

# Studi Konversi Ampas Tapioka menjadi *Bio-Oil* dengan Metode Pirolisis Menggunakan Katalis NiMo/NZA

Tengku Zulkifli, Syaiful Bahri, Sunarno

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau  
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Panam, Pekanbaru 28293

E-Mail: zulkifli\_eng88@yahoo.com

## ABSTRACT

The potential use of biomass in Indonesia is wide, Indonesia is a country that is very rich with natural resources that can be renewed, but so far has not been done with optimal utilization. One of biomass that has not made optimal use of industrial waste residue in the form of tapioca starch. In addition, the use of biomass as a renewable energy source that is renewable and environmentally viable solution reduces the effects of greenhouse gases produced fossil fuel emissions. This study used a metal carrier NiMo on NZA, biomass as a feedstock is tapioca residue, which use temperature 320 ° C and a stirring speed of 300 rpm. The purpose of this study to calculate the influence of developing of metal levels NiMo / NZA (0%, 0.5%, 1%, 1.5%) to yield bio-oil produced from pyrolysis tapioca lees, besides determining the physical and chemical characteristics of bio-oil is produced. Pyrolysis residue -60 +80 mesh size tapioca performed in slurry reactor using catalysts NiMo/NZA 0%, 0.5%, 1%, 1.5% wt/wt with stirring speed of 300 rpm and a temperature of 320 ° C for 120 minutes in the vacuum of oxygen, as a medium of heat used silinap 500 ml. Retrieved optimum yield of 0.5% on the developing of metals NiMo / NZA of 58.1%. The results of the physical characteristics of the bio-oil obtained from this study the density of 1.038 g / ml, viscosity 11.42 cSt, acid number 55.43 gr NaOH/ gr sample, the flash point 53 ° C, and the calorific value of 45.42 MJ/Kg. Possible dominant compounds from the GC-MS chromatograms at 0.5% NiMo/NZA is 2-Methylpropene (3.96%), 2,4-Dimethyl -2 - pentene (7.75%), 2,4,4 - Trimethyl-1-pentene (13.25%), 1-bromo-3-methylcyclohexane (8.46%), Trimethyl-2-Propyne Silane (3.84%).

**Keywords :** *Bio-oil*, *Pirolisis*, NiMo/NZA.

## 1 Pendahuluan

Potensi pemanfaatan biomassa di Indonesia sangatlah besar, mengingat Indonesia negara yang sangat berlimpah dengan sumber daya alam yang dapat diperbaharui, namun selama ini pemanfaatannya belum dilakukan dengan optimal. Salah satu biomassa yang belum dilakukan pemanfaatan secara optimal adalah limbah industri tapioka berupa ampas tapioka. Menurut data BPS pada tahun 2009 produksi ubi kayu Indonesia adalah 22 juta ton, bahkan menurut data tahun 2011 telah mencapai 24 juta ton. Pemanfaatan limbah biomassa ini relevan dengan kebijakan pemerintah, pemerintah Indonesia telah mengeluarkan *blueprint* pengelolaan energi nasional 2005-2025. Kebijakan ini ditekankan pada usaha menurunkan ketergantungan penggunaan energi hanya pada minyak bumi (LPP Pusinfo, 2007). Salah satu terobosan perguruan tinggi yang menjembatani kebijakan pemerintah dan riset perguruan tinggi adalah upaya mencari energi alternatif. Energi alternatif telah banyak dikembangkan melalui pengolahan sumber daya alam yang dapat diperbaharui.

Industri tapioka dalam kegiatan produksinya memiliki rendemen berkisar 20-25% b/b dari bobot ubikayu yang diolah. Industri tapioka selalu menghasilkan limbah, baik berupa limbah padat, cair maupun gas (Suroso, 2011). Limbah padat tapioka berupa ampas tapioka (onggok) mengandung selulosa yang dapat dijadikan sebagai biomassa untuk dikonversi

menjadi *bio-oil* adapun komposisi dari tapioka terdiri dari selulosa 27,82%, hemiselulosa 39,67%, Lignin 21,71%, ekstraktiv 10,8% (Pattiya, 2007). Kandungan lignoselulosa dan holoselulosa akan berpengaruh pada kecepatan pembentukan produk *bio-oil*, semakin besar kandungan lignoselulosa, maka laju pembentukan produk akan lebih tinggi [Detrina, 2006].

