan air limbah dan *pulp reject* belum banyak dimanfaatkan sebagai bahan bakar.

Sludge cake (dasar kering) yang dihasilkan dari pabrik pulp kraft bisa mencapai 52 kg/ton (Scott, 1995) sedangkan *pulp reject* dan *knot* mencapai 30 kg/ton. *Sludge cake* memiliki nilai kalor sekitar 3000 kal/g dan *pulp reject* memiliki nilai kalor sekitar 3700 kal/g. *Sludge cake* dari pabrik pulp adalah lumpur organik yang dihasilkan dari pengolahan air limbah yang sudah mengalami proses *dewatering* secara mekanik menggunakan *belt press*. Pemanfaatan *sludge cake* kemungkinan akan meningkat di masa depan sebagai akibat jumlah *landfill* yang berkurang dan persyaratan yang semakin ketat. Pengurangan atau pelarangan *landfill* merupakan salah satu upaya mitigasi perubahan iklim karena pembuangan limbah organik dapat melepas gas CH₄ dikaitkan dengan emisi (GRK) gas rumah kaca (Faubert *et al.*, 2016). Metode konversi termal (misalnya melalui proses pembakaran) telah diperkenalkan untuk menggantikan opsi *landfill*. Namun terdapat keterbatasan dalam proses ini antara lain proses pembakaran dapat melepaskan material volatil toksik ke lingkungan, misalnya logam berat toksik dilepas sebagai partikulat selama pembakaran dan mengendap pada dinding instalasi pembakaran. Senyawa organik volatil (VOC) yang lebih toksik dapat terbentuk dan dilepas selama proses pembakaran (Pokorna *et al.*, 2009). Karena meningkatnya biaya pengolahan dan dampak negatif terhadap lingkungan, maka diperlukan alternatif pengelolaan yang lebih ramah lingkungan untuk menangani *sludge cake* dan *pulp reject* seperti pirolisis.

Pirolisis adalah degradasi termal bahan yang mengandung karbon tanpa kehadiran media pengoksidasi yang dipasok dari luar sistem dengan melepas zat-terbang dari bahan. Produk pirolisis berupa arang yaitu residu *non-volatile* yang kaya akan karbon, gas mencakup semua produk gas dengan massa molekul rendah termasuk CO dan CO₂, dan tar atau sering diacu sebagai minyak pirolisis (*bio-oil*) yaitu produk dengan berat molekul tinggi dan mudah menguap pada suhu pirolisis tapi mengembun di sekitar suhu kamar. Pirolisis memiliki kelebihan dibandingkan pembakaran, antara lain dapat menghasilkan *syngas* dan tar dengan kandungan energi tinggi sehingga berpotensi digunakan

sebagai bahan bakar. Selain itu, sifat-sifat kimia dari tar menunjukkan potensi untuk digunakan sebagai komoditas bahan kimia seperti pupuk dan resin (Pokorna *et al.*, 2009). Pirolisis cepat (*fast pyrolysis*) dapat digunakan untuk memaksimalkan hasil produk cair. Minyak pirolisis yang berasal dari *sludge cake* dengan cara pirolisis cepat berupa cairan cokelat gelap yang terdiri dari campuran kompleks hidrokarbon teroksigenasi. Produk cair dapat disimpan dan dapat dengan mudah diangkut ke tempat lain yang lebih membutuhkan. Kelayakan ekonomi dari pirolisis dapat ditingkatkan dengan meningkatkan nilai tambah produk yang dihasilkan, misalnya produk padatan sebagai adsorben, minyak sebagai bahan bakar, atau gas sebagai *syngas*.

Selama pirolisis, biomassa mengalami reaksi primer dan reaksi sekunder yang melibatkan mekanisme perpindahan panas dan massa. Pemanasan terhadap partikel menyebabkan dehidrasi dan pemutusan ikatan kimia dari ikatan paling lemah diikuti ikatan yang lebih kuat. Reaksi pirolisis primer berupa dekomposisi selulosa, hemiselulosa, dan lignin dalam biomassa, yang mengarah pada pembentukan produk primer dan intermediet. Ikatan kimia pada rantai alifatik terputus sehingga membentuk molekul dengan berat molekul besar, uap air, metana, CO₂, hidrokarbon ringan dan gas molekul ringan lainnya. Zat terbang akan terkonversi menjadi gas pirolisis yang bersifat *condensable* dan *non-condensable*. Gas *condensable* akan berubah menjadi fase cair (tar atau *bio-oil*) ketika mengalami penurunan suhu (terjadi kondensasi). Produk intermediet mengalami reaksi lebih lanjut berupa reaksi pirolisis sekunder. Pada reaksi ini, terjadi pemutusan ikatan kimia dari gugus fungsi metilen membentuk gas metana, gugus fungsi nitrogen membentuk gas HCN, gugus fungsi eter membentuk gas CO dan proses kondensasi melepaskan gas hidrogen.

Produk tar hasil pirolisis *sludge cake* pabrik kertas pada suhu 500°C terutama terdiri dari asam organik dengan kontribusi besar berupa asam linoleat, asam 2,4-*decadienal* dan asam oleat. Kandungan asam yang tinggi ini menunjukkan perlu proses lebih lanjut untuk mengubah tar menjadi bio-diesel atau petrokimia. Arang yang diproduksi dari pirolisis *sludge cake* pabrik kertas pada suhu 500°C memiliki nilai kalori 13,3 MJ/kg (Strezov and Evans, 2009). Devi dan Saroha mempelajari pengaruh suhu pirolisis terhadap karakteristik arang dari *sludge cake* pabrik

kertas. Pirolisis pada suhu 500°C menghasilkan hasil arang lebih besar dibandingkan pada 600°C dan 700°C (Devi and Saroha, 2013). Penelitian oleh Lou dkk. menghasilkan produk pirolitik dari *deinking sludge cake* dalam reaktor tubular statis terdiri dari gas (29,78%), tar (24,41%) dan residu padat (45,81%). Zat volatil hasil pirolisis *deinking sludge cake* sebagian besar berupa hidrokarbon aromatik, yaitu stirena, toluena dan benzena dan beberapa asam (Lou *et al.*, 2012). Namazi, dkk. melakukan studi pirolisis *sludge cake* dari industri pulp dalam *microwave* menunjukkan *sludge* sekunder menghasilkan lebih banyak arang dibandingkan *sludge* primer, kemungkinan disebabkan kandungan protein yang lebih besar (Namazi, Allen and Jia, 2015). Pabrik pulp yang menggunakan bahan baku kayu biasanya menghasilkan *sludge cake* dengan kadar abu rendah. Kehadiran abu umumnya dipandang sebagai kelemahan dalam konversi pirolisis karena menyebabkan penurunan hasil tar.

