

## PIROLISIS MIKROALGA *BOTRYOCOCCUS BRAUNII* DENGAN VARIASI LAJU PEMANASAN MENGGUNAKAN *THERMOGRAVIMETRIC ANALYSER*

### PYROLYSIS OF MICROALGAE *BOTRYOCOCCUS BRAUNII* WITH VARIATION OF HEATING RATE USING *THERMOGRAVIMETRIC ANALYSER*

Siti Aminah<sup>1</sup>, RR Dirgarini Julia Nurlianti Subagyono<sup>1\*</sup>, Veliyana Londong Allo<sup>1</sup>,  
dan Rudy Agung Nugroho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia FMIPA Universitas Mulawarman, Jln. Barong Tongkok No. 4 Kampus Gn. Kelua Samarinda

<sup>2</sup>Jurusan Biologi FMIPA Universitas Mulawarman, Jln. Barong Tongkok No. 4 Kampus Gn. Kelua Samarinda

\*Corresponding Author: dirgarini@fmipa.unmul.ac.id

#### ABSTRACT

Pyrolysis of microalgae *Botryococcus braunii* with a Thermogravimetric Analyzer (TGA) has been carried out. This study aims to study the characteristics and potential of microalgae *B. braunii* as a renewable energy source through the pyrolysis process. Pyrolysis was carried out with four heating rates, namely 10, 15, 20 and 25 °C/min. *B. braunii* had a moisture content of  $5.01 \pm 0.42\%$ , ash content of  $27.44 \pm 1.11\%$ . The TG and dTG curves of *B. Braunii* pyrolysis showed that the temperature range for the active pyrolysis reaction of *B. braunii* was between 150 – 550 °C. In this temperature range, decomposition of carbohydrates, proteins and lipids in the biomass occurred at different temperatures.

**Keywords:** *Botryococcus braunii*, Pyrolysis and Thermogravimetric Analyzer.

#### ABSTRAK

Pirolisis mikroalga *Botryococcus braunii* dengan *Thermogravimetric Analyzer* (TGA) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari karakteristik dan potensi mikroalga *B. braunii* sebagai sumber energi terbarukan melalui proses pirolisis. Pirolisis dilakukan dengan empat variasi laju pemanasan yaitu 10, 15, 20 dan 25 °C/menit. Berdasarkan hasil karakterisasi, *B. braunii* memiliki kadar air  $5,01 \pm 0,42\%$ , kadar abu  $27,44 \pm 1,11\%$ . Kurva TG dan dTG pirolisis *B. Braunii* menunjukkan rentang suhu untuk reaksi pirolisis aktif mikroalga *B. braunii* adalah antara 150 – 550 °C, dimana terjadi proses degradasi biomassa yang terdiri dari dekomposisi karbohidrat, protein dan lipid.

**Kata Kunci:** *Botryococcus braunii*, Pirolisis dan Analisis Termogravimetri.

#### PENDAHULUAN

Saat ini mikroalga berpotensi sebagai pengganti sumber bahan bakar fosil karena memiliki kandungan minyak yang cukup tinggi [1]. Dalam penggunaannya sebagai sumber bahan bakar, mikroalga memiliki keuntungan lain yakni mengurangi dampak pemanasan global dan ketersediaan biomassa mikroalga berpotensi untuk memenuhi permintaan bahan bakar transportasi secara global. Hal ini dikarenakan minyak yang dihasilkan dari mikroalga 20 kali lipat lebih tinggi bila dibandingkan dengan minyak kelapa sawit untuk luas lahan yang sama [1].

Pirolisis sering digunakan sebagai proses perubahan biomassa alga menjadi *biofuel*. Proses konversi ini bersifat kompleks dan

dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti komposisi, sifat, serta kondisi perlakuan. Pirolisis sendiri dikenal sebagai cara yang mudah dan ekonomis untuk mengekstraksi energi dari mikroalga, serta melibatkan dekomposisi termokimia. Tiga langkah penting dalam pirolisis, ialah; (a) penghilangan uap air, (b) dekomposisi struktur organik, (c) dan disintegrasi lambat dari residu padatan [2].