Telah dilakukan penelitian sebelumnya menggunakan biomassa ampas tapioka dengan katalis NZA berbagai variasi 0%,1%,2%,3%,4%. Dari variasi tersebut didapatkan yield *bio-oil* maksimum pada variasi katalis NZA 2% dihasilkan 53,4% yield *bio-oil* (Yenti, 2011). Yenti menyarankan agar menggunakan katalis yang memiliki selektifitas yang tinggi sehingga dapat mengarahkan produk *bio-oil* ke senyawa hidrokarbon aromatik, senyawa hidrokarbon yang diinginkan adalah senyawa hidrokarbon yang memenuhi spesifikasi bahan bakar minyak. Oleh karena itu, penulis memilih penelitian ini menggunakan logam pengemban NiMo pada NZA (Natural Zeolite deAluminated) mengikuti prosedur yang sama yang dilakukan oleh [marita, 2010], namun penelitian marita terfokus pada uji kinerja katalis NiMo/NZA saja. Adapun tujuan penelitian ini mempelajari pengaruh kadar pengembanan logam NiMo/NZA (0;0,5;1;1,5% b/b) terhadap yield *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis, selanjutnya dilakukan karakterisasi secara fisika dan kimia.

## 2 Metodologi

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan, yaitu :

### Pembuatan katalis NZA

Zeolit alam Yogyakarta digerus dalam lumpang porcelain untuk memperkecil ukuran partikel, kemudian diayak pada pengayak no 100 dan 200 mesh dengan ketentuan ukuran partikel yang diambil merupakan partikel-partikel yang lolos pada pengayak 100 mesh dan tertahan pada pengayak 200 mesh.

Pembuatan katalis NZA dilakukan dengan merefluks Zeolit alam sebanyak 100 gram didalam larutan HCl 6 N sebanyak 500 ml selama 30 menit pada temperatur 50 °C sambil diaduk dengan motor pengaduk pada reaktor alas datar volume 1 liter, kemudian disaring dan dicuci berulang kali sampai tidak ada ion Cl<sup>-</sup> yang terdeteksi oleh larutan AgNO<sub>3</sub>, cake dikeringkan pada suhu 130°C selama 3 jam dalam oven. Sampel tersebut kemudian direndam kembali dalam 500 ml larutan NH<sub>4</sub>Cl pada temperatur 90°C sambil diaduk pada reaktor alas datar selama 3 jam sehari yang dilakukan sampai satu minggu. Sampel tersebut kemudian disaring, dicuci dan dikeringkan dalam oven selama 24 jam. Pada tahap ini didapat sampel yang dinamai dengan sampel NZA. NZA yang terbentuk digunakan sebagai katalis pada sintesis *bio-oil*.

### Pengembanan (Impregnasi) Logam NiMo pada NZA

Prosedur ini mengacu pada penelitian yang telah dilakukan trisunaryanti (2005).Sampel NZA direndam dalam larutan amonium molibdat Mo(NH<sub>4</sub>)<sub>7</sub>.6H<sub>2</sub>O dan direfluks pada temperatur 40°C selama 6 jam, kemudian disaring dan dicuci berulang kali, dikeringkan dalam oven 120°C selama 3 jam ( diperoleh sampel Mo/NZA ). Larutan ini direfluks dengan larutan nikel nitrat Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O pada temperatur 90°C dan waktu yang sama, kemudian disaring dan dicuci berulang kali, dikeringkan dalam oven 120°C selama 3 jam ( diperoleh sampel NiMo/NZA ). Jumlah logam total awal yang diembankan bervariasi 0%; 0,5%; 1%; 1,5% b/b terhadap berat sampel NZA (marita,2010).