Penelitian ini ditujukan untuk mengevaluasi pengaruh suhu terhadap potensi pirolisis *sludge cake* dan *pulp reject* menjadi produk tar dan arang. Teknik konversi termokimia diterapkan pada *sludge cake* dan *pulp reject* dari industri pulp untuk menunjukkan pemanfaatan *sludge cake* dan *pulp reject* dalam menghasilkan energi. Karakteristik proses pirolisis dan produk pirolitik dari *sludge cake* dan *pulp reject* dipelajari dengan analisis termogravimetri (TG-DTA) dan kromatografi gas spektrometer-massa (GC-MS) serta dievaluasi untuk menentukan sifat dan potensinya sebagai sumber energi.

BAHAN DAN METODE

Bahan Percobaan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini berupa *sludge cake* dan *pulp reject* dari industri pulp kraft di Sumatera Selatan. *Sludge cake* - merupakan campuran *sludge* primer dan *sludge* sekunder - diambil dari keluaran *belt press* dengan kadar air sekitar 80%. *Pulp reject* diambil dari keluaran *tertiary screen* dengan ukuran partikel ± 3 mm. *Sludge cake* dan *pulp reject* terlebih dahulu dikeringkan dengan sinar matahari hingga mencapai kadar air sekitar 33% dan 20%, masing-masing untuk *sludge cake* dan *pulp reject*.

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian antara lain gas N₂, anisol (metoksi benzen) dan

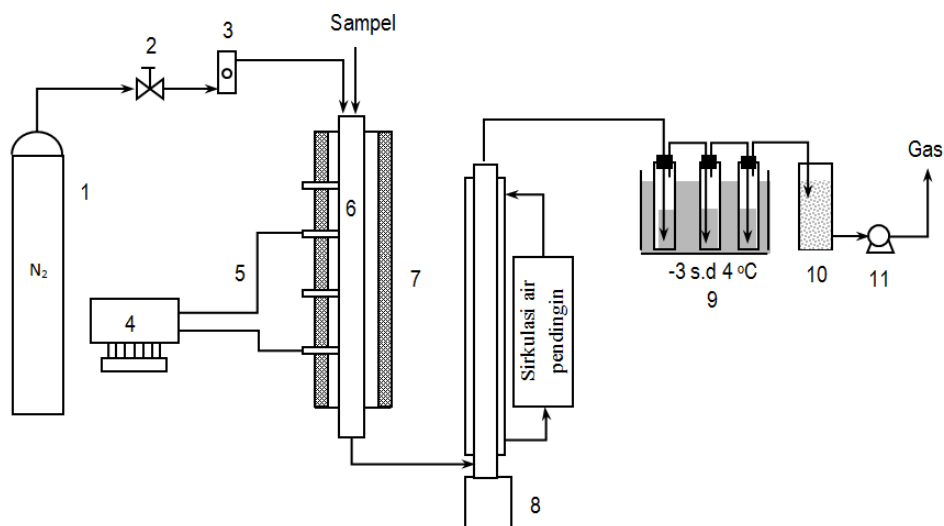
silika gel. Gas nitrogen (N_2) digunakan sebagai sebagai gas pembawa (*carrier gas*), anisol sebagai pelarut (*solvent*) untuk menyerap tar dalam gas produk pirolisis, sedangkan silika gel untuk mengadsorpsi air dan sisa tar.

Alat Percobaan

Rangkaian alat percobaan pirolisis dapat dilihat pada Gambar 1. Peralatan utama berupa reaktor *tubular* yang dilengkapi tungku listrik sebagai pemanas. Tungku listrik dapat dioperasikan sampai suhu 1000°C dan suhunya dikontrol dengan sebuah *thermocontroller*. *Heat exchanger* berfungsi mendinginkan produk zat terbang (*volatile matter*). Air pendingin yang digunakan berupa air kran suhu 25°C dengan laju alir 1000 mL/menit . Botol pemisah tar (*impinger*) berisi anisol dengan volume total 60 mL berfungsi untuk menangkap tar yang terkandung dalam gas pirolisis. Anisol dalam botol *impinger* dijaga pada suhu -3 sampai 4°C dengan merendamnya dalam tumpukan batu es. Gas yang lolos dari botol *impinger* selanjutnya ditangkap dengan silika gel. Pompa vakum berfungsi untuk menarik gas pirolisis dari reaktor supaya bisa mengalir dan melewati *tar impinger*.