Analisis termogravimetri adalah teknik yang paling umum digunakan untuk mengetahui proses dekomposisi suatu zat sehubungan dengan suhu. Sehingga, metode ini dapat digunakan untuk mempelajari kinetika biomassa [3]. Termogravimetri (TG) merupakan teknik yang sederhana sehingga banyak digunakan untuk mengevaluasi parameter kinetik dan reaksi

lainnya dari bahan energi termasuk biomassa. Parameter kinetik yang ditentukan dari analisis termogravimetri dapat berguna untuk merancang reaktor pirolisis, optimasi operasi dan produksi *biofuel*. Data kinetik yang diperoleh juga umumnya digunakan untuk memvalidasi mekanisme dekomposisi termal dari pirolisis biomassa [4]. Beberapa penelitian yang menggunakan TGA telah dilakukan untuk mempelajari karakteristik pembakaran mikroalga atau biomassa [5].



**Gambar 1.** Mikroalga *Botryococcus braunii*

Dalam penelitian ini digunakan biomassa mikroalga *Botryococcus braunii*, mikroalga hijau yang dapat memproduksi lipid cukup banyak, terutama hidrokarbon. Jenis hidrokarbon yang dihasilkan oleh *Botryococcus braunii* antara lain n-alkadiena, triena, botryococenes, triterpenoid, tetraterpenoid dan likopadiena [6]. Mikroalga ini memiliki kandungan minyak sebesar 75% berat kering sehingga memiliki potensi untuk menghasilkan *biofuel* [7].

Pada penelitian akan dipelajari bagaimana karakteristik (kadar air dan kadar abu) *Botryococcus braunii* serta proses dekomposisi mikroalga *B. braunii* dengan variasi laju pemanasan pirolisis yang berbeda.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah setaram TGA16 *Simultaneous Symmetrical Thermo Analyser*, *Vortex*, alat sentrifugasi, *homogenizer*, *freezer dryer*, mikroskop fluoresensi, Inkubator, *micro tube*, cangkir alumina dan alat-alat gelas.

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain; mikroalga *Botryococcus braunii*, etanol 95%, dan gas nitrogen.

## Prosedur Penelitian Kultivasi Mikroalga

Mikroalga *B. braunii* diperoleh dari Laboratorium Fisiologi, Perkembangan dan Molekuler Hewan, FMIPA, Universitas Mulawarman (Gambar 1). Mikroalga dikultivasi dengan proses seperti berikut : Mikroalga *B. braunii* diambil dari perairan tawar Tenggarong, Kabupaten Kutai Kartanegara, Provinsi Kalimantan Timur, Indonesia. Jaringan plankton dengan ukuran 100  $\mu\text{m}$  diambil sebagai sampel dalam penelitian. Sebagai acuan, isolat *B. braunii* yang didapatkan kemudian dibandingkan dengan *B. braunii* OIT 413 *strain* dari Osaka Institute of Technology, Osaka, Jepang. Kemudian koloni *B. braunii* dimurnikan dengan cara diencerkan dan diinokulasi ke dalam medium cair AF 6 dalam labu Erlenmeyer 150 mL. Inokulum diinkubasi dengan kondisi penyinaran 12L : 12D (jam terang dan gelap) dengan intensitas cahaya  $1,2 \pm 0,2$  klux, pada suhu 25 – 27 °C. Setelah 90 hari, kultur dipanen. Jenis *B. braunii* dapat dikonfirmasi dengan metode *Nile red staining* dan dievaluasi menggunakan mikroskop fluoresensi [8].