### Kalsinasi, Oksidasi, dan Reduksi Sampel Katalis

Prosedur ini mengacu pada penelitian yang telah dilakukan marita [2010]. Selanjutnya sampel katalis dimasukkan ke dalam *tube* sebanyak 10 gram. Sebelumnya ke dalam *tube* telah diisi dengan *porcelain bed* sebagai *heat carrier* dan penyeimbang unggun katalis, diantara *porcelain bed* dengan unggun katalis diselipkan *glass woll*. *Tube* ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu 500 °C dengan waktu 4 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ± 400 ml/menit, dilanjutkan dengan oksidasi pada suhu 400 °C menggunakan gas oksigen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam dan reduksi pada suhu 400 °C menggunakan gas hidrogen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam

### Proses Pirolisis Biomassa

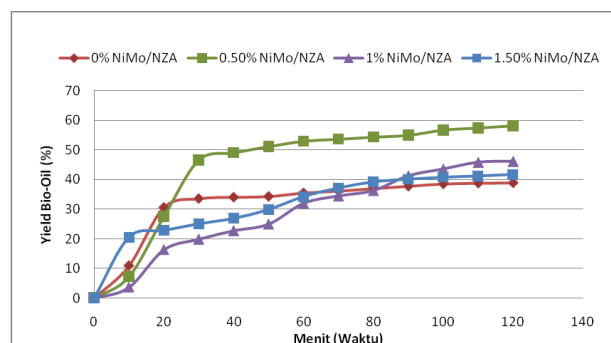
Biomassa ampas tapioka sebanyak 50 gram beserta 500 ml *thermo-oil* (silinap) dan katalis NiMo/NZA dengan kadar logam pengemban berbeda sebanyak 1,5 gram, dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Dipirolisis pada suhu 320°C tanpa kehadiran oksigen dengan mengalirkan gas nitrogen 1,35 ml/s. Diaduk dengan pengaduk listrik (*Heidolph*) pada kecepatan pengadukan 300 rpm selama waktu tertentu hingga tidak ada *bio-oil* yang menetes lagi pada penampung setelah melewati kondenser.

Selanjutnya produk *bio-oil* yang dihasilkan pada proses pirolisis sampel *bio-oil* dilakukan karakterisasi seperti densitas, viskositas, titik nyala dan nilai kalor. Untuk karakterisasi dengan GC-MS hanya dilakukan terhadap sampel *bio-oil* pada kondisi optimum dan *bio-oil* hasil pirolisis tanpa logam pengemban.

## 3 Hasil dan Pembahasan

### Pengaruh Variasi Katalis NiMo/NZA terhadap *Yield Bio-Oil* yang dihasilkan

Pengembanan logam NiMo/NZA diharapkan mempengaruhi *yield bio-oil* yang dihasilkan, pengaruh pengembanan logam diharapkan dapat meningkatkan *yield bio-oil*, proses pirolisis ini dilakukan pada suhu 320°C dengan menghitung massa *bio-oil* setiap 10 menit secara berkala, diperlukan waktu 120 menit sampai *bio-oil* tidak ada lagi menetes. Variasi kadar logam NiMo yang diembankan pada NZA adalah 0;0,5;1; dan 1,5% b/b, sehingga *yield bio-oil* yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Hubungan antara *Yield Bio-oil* terhadap Waktu pada Pengembanan Logam NiMo (0;0,5;1;1,5% b/b) pada NZA.