Metode Percobaan

Sludge cake dan *pulp reject* disiapkan dengan pengeringan panas matahari selama 24 jam. Percobaan pirolisis dilakukan pada tekanan ruang dengan cara mengalirkan gas nitrogen pada laju alir 100 mL/menit untuk mengusir udara yang terjebak dalam rangkaian peralatan. Pirolisis divariasikan pada suhu 300°C , 400°C dan 500°C dengan waktu tinggal pada suhu tersebut dijaga selama 60 menit. Sebelum memulai percobaan, dilakukan pengaturan pada peralatan analisis gas produk yaitu suhu botol *tar impinger* telah mencapai -4 s.d -3°C dan pengoperasian pompa vakum. Pada awal percobaan pirolisis, sampel dengan berat sekitar 15 gram dimasukkan ke dalam wadah umpan. Tungku pemanas dan *temperature controller* di-set pada suhu operasi yang diinginkan. Setelah suhu reaktor mencapai tingkat yang diinginkan dan telah stabil, gas N_2 dialirkan ke dalam reaktor. Pada saat suhu reaktor sudah stabil kembali, umpan dimasukkan ke dalam reaktor dan percobaan pirolisis mulai dijalankan. Pemisahan kandungan tar dalam gas pirolisis menggunakan metode *impinger*, yaitu gas pirolisis dilewatkan larutan anisol (60 mL), selanjutnya tar yang terlarut dalam anisol



Keterangan: 1-tabung gas N_2 ; 2-valve; 3-flowmeter; 4-temperatur indicator and controller; 5-thermocouple; 6-tubular reactor; 7-tungku listrik; 8-heat exchanger; 9-tar impinger; 10-silika gel; 11-pompa vakum.

Gambar 1. Rangkaian alat percobaan pirolisis *sludge cake* dan *pulp reject*

dianalisa menggunakan GC-MS sedangkan arang hasil pirolisis dianalisis nilai proksimat dan ultimatnya.

Metode Analisis

Analisis Proksimat, Ultimat dan Nilai Kalor

Analisis proksimat meliputi kadar air *inherent* mengacu Standar D.3173; abu mengacu ASTM Standard D.3174; zat terbang mengacu ISO 562; dan karbon tetap dihitung dengan metode *by difference*. ASTM Standar D.5373 digunakan dalam penentuan analisis ultimat karbon, hidrogen dan nitrogen, sedangkan total sulfur menggunakan ASTM D.4239, dan oksigen dihitung dengan metode *by difference* serta nilai kalor ditentukan dengan ASTM D.5865. Analisis proksimat, ultimat dan nilai kalor dilakukan terhadap sampel *sludge cake*, *pulp reject*, dan arang hasil pirolisis.

Analisis Thermogravimetri

Analisis thermogravimetri dilakukan untuk mengevaluasi karakteristik termal sampel *sludge cake* dan *pulp reject*. Sampel sebanyak ± 10 mg dianalisis menggunakan instrumen TG-DTA Shimadzu 60 A dengan detector DTG-60A dengan suhu *start* 30°C dan laju pemanasan 10 °C/menit sampai suhu 950°C di bawah aliran gas nitrogen.

Analisis GC-MS

Analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (GC-MS) dilakukan menggunakan alat Shimadzu QP 2010 ULTRA. Analisis GC-MS dilakukan terhadap tar hasil pirolisis *sludge cake* dan tar hasil pirolisis *pulp reject*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Sludge Cake dan Pulp Reject

Sludge cake dan *pulp reject* tersusun dari lignin, hemiselulosa, selulosa, dan sejumlah kecil bahan anorganik dengan komposisi yang bervariasi. Komponen organik *sludge cake* berasal dari serat atau sisa-sisa kayu sebagai bahan baku pulp dan mikroba lumpur aktif hasil pengolahan biologi air limbah. *Pulp reject* merupakan biomassa dengan komponen utama selulosa, hemiselulosa,

lignin, ekstraktif, air dan zat-zat mineral (Akhtar and Saidina Amin, 2012). Karakteristik *sludge cake* dan *pulp reject* dari industri pulp kraft dan batubara sebagai pembanding ditampilkan dalam Tabel 1, dan komposisi anorganik dalam abu *sludge cake* ditampilkan dalam Tabel 2.

Karakteristik *sludge cake* antara lain memiliki kadar air tinggi mencapai 80% (dasar *as received*) dengan sifat *dewaterability* rendah dan nilai kalor rendah sebagai akibat kadar air dan kadar abu tinggi. Abu dalam *sludge cake* dari industri pulp memiliki kandungan senyawa anorganik logam (K, Na, P, Ca, Mg, dan lain-lain) yang dapat menimbulkan masalah lingkungan (Akhtar and Saidina Amin, 2012). Komposisi bahan mineral merupakan parameter penting untuk reaksi pirolisis sekunder dan mempengaruhi reaktivitas pirolisis arang. Secara umum, bahan mineral menurunkan jumlah tar dan cenderung meningkatkan pembentukan arang dan gas. Hal ini karena bahan anorganik mempercepat dehidrasi dan reaksi pengarangan selama terjadi pirolisis primer dan sekunder. Variasi dalam distribusi produk pirolisis juga tergantung pada komposisi dan jenis bahan mineral dalam biomassa (Akhtar and Saidina Amin, 2012). Karakteristik *pulp reject* antara lain memiliki ukuran kecil dan seragam (± 3 mm), kadar air dan *dewaterability* relatif tinggi, dan kadar abu relatif rendah dibandingkan *sludge cake*. Kandungan zat terbang *pulp reject* lebih tinggi dibandingkan terhadap *sludge cake* karena sebagian besar komponen *pulp reject* adalah serat selulosa, sedangkan komponen *sludge cake* lebih bervariasi dengan kandungan anorganik yang cukup besar. Kandungan anorganik *sludge cake* dapat berasal dari bahan-bahan anorganik yang terbawa dari proses pulping dan bahan kimia yang ditambahkan selama proses pengolahan air limbah. Kandungan zat terbang yang tinggi menjadikan *sludge cake* dan *pulp reject* berpotensi untuk menghasilkan bio-oil dengan hasil tinggi jika dikenai proses *fast pyrolysis*. Semakin tinggi kandungan hemiselulosa dan selulosa yang dimiliki maka semakin banyak bio-oil yang dihasilkan. Semakin rendah kadar air, maka semakin tinggi nilai kalor bio-oil yang dihasilkan. Komponen biomassa berupa selulosa dan hemiselulosa mempunyai reaktivitas lebih tinggi dibandingkan material berkarbon di dalam batubara. Arang biomassa lebih reaktif dibandingkan arang batubara, sehingga membutuhkan suhu lebih rendah untuk mencapai laju reaksi arang-gas yang baik. Untuk biomassa,