## Preparasi Sampel

Sampel biomassa mikroalga *Botryococcus braunii* yang telah dikultivasi selama 90 hari dipanen kemudian diambil sebanyak 50 mL lalu dimasukkan ke dalam *micro tube*. Selanjutnya, sampel disentrifugasi dengan kecepatan 5000 rpm selama 30 detik untuk dipisahkan antara *pellet* dan supernatan. Tahap selanjutnya *pellet* dihancurkan menggunakan *homogenizer* selama 30 detik dengan kecepatan 300 rpm dan dikeringkan dengan metode *freeze drying* selama 24 jam. Sampel *B. braunii* yang telah dikeringkan disimpan pada suhu 20 °C [8]. Prosedur tersebut diulang beberapa kali hingga mendapatkan jumlah sampel kering (*freeze-dried*) yang diperlukan untuk prosedur selanjutnya (karakterisasi dan pirolisis).

## Analisis Kadar Air dan Abu

Penentuan kadar air dan kadar abu mikroalga *Botryococcus braunii* dilakukan menggunakan metode analisis termogravimetri. Sebanyak 25 mg *B. braunii* kering dimasukkan ke dalam cangkir alumina. Sampel dialiri oleh nitrogen dengan laju alir 140 mL/menit, kemudian sampel dipanaskan pada suhu  $\pm 110$  °C di bawah aliran nitrogen (140 mL/menit,  $\pm 15$ menit) untuk penentuan kadar air dan suhu  $\pm 800$  °C di bawah aliran udara (70mL/menit,  $\pm 90$

menit) untuk penentuan kadar abu. Selanjutnya ditentukan rata-rata kadar air dan kadar abu dari dua kali perulangan.

### Pirolisis dengan TGA

Pirolisis biomassa dilakukan dengan TGA dalam nitrogen dan udara (*air*) dengan menggunakan Setaram TAG 16 *Simultaneous Symmetrical Thermo Analyser*. Sebanyak 10-20 mg sampel lalu dimasukkan ke dalam cangkir alumina. Sampel dialiri oleh nitrogen dengan laju alir 140 mL/menit selama 600 detik kemudian dipanaskan hingga 850°C dengan laju pemanasan 10, 15, 20 dan 25 °C/menit (laju alir N<sub>2</sub> 140 mL/menit). Suhu dipertahankan selama 1200 detik dalam aliran gas nitrogen, kemudian aliran gas nitrogen diubah menjadi aliran udara (*air*) dengan laju alir 70 mL/menit pada suhu yang sama selama 1200 detik. Suhu diturunkan hingga 20 °C pada 20 °C/menit dalam aliran udara (70 mL/menit). Suhu dipertahankan selama 1800 detik dalam aliran N<sub>2</sub> (70 mL/menit).

### HASIL PENELITIAN

#### Kadar Air dan Kadar Abu

Analisis termogravimetri menunjukkan jika kadar air sampel *freeze-dried B. braunii* sebesar 5,01 ± 0,42 %. Untuk proses pembakaran yang efektif, kadar air dalam biomassa harus sekitar 5%, seperti nilai kadar air sampel *B. braunii* yang digunakan dalam penelitian ini. Kadar air biomassa yang tinggi berpotensi menurunkan efisiensi proses gasifikasi dengan menurunkan nilai kalor biomassa sehingga menyebabkan pembakaran biomassa tidak sempurna dengan menurunkan suhu bagian dalam reaktor [4]. Analisis termogravimetri menghasilkan nilai kadar abu sampel *freeze-dried B. braunii* sebesar 27,44 ± 1,11%. Kadar abu dari sampel *B. Braunii* ini mengindikasikan jumlah kandungan mineral anorganik dan unsur lain

yang ada dalam mikroalga, yang umumnya diendapkan sebagai abu selama pembakaran. Selain menurunkan nilai kalor, mineral dan unsur-unsur yang terdapat dalam biomassa juga dapat menurunkan efektivitas konversi biomassa karena adanya aktivitas katalitik abu yang dapat mengubah dinamika dari pembakaran dan gasifikasi serta dapat mengubah sifat-sifat minyak nabati yang dihasilkan [9]. Kadar air dan kadar abu *B. braunii* disajikan dalam Tabel 1.