Dari Gambar 1 kurva hubungan variasi katalis terhadap *yield bio-oil* yang diperoleh dapat dilihat pengaruh katalis terhadap *yield bio-oil* yang dihasilkan. Dari penelitian ini *yield bio-oil* yang dihasilkan pada masing-masing pengembanan logam secara berurutan adalah 0% NiMo/NZA dihasilkan *yield bio-oil* (38,8%) ; 0,5% NiMo/NZA dihasilkan *yield bio-oil* (58,1%); 1% NiMo/NZA dihasilkan *yield bio-oil* (46,1%), 1,5% NiMo/NZA dihasilkan *yield bio-oil* (41,7%). Dari gambar 1 dapat dilihat *yield bio-oil* optimum didapatkan pada katalis 0,5% NiMo/NZA sebesar 58,1%. Dari kurva pengaruh variasi katalis terhadap *yield bio-oil* ini menunjukkan hubungan pengembanan logam dengan

*yield bio-oil*, penggunaan katalis berpengemban logam meningkatkan *yield bio-oil* yang dihasilkan

dibandingkan tanpa logam pengemban, tetapi peningkatan kadar katalis NiMo/NZA berlebih menunjukkan penurunan *yield bio-oil* yang dihasilkan. Hal ini disebabkan adanya distribusi logam Ni-Mo yang tidak merata pada permukaan zeolit yang menyebabkan keasaman dan aktifitas katalis semakin menurun. Berdasarkan penelitian sebelumnya disebabkan kenaikan pengemban logam Ni-Mo akan memberikan persentase jumlah di rongga zeolit akan semakin kecil karena semakin banyak logam yang di impregnasikan, maka semakin banyak pula yang tidak tertampung ke dalam zeolit karena melebihi kapasitas zeolit yang terbatasi atau terjadinya akumulasi logam aktif pada pori - pori zeolit sehingga menyebabkan dispersi logam-logam yang kurang baik yang akan berpengaruh pada keasaman dan kristalitasnya [Trisunaryanti, dkk., 2005].

Dari Gambar 1 dapat kita lihat perbandingan penggunaan katalis dengan logam pengemban dan tanpa logam pengemban menunjukkan perbedaan kurva, dengan pengemban 0.5% logam NiMo kurva yang didapatkan lebih baik dibandingkan tanpa pengemban pada proses pirolisis, dengan pengemban logam 0.5% pada menit ke-20 massanya adalah 10.11 gram, pada menit ke-30 massanya adalah 9.53 gram, sedangkan proses pirolisis tanpa pengemban pada menit ke-20 massanya adalah 9.80 gram, pada menit ke-30 massanya adalah 1.50 gram. Dari penelitian yang telah dilakukan ini, bahwa *yield optimum* yang dihasilkan terjadi pada awal proses pirolisis pada menit 10-30 menit awal. Tampak bahwa pengemban logam Ni dan Mo meningkatkan *yield bio-oil*. Hal ini disebabkan pengemban logam NiMo pada zeolit akan mendistribusikannya secara merata pada permukaan pengemban, sehingga menambah luas permukaan spesifik system katalis secara keseluruhan [Trisunaryanti, dkk., 2005]

#### Karakterisasi *Bio-oil*

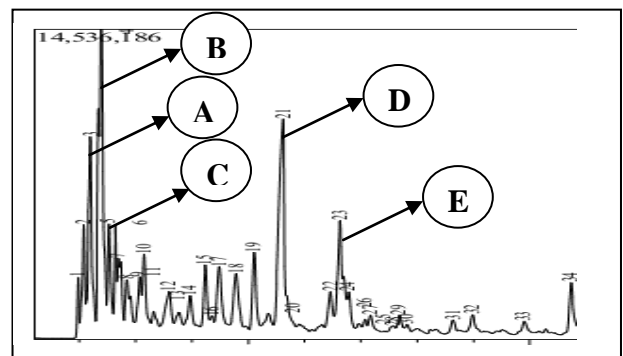
Karakterisasi *bio-oil* dilakukan untuk menguji sifat fisika dan sifat kimia *bio-oil* yang diperoleh. Karakterisasi sifat fisika *bio-oil* meliputi pengujian densitas, viskositas, angka keasaman, titik nyala, dan nilai kalor. Sedangkan karakterisasi *bio-oil* yang dilakukan meliputi pengujian GC-MS. Perbandingan Karakteristik Sifat Fisika *Bio-oil* dari peneliti sebelumnya dapat dilihat pada Tabel 1 berikut.