Tabel 1. Karakteristik sampel *sludge cake* dan *pulp reject* dari industri pulp kraft (*adb*¹)

No.	Analisis	<i>Sludge cake</i>	<i>Pulp reject</i>	Batubara ²
1.	Analisis proksimat:			
	a. Kadar air <i>inherent</i>	9,08%	9,42%	12,21%
	b. Zat terbang	57,53%	68,16%	41,86%
	c. Karbon tetap	8,72%	17,00%	39,18%
	d. Abu	24,67%	5,42%	6,75%
2.	Analisis ultimat:			
	a. C	31,21%	39,43%	55,78%
	b. H	5,10%	6,50%	6,32%
	c. O	37,33%	47,79%	30,24%
	d. N	1,29%	0,35%	0,69%
	e. S	0,40%	0,51%	0,22%
3.	Nilai kalor, kal/g	2931	3656	5360

¹ *adb* = *air dried basis*

² Sebagai pembandingan, diambil dari hasil analisis batubara di Laboratorium Batubara, Puslitbang TEKMITRA.

Tabel 2. Komposisi anorganik dalam abu *sludge cake*

No.	Senyawa	Komposisi
1.	SiO ₂	58,10%
2.	Fe ₂ O ₃	5,55%
3.	Al ₂ O ₃	21,90%
4.	Na ₂ O	1,11%
5.	K ₂ O	0,78%
6.	CaO	5,43%
7.	MgO	1,20%
8.	TiO ₂	1,07%
9.	P ₂ O ₅	1,84%
10.	SO ₃	1,12%

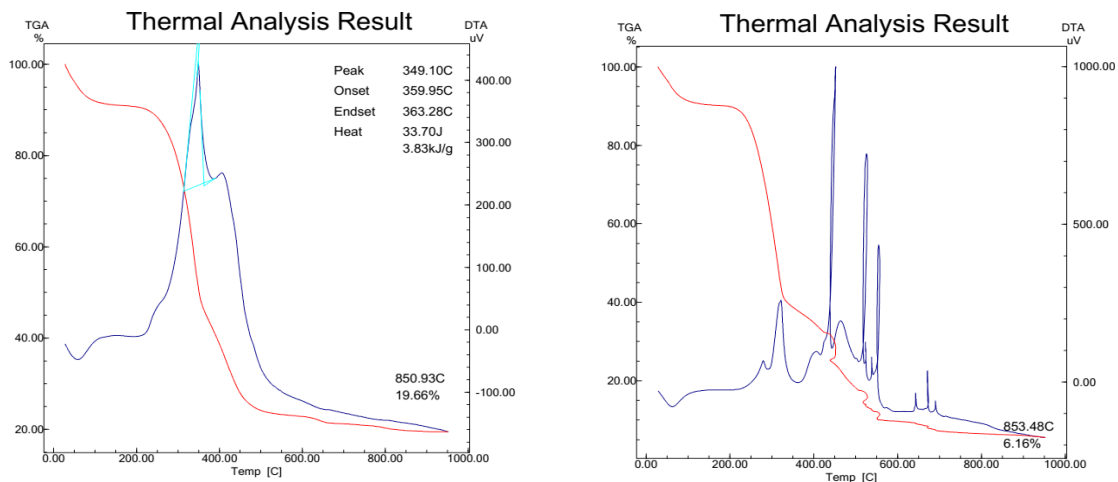
reaksi gasifikasi dilakukan pada suhu 800–850°C, sedangkan untuk batubara dilakukan pada suhu 1200°C.

Data TG-DTA

Ukuran partikel yang besar menyebabkan terjadinya reaksi sekunder pirolisis. Gas/tar yang dihasilkan oleh bagian dalam partikel akan bereaksi dengan arang yang sudah terbentuk pada bagian luar partikel. Gas dan tar akan berinteraksi dengan arang, beberapa kemungkinan yang terjadi baik perengkahan tar menjadi gas atau reaksi polimerisasi bergabung dengan rantai karbon

dalam arang. Untuk menghindari terjadinya reaksi sekunder pirolisis, maka digunakan sampel dengan ukuran ±3 mm. Semakin besar ukuran partikel maka akan diperoleh hasil arang yang semakin besar. Hal ini dikarenakan terjadinya reaksi polimerisasi selama tar melewati pori, sehingga membentuk tambahan arang. Pengaruh ukuran partikel terhadap hasil arang pada partikel dengan banyak pori-pori lebih kecil dibandingkan dengan partikel dengan sedikit pori-pori, karena mengurangi reaksi polimerisasi.

Pada suhu rendah (<300°C), dekomposisi terutama terjadi di situs heteroatom dalam struktur biomassa yang menghasilkan produksi tar berat



a. Data TG-DTA *sludge cake*

b. Data TG-DTA *pulp reject*

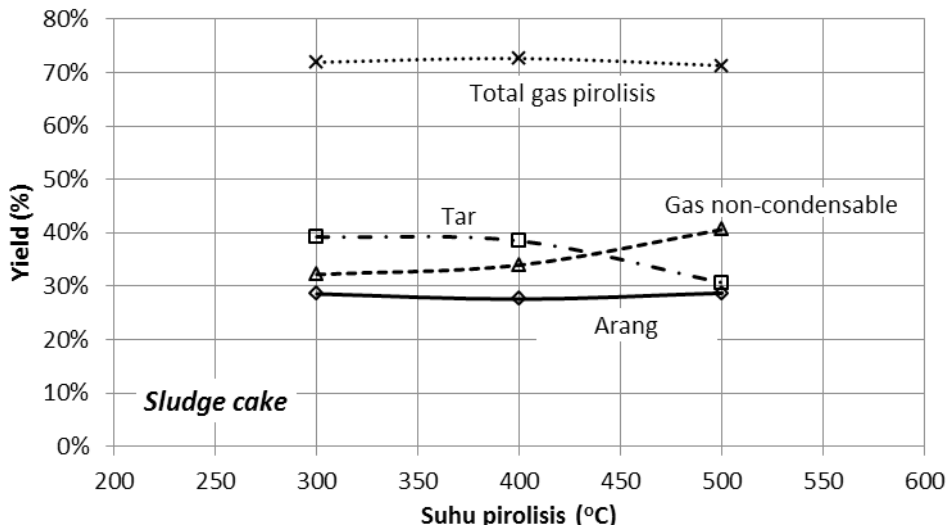
Gambar 2. Data TGA *sludge cake* dan *pulp reject* (kecepatan pemanasan 10°C/menit)