**Tabel 1.** Kadar Air dan Abu *B. braunii*

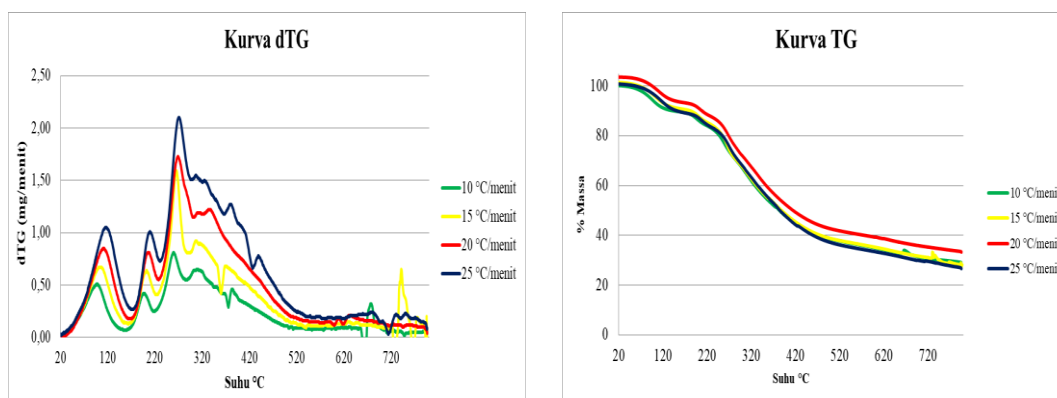
Parameter	Kadar (%)
Kadar Air	5,01 ± 0,42
Kadar Abu	27,44 ± 1,11

### Pirolisis dengan TGA

Pirolisis mikroalga *B. braunii* dilakukan dengan menggunakan metode termogravimetri dengan laju pemanasan yang bervariasi. Pada penelitian ini digunakan laju pemanasan sebesar 10, 15, 20 dan 25 °C/menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rentang suhu aktif pirolisis ( $T_{awal}$  dan  $T_{akhir}$ ) mengalami peningkatan dengan kenaikan laju pemanasan, karena terjadi pergeseran kurva pirolitik ke suhu yang lebih tinggi dengan kenaikan laju pemanasan [2]. Suhu aktif pirolisis merupakan rentang suhu awal dan suhu akhir proses pirolisis berlangsung. Rentang suhu aktif pirolisis *B. Braunii* pada setiap laju pemanasan disajikan dalam Tabel 2.

**Tabel 2.** Rentang Suhu Aktif Pirolisis *B. Braunii* Pada Setiap Laju Pemanasan

Laju Pemanasan	$T_{awal}$	$T_{akhir}$
10 °C/menit	156,20 °C	526,48 °C
15 °C/menit	163,79 °C	535,89 °C
20 °C/menit	165,85 °C	543,00 °C
25 °C/menit	171,26 °C	557,24 °C



**Gambar 2.** Kurva TG dan dTG Pirolisis *B. braunii*

Pada grafik dTG (Gambar 2) di atas terbagi menjadi 3 tahap seperti yang terlihat pada Tabel 3 yaitu tahap pertama penguapan air yang terdapat di dalam sampel serta kandungan senyawa organik rendah yang terjadi pada puncak pertama dengan suhu  $\leq 120$  °C. Proses penguapan air yang maksimal terjadi pada suhu  $\pm 110,89$  °C. Kemudian, pada tahap kedua yaitu pirolisis aktif yang terjadi pada rentang suhu 150 – 550 °C dimana terdapat 2 puncak dengan 1 puncak lemah dan 1 puncak tajam yang menunjukkan puncak utama terjadinya degradasi biomassa. Puncak pertama merepresentasikan dekomposisi protein dan karbohidrat sedangkan puncak kedua merepresentasikan dekomposisi lipid [5]. Pada suhu aktif pirolisis tersebut terjadi proses dekomposisi protein, dimana ikatan C-N, N-H, C-H yang ada pada protein membutuhkan energi yang relatif rendah serta pemutusan ikatan C=C, C-H, C=N, C=O, O-H dan O=O yang umumnya ditemukan dalam karbohidrat membutuhkan energi yang lebih tinggi daripada protein. Kemudian, dekomposisi lipid terjadi pada suhu yang lebih tinggi karena lipid yang terkandung dalam *B. braunii* memiliki kandungan asam lemak jenuh sangat tinggi yaitu sebesar 99,79% sehingga butuh energi yang lebih besar