**Tabel 1.** Perbandingan Karakteristik Fisika Bio-Oil dari beberapa peneliti

Peneliti	Sifat Fisika					Biomassa
	Densitas (gr/ml)	Viskositas (cSt)	Angka Keasaman (gr NaOH/gr sampel)	Titik Nyala (°C)	Nilai kalor (MJ/Kg)	
Zulkifli, 2012 NiMo/NZA	1,038	11,42	55,43	53	45,42	Ampas Tapioka
Narasta, 2011 NiMo/NZA	1,032	8,211	90,40	54	-	Cangkang Sawit
Standar Spesifikasi Bio-Oil (Smalwood, 2008)	0,94-1,2	10-150	-	48-55	16,5-17,5	wood

#### Analisa Komponen Kimia *Bio-oil*

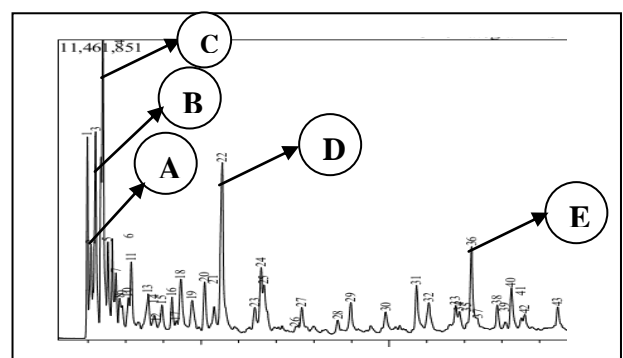
Analisa sifat kimia *bio-oil* dilakukan dengan alat GC-MS (Kromatografi gas-spektrometer massa), sampel *bio-oil* yang dianalisa adalah sampel *bio-oil* 0% NiMo/NZA (tanpa pengemban logam) dan 0,5% NiMo/NZA. Dapat kita bandingkan hasil karakterisasi kedua sampel *bio-oil*. Hasil kromatogram kedua sampel *bio-oil* adalah gambar 3 dan 4 di bawah ini



**Gambar 3.** Hasil Kromatogram *Bio-oil* Ampas Tapioka Menggunakan Katalis 0% NiMo/NZA

Dimana:

- A= 2,4 Dimethyl-2- Pentene (7.24%) (2.194 min)
- B=2,4,4 Trimethyl-1-Pentene (14.43%) (2.387 min)
- C=Octane (3.35%) (2.524 min)
- D=1-Methyl-3-bromocyclohexane (11.39%) (5.616 min)
- E=5,5 Dimethyl-2-Hexene (5.68%) (6.630 min)



**Gambar 4** Hasil Kromatogram *Bio-Oil* Ampas Tapioka Menggunakan Katalis 0,5% NiMo/NZA

Dimana :

A= 2-Methylpropene (3.96%) (1.975 min)  
B = 2,4-Dimethyl-2-Pentene (7.75%) (2.197 min)  
C= 2,4,4-Trimethyl-1-Pentene (13.25%) (2.388 min)  
D=1-bromo-3-methylcyclohexane (8.46%) (5.564 min)  
E=Trimethyl-2-Propyne Silane (3.84%) (12.188 min)

Hasil kromatogram sampel *bio-oil* dari katalis NZA maupun 0,5% NiMo/NZA menunjukkan adanya kandungan komponen *paraffin* (alkana), *olefin* (alkena), dan *Cycloalkanes* atau *naphthenes*. Umumnya senyawa yang mendominasi pada *bio-oil* adalah *olefin* atau *alkenes*. Dari hasil analisa GC-MS *bio-oil* terdapat sebagian kecil senyawa bensin terdapat pula pada *bio-oil*. Adapun kandungan senyawa bensin menurut Ophardt [2003] diantaranya adalah *pentene*, *2,4,4-trimethyl-1-pentene*, dan *cyclohexane*.