(Akhtar and Saidina Amin, 2012). Efisiensi konversi *sludge cake* dan *pulp reject* meningkat dengan peningkatan suhu, terutama disebabkan oleh input energi tambahan yang tersedia untuk memecah ikatan biomassa. Data TG-DTA *sludge cake* (Gambar 2a) menunjukkan *sludge cake* mulai mengalami pirolisis pada suhu 225°C dengan puncak pirolisis pada suhu 349°C dan mulai melambat pada suhu 500°C. Sedangkan data TG-DTA *pulp reject* (Gambar 2b) menunjukkan *pulp reject* mulai mengalami pirolisis pada suhu 200°C dengan puncak pirolisis pada suhu 300°C dan mulai melambat pada suhu 550°C. Untuk suhu $\leq 300^\circ\text{C}$, efisiensi konversi *sludge cake* maupun *pulp reject* mencapai 0-30% seperti yang dapat diamati dalam kurva penurunan berat hasil dekomposisi keduanya. Konversi massal (*bulk*) *sludge cake* dan *pulp reject* menjadi fragmen-fragmennya terjadi pada kisaran suhu 300-400°C, yang menghasilkan ~80-90% dari total konversi. Namun, lignin terdekomposisi dalam rentang suhu yang lebih luas dibandingkan selulosa dan hemiselulosa. Hemiselulosa terdegradasi oleh panas pada suhu 220–315°C dengan dekomposisi tercepat pada suhu sekitar 270°C, selulosa terdegradasi pada suhu 315–400°C dengan dekomposisi tercepat pada suhu sekitar 350°C, dan lignin lambat terdegradasi dengan rentang suhu 160 – 900°C (Yang *et al.*, 2007). Hasil ini menunjukkan *sludge cake* maupun *pulp reject* banyak mengandung hemiselulosa dan selulosa serta sedikit lignin.

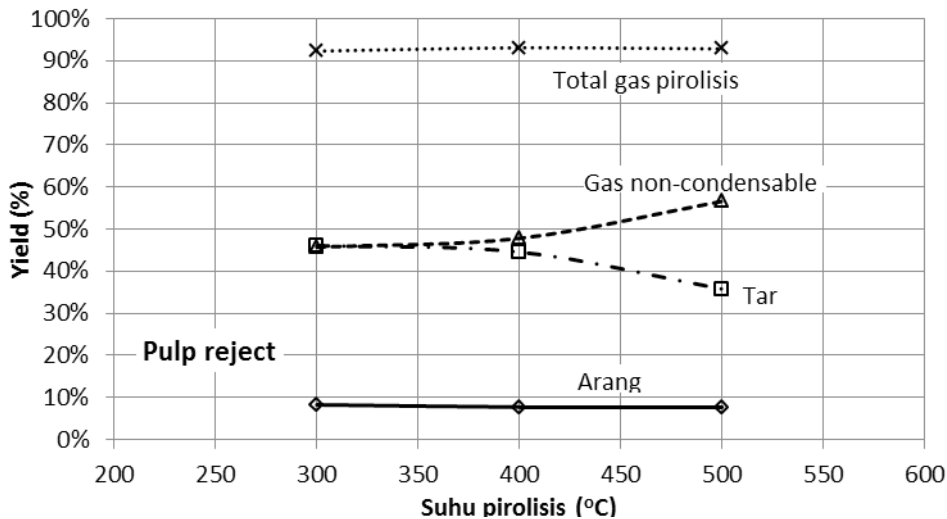
Pengaruh Suhu terhadap Hasil dan Komposisi Tar

Suhu akhir pirolisis mempengaruhi perolehan minyak dan komposisi cairan secara signifikan. Secara umum, hasil tar mencapai maksimum pada kisaran suhu 300-400°C sebelum akhirnya bergerak turun dengan peningkatan suhu lebih lanjut (Gambar 3). Produk cair dalam proses pirolisis merupakan air dan senyawa hidrokarbon rantai panjang yang membentuk fasa uap pada suhu pirolisis tetapi mengembun pada suhu lingkungan.

Penurunan hasil tar disebabkan puncak reaksi pirolisis primer terjadi pada suhu 349°C dan 300°C, masing-masing untuk *sludge cake* dan *pulp reject*, dan kemungkinan diikuti reaksi pirolisis sekunder pada suhu di atas 400°C. Pada rentang suhu 300–400°C terbentuk tar, tetapi pada rentang suhu 400–500°C tar yang terbentuk oleh reaksi pirolisis primer akan terdekomposisi lebih lanjut menjadi gas pirolisis oleh reaksi pirolisis sekunder. Gas/tar yang dihasilkan dari bagian dalam partikel kemungkinan berinteraksi dengan arang yang sudah terbentuk pada bagian luar partikel, kemudian terjadi perengkahan tar menjadi gas. Tar yang dihasilkan oleh *pulp reject* lebih tinggi dibandingkan dengan *sludge cake*. Hal ini terjadi karena kadar zat terbang dalam *pulp reject* yang lebih tinggi (75,25%, dasar kering) dibandingkan dalam *sludge cake* (63,28%, dasar kering). Selain itu, kandungan



a. Pirolisis *sludge cake*



b. Pirolisis *pulp reject*

Gambar 3. Pengaruh suhu pirolisis terhadap hasil tar dan hasil arang

mineral dalam abu *sludge cake* yang tinggi kemungkinan mengkatalis reaksi perengkahan tar menjadi produk gas. Perbandingan tar hasil penelitian dengan literatur ditampilkan dalam Tabel 3.