untuk mendegradasi lipid karena memiliki banyak ikatan C=C. Degradasi biomassa dimulai dari suhu  $\geq 150$  °C dan laju penurunan massa meningkat secara bertahap. Laju penurunan massa maksimum terjadi pada rentang suhu 220 – 320 °C untuk setiap laju pemanasan dan laju penurunan massa mulai berkurang tajam hingga hampir nol setelah suhu  $\pm 520$  °C. Pada tahap ketiga yaitu pirolisis pasif terjadi pada saat grafik dTG mulai landai pada suhu  $\geq 550$  °C.

Kurva TG dan dTG dibagi menjadi 3 tahap utama pada proses pirolisis *B. Braunii* yakni penguapan air, pirolisis aktif dan pirolisis pasif [10]. Tahap pertama terjadi pada suhu 57 °C hingga 107 °C, dimana penurunan massa *B. Braunii* terkait dengan proses penguapan air. Proses pirolisis utama berlangsung dalam rentang 177 °C hingga 467 °C [10]. Pada tahap ini terjadi dekomposisi senyawa karbohidrat pada kisaran suhu 200 – 400 °C, dan penguraian protein dalam kisaran suhu 220 – 301 °C. Di sisi lain, lipid terdegradasi pada kisaran suhu 270 – 580 ° [2]. Pada tahap ketiga terjadi dekomposisi senyawa yang disebabkan oleh gasifikasi. Di tahap ini sangat banyak senyawa karbon *non-volatile* yang menguap membentuk CO dan CO<sub>2</sub> karena temperatur yang tinggi [5].

**Tabel 3.** Tahapan Proses Pirolisis *B. Braunii*

Tahap	Suhu	Proses	Pengurangan massa (%)
Pertama	$\leq 120$ °C	Penguapan air yang terdapat di dalam sampel.	5 – 8 %
Kedua	$\pm 150 - 520$ °C	Pirolisis Aktif (degradasi biomassa yang terdiri dari dekomposisi senyawa karbohidrat, protein dan lipid).	51 – 54 %
Ketiga	$\geq 550$ °C	Pirolisis pasif (dekomposisi senyawa yang disebabkan oleh gasifikasi, serta pembentukan senyawa karbon <i>non volatile</i> yang menguap membentuk gas CO dan CO <sub>2</sub> pada suhu tinggi).	7 – 9 %

### Efek Variasi Laju Pemanasan

Dari Gambar 2 dan Tabel 2 juga terlihat bahwa semakin besar laju pemanasan maka suhu dekomposisi selama proses pirolisis berlangsung juga semakin meningkat. Hal ini karena pada laju pemanasan yang lebih rendah, sampel dipanaskan secara bersamaan dari luar permukaan sampel hingga ke sisi dalam sampel tanpa hambatan perpindahan panas, sehingga sampel dapat mulai terurai pada suhu yang lebih rendah [11]. Laju pemanasan yang rendah maka waktu tinggal akan lebih lama sehingga menyebabkan penurunan hasil cairan dan peningkatan produksi gas [12].

Pada laju pemanasan yang lebih tinggi memiliki waktu reaksi yang singkat sehingga temperatur yang dibutuhkan untuk menguraikan sampel juga jauh lebih tinggi [10].