## 4. Kesimpulan dan Saran

### 4.1 Kesimpulan

Pengembangan Logam Ni-Mo pada NZA mempengaruhi *yield bio-oil* yang dihasilkan, *yield* yang dihasilkan pada 0%; 0,5%; 1%; dan 1,5% berturut-turut adalah 38,8%; 58,1%; 46,1%; dan 41,7%. Sedangkan *yield* optimum diperoleh pada katalis 0,5% NiMo/NZA yaitu 58,1%.

*Yield* terbaik *bio-oil* pada 0,5% NiMo/NZA memiliki karakteristik fisika densitas 1,038 gr/ml, viskositas 11,42 cSt, Angka keasaman 55,43 gr NaOH/gr sampel, *flash point* 53°C, nilai kalor 45,42 MJ/Kg. Karakteristik ini telah memenuhi spesifikasi standar *bio-oil* menurut [Smallwood,2008] yaitu densitas 0,94-1,2 gr/ml, viskositas 10-150 cSt pada 50°C, 62,19-92,3 gr/gr NaOH [Sukiran,2008], *flash point* 48-55°C.

Katalis NZA maupun NiMo/NZA dapat menghasilkan *bio-oil* terdiri dari beberapa senyawa *paraffin*, *olefin*, dan *naphthenes*.

### 4.2 Saran

Diperlukan penelitian lebih lanjut pada pyrolisis ampas tapioka dengan menggunakan katalis yang lebih murah, mengingat katalis NiMo/NZA masih tergolong cukup mahal sehingga lebih efisien.

Diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai *upgrading bio-oil* menjadi bensin dengan metode HDO (*hydrodeoxygenation*).

Diperlukan penggunaan air dingin dengan suhu dibawah suhu kamar sebagai air yang digunakan sebagai kondensasi gas/uap *bio-oil* pada kondensor.

## Daftar Pustaka

- BPS.,2009.Tanaman Pangan Ubi Kayu. [http://www.bps.go.id/tnmn\\_pgn.php](http://www.bps.go.id/tnmn_pgn.php). 28 September 2012
- Detrina, I., Yusnitawati.,Bahri, S., Saputra, E.2006.Kajian Bio oil Dari Limbah padat sawit dengan metoda Fast Pyrolysis. *Seminar Nasional Teknik Kimia Teknologi Oleo dan Petrokimia Indonesia*.
- Marita, E., 2010, Pembuatan Dan Karakterisasi Katalis Ni/NZA Untuk Proses Catalytic Cracking Tandan Kosong Sawit Menjadi Bahan Bakar Cair, *Skripsi*, Universitas Riau
- Narasta, Z.P., 2012.Variasi Kadar Logam Ni-Mo/NZA pada *Catalytic Pyrolysis* Cangkang Sawit menjadi Bio-Oil, *Skripsi*, Universitas Riau
- Ophardt,C.E,2003.GasolineCompounds,<http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/515gasolinefs.html>. 5 September 2012
- Pattiya,Adisak,2007. *Catalytic Pyrolysis Cassava Rhizome*, *Asian Journal on Energy and Environment*, 08(04), 610-617
- Pusinfo,LPP.,2007,Bahan Energi Alternatif, <http://www.lpp.ac.id>, 27 September 2010.
- Smallwood,2008.Hydroprocessing of Pyrolysis Bio-oil to Fuels and Chemicals,US Department of Energy
- Sukiran, MAB, 2008, Pyrolysis Of Empty Oil Palm Fruit Bunches Using the Quartz Fluidised- Fixed Bed Reactor, *Dissertation*, University Of Malaya, Kuala Lumpur.
- Suroso,2011.Model Proses Produksi Industri Tapioka Ramah Lingkungan Berbasis Produksi Bersih.*Disertasi*,Institute Pertanian Bogor.
- Trisunaryanti, W., Triwahyuni, Endang., dan Sudiono, S., 2005, Preparasi, Modifikasi Dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam Dan Mo-Ni/Zeolit Alam, *TEKNOIN*, Vol. 10, No. 4, 269-282.

Yenti, 2011. Konversi ampas tapioka menjadi *bio-oil* dengan metode pirolisis menggunakan katalis NZA, skripsi, Universitas Riau.

---