Struktur biomassa akan mengalami perengkahan sehingga terbentuk fragmen yang terdapat pada fasa cair, gas atau padatan. Dari hasil perengkahan tersebut maka dihasilkan senyawa-senyawa tertentu pada tar (campuran kompleks senyawa organik dari gugus kimia berbeda), gas (metana, hidrogen, karbon monoksida), dan arang (cincin aromatik dan

lain-lain). Menurut literatur, komposisi tar hasil pirolisis dipengaruhi oleh komponen utama biomassa. Pirolisis hemiselulosa menghasilkan tar dengan komposisi utama rhamnose, arabinose, xylose, mannose, vanillin, syringaldehyde (Sun, Sun and Ma, 2002); selulosa menghasilkan oligosaccharide, cellobiosan, glucose, glyoxal, 1,6-anhydroglucofuranose, levoglucosan, asam format, asam asetat, ethylene glycol, diacetyl (Piskorz *et al.*, 2000); sedangkan lignin menghasilkan guaiacol, 1,2-dimethoxybenzene, 2,4-dimethylphenol, 6-methyguaiacol, catechol, 2,3-dihydroxytoluene, 4-ethylguaiacol,

Tabel 3. Perbandingan tar hasil penelitian dengan literatur

No.	Biomassa	Suhu	Hasil tar	Literatur
1.	Bagas anggur	550°C	27,6%	Demiral and Ayan (2011)
2.	Kayu pinus	450°C	50,0%	Thangalazhy-Gopakumar <i>et al.</i> (2010)
3.	Sekam padi	450°C	60,0%	Heo <i>et al.</i> (2010)
4.	Tongkol jagung	550°C	56,8%	Zhang <i>et al.</i> (2009)
5.	Serbuk gergaji	650°C	74.0%	Lede <i>et al.</i> (2007)
6.	<i>Sludge cake</i>	300-500°C	31-39%	Penelitian ini
7.	<i>Pulp reject</i>	300-500°C	37-47%	Penelitian ini

4-vinylguaiacol, eugenol, 4-ethyl-6-methylguaiacol, 1,2-dimethoxybenzaldehyde, vanillin, 3,4-dimethoxy-4-propylbenzene, isoeugenol, 1,2-dimethoxy-4-propenylbenzen (Kuroda and Nakagawa-izumi, 2006).

Pada Tabel 4 terlihat bahwa tar dari pirolisis *sludge cake* pada suhu 300°C dan 400°C banyak mengandung senyawa metanol, metil benzene (toluene) dan 2-furancarboxaldehyde; dan tar dari pirolisis 500°C banyak mengandung senyawa metil benzene (toluene). Sedangkan tar hasil pirolisis *pulp reject* pada suhu 300°C banyak mengandung metanol dan 3-Furaldehyde; tar dari pirolisis 400°C banyak mengandung 3-Furaldehyde; dan tar dari pirolisis 500°C banyak mengandung 2-Butanone dan 2-Cyclopenten-1-one. Fu, dkk. mengamati diperolehnya alkohol alifatik, fenol terkondensasi/non-terkondensasi dan asam karboksilat sebagai gugus fungsional utama selama pirolisis suhu rendah (<350°C) terhadap kayu (Fu *et al.*, 2009), sedangkan Sanchez, dkk. mendapatkan asam karboksilat, fenol, p-kresol, dan 1H-indole sebagai senyawa utama selama pirolisis *sludge* (Sánchez, 2009). Menurut Akhtar dan Amin, konsentrasi senyawa-senyawa ini berkurang secara bertahap dari suhu 350°C sampai 950°C dan semakin banyak terbentuk senyawa benzena, toluena, stirena, dan piridin selama interval suhu tersebut (Akhtar and Saidina Amin, 2012). Perbedaan komposisi tar hasil pirolisis *sludge cake* dan *pulp reject* dapat disebabkan karena perbedaan komposisi hemiselulosa, selulosa dan lignin. Kenaikan suhu pirolisis menyebabkan gugus-gugus fungsional dengan berat molekul besar mengalami perengkahan sekunder menghasilkan senyawa yang lebih stabil.

Pengaruh Suhu terhadap Hasil Arang

Hasil arang dipengaruhi suhu, waktu tinggal dan kadar air terikat dalam media pirolisis, sehingga hasil arang akan turun drastis pada kenaikan waktu tinggal, suhu pirolisis dan kehadiran kadar air terikat dalam media pirolisis (Yip *et al.*, 2007). Pada pirolisis suhu tinggi terjadi transfer panas yang tinggi sehingga menyebabkan devolatilisasi yang cepat dan mendorong lebih banyak pembentukan tar dan gas dan menyebabkan produksi arang berkurang. Sebaliknya, pada pirolisis suhu rendah terjadi transfer panas yang rendah sehingga uap yang terbentuk dari penguapan air terikat akan berinteraksi dengan arang, sehingga mengurangi hasil arang. Semakin lama waktu tinggal, maka semakin banyak komponen zat terbang yang terdegradasi. Penurunan jumlah arang dengan kenaikan suhu terutama disebabkan konversi biomassa yang lebih baik yang disebabkan reaksi primer pirolisis. Namun, dekomposisi sekunder arang dan gas juga menghasilkan produk gas non-terkondensasi melalui reaksi Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$) dan reaksi *water gas* ($C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$). Secara keseluruhan, reaksi arang dan gas dapat diabaikan jika dibandingkan dengan reaksi pirolisis biomassa. Pemisahan tar yang dihasilkan selama pirolisis menggunakan gas inert dapat meningkatkan hasil tar, namun kehadiran mineral logam dalam abu dapat mengurangi terbentuknya tar karena fungsinya sebagai katalis untuk reaksi sekunder yang mengkonversi tar menjadi produk gas.