### KESIMPULAN

Mikroalga *Botryococcus braunii* memiliki kadar air sebesar  $5,01 \pm 0,42$  %, kadar abu sebesar  $27,44 \pm 1,11$ %. Proses dekomposisi *Botryococcus braunii* pada laju pemanasan yang bervariasi terbagi menjadi 3 tahap. Tahap pertama merupakan penguapan air yang terjadi pada suhu  $\leq 120$  °C. Kemudian, tahap

kedua yaitu pirolisis aktif yang terjadi pada rentang suhu 150 – 550 °C. Tahap ketiga yaitu pirolisis pasif yang terjadi pada saat grafik dTG mulai landai pada suhu  $\geq 550$  °C. Kenaikan laju pemanasan mengakibatkan peningkatan suhu dekomposisi selama proses pirolisis *B. Braunii* berlangsung.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Professor Alan L. Chaffee dan Dr. Mamun Mollah dari *School of Chemistry*, Monash University, Australia atas bantuannya dalam melakukan analisis termogravimetri. Serta terimakasih kepada Bapak Rudy Agung Nugroho, M.Si., Ph.D selaku kepala Laboratorium Fisiologi, Perkembangan dan Molekuler Hewan yang telah membantu penulis dalam penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Khan, S. A., Rashmi, Hussain, M. Z., Prasad, S., dan Banerjee, U. C. 2009. "Prospects of biodiesel production from microalgae in India". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 13 No. 9, pp. 2361–2372.
- [2] Ali, I., Naqvi, S. R., dan Bahadar, A. 2018. "Kinetic analysis of *Botryococcus braunii* pyrolysis using model-free and model fitting methods". *Fuel*. Vol. 214, pp. 369 – 380.
- [3] Kaur, R., Gera, P., Jha, M. K., dan Bhaskar, T. 2018. "Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis". *Bioresource Technology*. No. 250, pp. 422–428.
- [4] Gogoi, M., Konwar, K., Bhuyan, N., Borah, R. C., Kalita, A. C., Nath, H. P., dan Saikia, N. 2018. "Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry". *Bioresource Technology Reports*. Vol. 4, pp. 40–49.
- [5] Agrawal, A., dan Chakraborty, S. 2013. "A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae *Chlorella vulgaris* using thermo-gravimetric analysis". *Bioresource Technology*. Vol. 128, pp. 72–80.
- [6] Metzger, P., dan Largeau, C. 2005. "*Botryococcus braunii*: A rich source for hydrocarbons and related ether lipids". *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 66 No.5, pp. 486–496.
- [7] Sriamini, S., dan Susilowati, R. 2010. "Biodiesel production from microalgae *Botryococcus braunii*". *Squalen Bulletin of Marine and Fisheries Postharvest and Biotechnology*. Vol. 5 No.1, pp 23.
- [8] Nugroho, R. A., Subagyono, D. J. N., Arung, E. T dan Prahastika, W. 2020. "Fatty Acid Profile, Antioxidant Properties and Trypsinase Inhibition Assay Of *Botryococcus braunii* Isolated From Freshwater Environment, Tenggarong, East Kalimantan, Indonesia". *Unpublished work*.
- [9] Tanger, P., Field, J. L., Jahn, C. E., DeFoort, M. W., dan Leach, J. E. 2013. "Biomass for thermochemical conversion: Targets and challenges". *Frontiers in Plant Science*, Vol. 4
- [10] Slopiecka, K., Bartocci, P., dan Fantozzi, F. 2012. "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis". *Applied Energy*. Vol. 97, pp 491–497.
- [11] Liu, K. 2019. "Effects of sample size, dry ashing temperature and duration on determination of ash content in algae and other biomass". *Algal Research*. No. 40, pp. 101-486.
- [12] Al Arni, S. 2018. "Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel". *Renewable Energy*. Vol. 124, pp. 197–201.