Pengaruh suhu pirolisis terhadap hasil arang *sludge cake* dan *pulp reject* dapat dilihat pada Gambar 3. Pada suhu pirolisis 300-500°C hasil

Tabel 4. Komposisi tar hasil pirolisis *sludge cake* dan *pulp reject*

No.	Ret. Time (min)	Senyawa Teridentifikasi	<i>Sludge Cake</i>			<i>Pulp Reject</i>		
			Luas (%)			Luas (%)		
			300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
1.	1,248	Methanol	39,87%	36,46%	2,32%	14,98%	-	-
2.	1,280	Ethanol	5,19%	-	-	1,43%	-	-
3.	1,311	Acetone-oxime	3,16%	2,90%	5,71%	-	-	-
4.	1,315	2-Propanone (Acetone)	-	-	-	0,98%	3,67%	3,49%
5.	1,346	Acetic acid, methyl ester	-	-	-	1,64%	1,27%	-
6.	1,425	2,3-Butanedione	4,79%	7,27%	8,53%	9,11%	-	-
7.	1,445	4-Cyclopentene-1,3-diol, trans-	-	4,60%	-	-	-	-
8.	1,446	2-Butanone	-	-	-	-	9,26%	12,25%
9.	1,460	Furan, 2-methyl-	-	-	9,42%	-	-	-
10.	1,575	2-Butenal	-	-	-	1,35%	-	2,83%
11.	1,581	1-Cyano-2-methylallyl alcohol	-	-	5,53%	-	-	-
12.	1,584	Butanal, 3-methyl-	2,18%	-	-	-	-	-
13.	1,616	Ethene, 1,1-dimethoxy-	-	4,38%	-	-	-	-
14.	1,617	2-Pentanone, 4-methyl-	4,35%	-	-	-	-	-
15.	1,618	Hydrazinecarboxylic acid, 1,1-dimethyl	-	-	5,40%	-	-	-
16.	1,620	2-Propanone, 1-hydroxy-	-	-	-	6,26%	3,97%	-
17.	1,622	Benzene	-	-	-	-	-	2,59%
18.	1,645	3-Buten-2-one, 3-methyl-	-	2,67%	3,76%	-	-	-
19.	1,684	1-Pentanol, 2-methyl-	-	-	5,43%	-	-	-
20.	1,687	2-Pentanone	-	-	-	7,03%	4,66%	9,49%
21.	1,705	2,3-Pentanedione	-	-	-	-	3,31%	-
22.	1,725	3-Pentanone	-	-	-	-	1,47%	-
23.	1,761	Furan, 2,5-dimethyl-	-	1,97%	4,64%	-	-	-
24.	1,840	Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy-	-	-	3,43%	-	-	-
25.	1,910	3-Penten-2-one	-	-	1,41%	-	-	-
26.	1,934	1H-Pyrrole, 1-methyl-	-	-	2,62%	-	-	-
27.	1,985	2-Methoxytetrahydrofuran	-	-	-	-	2,46%	-
28.	2,089	Benzene, methyl-	17,06%	16,98%	13,58%	5,31%	6,80%	7,15%
29.	2,160	3-Hexanone	-	-	-	1,63%	-	-
30.	2,192	1-Octene	-	-	0,99%	-	-	-
31.	2,241	Cyclopentanone	-	2,83%	3,14%	3,39%	5,86%	6,79%
32.	2,575	2-Furancarboxaldehyde	22,89%	12,82%	-	-	-	-
33.	2,579	3-Furaldehyde	-	-	-	14,38%	20,99%	-
34.	2,579	3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2-oxo	-	-	9,48%	-	-	-
35.	2,580	2-Cyclopenten-1-one	-	-	-	-	-	12,65%
36.	2,640	Cyclopentanone, 2-methyl-	-	-	-	1,51%	4,75%	5,64%
37.	2,693	Cyclopentanone, 3-methyl-	-	-	-	-	-	2,49%
38.	2,825	Benzene, ethyl-	-	2,37%	2,57%	2,26%	3,20%	1,01%
39.	2,904	Benzene, 1,2-dimethyl-	-	4,03%	-	-	-	-
40.	2,904	o-Xylene	-	-	5,90%	5,97%	8,69%	7,11%
41.	3,055	1-Nonanol	-	-	1,54%	-	-	-
42.	3,148	Benzene, (3,3-dimethylbutyl)-	-	-	3,13%	-	-	-

43.	3,380	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	-	-	-	-	3,26%	3,45%
44.	3,670	Heptane, 3-ethyl-2-methyl-	0,15%	-	-	-	-	-
45.	3,700	5-Hydroxy-2-heptanone	-	0,73%	-	-	-	-
46.	3,701	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	-	1,81%	3,70%	3,79%
47.	3,705	2-Methylmethylenecyclohexane	0,37%	-	-	-	-	-
48.	3,783	5-Hydroxy-2-heptanone	-	-	-	-	-	0,52%
49.	3,790	2,5-Dimethyl-2-cyclopentenone	-	-	-	0,65%	-	-
50.	3,994	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	-	-	-	2,10%	-	2,03%
51.	4,069	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	-	-	-	3,24%	-	7,07%
52.	4,325	1-Decene	-	-	-	-	-	1,06%
53.	4,440	Decane	-	-	1,46%	-	-	-
54.	4,444	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	-	-	-	3,45%	7,10%	3,15%
55.	4,511	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	-	2,71%	5,59%	-
56.	4,616	2-Furanmethanol, tetrahydro-	-	-	-	1,24%	-	-
57.	5,139	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	-	2,81%	-	5,45%
58.	5,501	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	-	-	-	1,37%	-	-
59.	5,855	5-Chloropentanoic acid, 2-octyl ester	-	-	-	0,77%	-	-
60.	5,998	Phenol, 2-methoxy-	-	-	-	2,61%	-	-
			100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

arang tidak berbeda jauh, baik pada *sludge cake* maupun *pulp reject*. Kemungkinan, dengan waktu tinggal sampel selama 60 menit, semua komponen zat terbang pada *sludge cake* maupun *pulp reject* telah habis tergedradasi. Hasil arang *sludge cake* mencapai 28%, sedangkan hasil arang *pulp reject* mencapai 8%. Nilai ini hampir sama dengan kadar abu analisis proksimat untuk *sludge cake* dan *pulp reject*, yaitu masing-masing 31,57% dan 5,42%. Hasil ini menunjukkan, zat terbang maupun karbon tetap dari *sludge cake* maupun *pulp reject* hampir habis terdegradasi, di mana hemiselulosa, selulosa dan lignin telah habis ter-devolatilisasi. Percobaan ini memberi informasi bahwa pirolisis *sludge cake* maupun *pulp reject* dapat dilakukan pada suhu 400°C dengan waktu tinggal kurang dari 60 menit sehingga dapat menghemat pasokan panas yang diperlukan untuk proses pirolisis.

KESIMPULAN

Kandungan zat terbang yang tinggi menjadikan *sludge cake* dan *pulp reject* berpotensi untuk menghasilkan tar dengan hasil tar mencapai maksimal 39% untuk *sludge cake* dan 47% untuk *pulp reject*. Komposisi tar yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh perbedaan komposisi bahan

dan kenaikan suhu pirolisis. Pirolisis *sludge cake* maupun *pulp reject* menghasilkan efisiensi konversi mencapai 80-90% pada suhu 400°C. Secara umum, hasil tar mencapai maksimum pada kisaran suhu 400°C sebelum akhirnya bergerak turun dengan peningkatan suhu lebih lanjut karena terdekomposisi menjadi gas oleh reaksi pirolisis sekunder.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Tanjungenim Lestari Pulp & Paper yang telah menyediakan bahan untuk penelitian ini. Penelitian ini dibiayai dari DIPA Litbangyasa Balai Besar Pulp dan Kertas tahun anggaran 2015.

DAFTAR PUSTAKA

- Akhtar, J. and Saidina Amin, N. (2012) 'A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 5101–5109.
- Demiral, I. and Ayan, E. A. (2011) 'Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product', *Bioresource Technology*, 102(4), pp. 3946–3951.

- Devi, P. and Saroha, A. K. (2013) 'Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis', *International Journal of ChemTech Research*, 5(2), pp. 682–687.
- Faubert, P., Barnabé, S., Bouchard, S., Côté, R. and Villeneuve, C. (2016) 'Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions?', *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 107–133.
- Fu, P., Hu, S., Sun, L., Xiang, J., Yang, T., Zhang, A. and Zhang, J. (2009) 'Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis', *Bioresource Technology*, 100(20), pp. 4877–4883.
- Gavrilescu, D. (2008) 'Energy from biomass in pulp and paper mills', *Environmental Engineering and Management Journal*, pp. 537–546.
- Heo, H. S., Park, H. J., Dong, J. I., Park, S. H., Kim, S., Suh, D. J., Suh, Y. W., Kim, S. S. and Park, Y. K. (2010) 'Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1), pp. 27–31.
- Kuroda, K. ichi and Nakagawa-izumi, A. (2006) 'Analytical pyrolysis of lignin: Products stemming from β -5 substructures', *Organic Geochemistry*, 37(6), pp. 665–673.
- Lede, J., Broust, F., Ndiaye, F. T. and Ferrer, M. (2007) 'Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor', *Fuel*, 86(12–13), pp. 1800–1810.
- Lou, R., Wu, S., Lv, G. and Yang, Q. (2012) 'Energy and resource utilization of deinking sludge pyrolysis', *Applied Energy*, 90(1), pp. 46–50.
- Namazi, A. B., Allen, D. G. and Jia, C. Q. (2015) 'Microwave-assisted pyrolysis and activation of pulp mill sludge', *Biomass and Bioenergy*, 73, pp. 217–224.
- Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Vladars-Usas, A. and Scott, D. S. (2000) 'Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56(2), pp. 145–166.
- Pokorna, E., Postelmans, N., Jenicek, P., Schreurs, S., Carleer, R. and Yperman, J. (2009) 'Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges', *Fuel*, 88(8), pp. 1344–1350.
- Sánchez, C. (2009) 'Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi', *Biotechnology Advances*, pp. 185–194.
- Scott, G. M. (1995) 'Sludge Characteristics and Disposal Alternatives for the Pulp and Paper Industry', *International Environmental Conference*, pp. 269–279.
- Strezov, V. and Evans, T. J. (2009) 'Thermal processing of paper sludge and characterisation of its pyrolysis products', *Waste Management*, 29(5), pp. 1644–1648.
- Sun, R. C., Sun, X. F. and Ma, X. H. (2002) 'Effect of ultrasound on the structural and physiochemical properties of organosoluble hemicelluloses from wheat straw', *Ultrasonics Sonochemistry*, 9(2), pp. 95–101.
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R. B., Fasina, O., Tu, M. and Fernando, S. D. (2010) 'Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor', *Bioresource Technology*, 101(21), pp. 8389–8395.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. and Zheng, C. (2007) 'Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis', *Fuel*, 86(12–13), pp. 1781–1788.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. and Xiao, G. (2009) 'Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor', *Bioresource Technology*, 100(3), pp. 1428–1434.
- <http://www.indomigas.com>. Cadangan Produksi Gas Bumi Indonesia Mencapai 59 Tahun (diakses tanggal 10 Agustus 2016).
- <http://prokum.esdm.go.id>. Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 79 Tahun 2014 tentang Kebijakan Energi Nasional (diakses tanggal 5 September 2016).
- <http://www.sekretariat-rangrk.org>. Peraturan Presiden Republik Indonesia Nomor 61 Tahun 2011 tentang Rencana Aksi Nasional Penurunan Emisi Gas Rumah Kaca (diakses tanggal 25 Agustus 2016).