

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Himawanto, D. A. (2005), dalam penelitiannya melakukan karbonisasi terhadap sampah kota dengan variasi temperatur 80 °C, 120 °C, 140 °C, dan menyimpulkan bahwa proses karbonasi akan mempengaruhi karakteristik pembakaran briket sampah kota, dimana tinggi temperatur karbonasi akan mempunyai pengaruh signifikan terhadap karakteristik pembakaran. Kenaikan temperatur karbonasi tidak dengan serta merta menaikkan karakteristik pembakaran briket sampah kota, namun terdapat kondisi optimal untuk menghasilkan karakteristik pembakaran terbaik.

Surono, U. B. (2011), melakukan penelitian tentang pengaruh temperatur karbonisasi dan suplai udara terhadap karakteristik pembakaran biobriket tongkol jagung. Dengan temperatur karbonisasi yang semakin tinggi, nilai kalor arang tongkol jagung akan semakin meningkat, emisi CO rata-rata dan emisi CO per laju pembangkitan kalor akan turun, tetapi laju pengurangan massa dan laju pembangkitan kalor rata-ratanya juga mengalami penurunan.

2.2 Bahan Bakar

Ditinjau dari sudut teknis dan ekonomis, bahan bakar diartikan sebagai bahan yang apabila dibakar dapat meneruskan proses pembakaran tersebut dengan sendirinya, disertai dengan pengeluaran kalor. Secara umum bahan bakar yang selama ini digunakan dapat digolongkan ke dalam dua kelompok besar yaitu bahan bakar primer dan bahan bakar sekunder. Bahan bakar yang digunakan secara langsung disebut bahan bakar primer. Beberapa contoh dari bahan bakar primer adalah kayu bakar dan gas alam. Sedangkan bahan bakar sekunder adalah bahan bakar yang diolah terlebih dahulu dari bahan bakar primer sebelum dipakai. Yang termasuk bahan bakar jenis ini yaitu bensin, minyak tanah, dan solar.

2.3 Bahan Bakar Padat

Beberapa jenis bahan bakar padat yang sering digunakan adalah batu bara, cokes, dan biomassa. Dalam pemilihan bahan bakar padat, harus dipertimbangkan sifat fisik dan sifat kimianya. Yang meliputi sifat fisik bahan bakar adalah nilai kalor, kadar air, bahan yang mudah menguap, dan abu. Sedangkan yang termasuk sifat kimia adalah

kandungan berbagai bahan kimia seperti karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), dan sulfur (S).

Untuk menganalisa bahan bakar padat, dapat digunakan beberapa analisa, yaitu analisa *ultimate* dan analisa *proximate*. Analisa *ultimate* menganalisa seluruh elemen komponen kimia dari bahan bakar padat yang terdiri dari unsur karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), dan sulfur (S). Sedangkan analisa *proximate* menganalisa *fixed carbon*, bahan yang mudah menguap (*volatile matter*), kadar air (*moisture*), dan persen abu. Ada beberapa jenis pengujian untuk mengetahui kualitas dari bahan bakar padat, yaitu :

1. Analisa *Proximate*

Pada analisa *proximate* ini, parameter yang dianalisa adalah :

a. Kadar Air (*Moisture*)

Kadar air dapat menurunkan kandungan panas per kg bahan bakar padat. Kandungannya berkisar antara 0,5% hingga 10%. Penentuan kadar air dilakukan dengan menempatkan sampel bahan baku bahan bakar padat yang dihaluskan sampai ukuran 200 mikron dalam krus terbuka. Kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 108-110 °C selama satu jam dan diberi penutup. Sampel kemudian didinginkan hingga suhu kamar dan ditimbang lagi. Kehilangan berat dikalikan 100%. Hasilnya merupakan kadar airnya (M), pengaruh kadar air terhadap proses pembakaran adalah :

- Meningkatkan kehilangan panas, karena penguapan dan pemanasan yang berlebih dari uap.
- Membantu pengikatan partikel halus pada tingkatan tertentu.
- Membantu radiasi transfer panas.

b. Bahan yang Mudah Menguap (*Volatile Matter*)

Volatile matter dalam bahan bakar padat adalah gas hidrokarbon (C_xH_y), karbon monoksida (CO), dan gas-gas yang tidak mudah terbakar seperti karbon dioksida (CO₂) dan nitrogen (N). *Volatile matter* merupakan indeks dari kandungan bahan bakar dalam bentuk gas pada bahan bakar padat. Kandungan *volatile matter* berkisar antara 20% hingga 35%.

Penentuan *volatile matter* dapat ditentukan dengan cara sampel bahan baku yang masih baru ditimbang, ditempatkan pada krus tertutup, kemudian dipanaskan dalam tungku pada suhu 900-915 °C selama 7 menit. Hasilnya merupakan persentase *volatile matter* (VM).

c. Kadar Abu (*Ash*)

Abu merupakan bahan yang tidak dapat terbakar. Kandungannya berkisar antara 5% hingga 40%. Penentuan kadar abu dilakukan setelah dilakukan uji *volatile matter*. Setelah itu memanaskan bahan bakar padat dengan pembakaran Bensen hingga seluruh karbon terbakar pada suhu 700-750 °C. Kemudian abunya ditimbang (A). Pengaruh abu terhadap proses pembakaran adalah :

- Mengurangi kapasitas pembakaran
- Menyebabkan penggumpalan dan penyumbatan

d. *Fixed Carbon*

Fixed carbon merupakan bahan bakar padat yang tertinggal dalam tungku setelah bahan yang mudah menguap didestilasi. Kandungan utamanya adalah karbon, tetapi juga mengandung hidrogen (H), oksigen (O), sulfur (S), dan nitrogen (N) yang tidak terbawa oleh asap. *Fixed carbon* memberikan perkiraan kasar terhadap nilai kalor bahan bakar padat. Besarnya *fixed carbon* (FC) dapat ditentukan dengan cara menghitung sisa dari jumlah bahan da atas, sehingga diperoleh :

$$FC = 100 - (M + VM + A) \quad (\text{UNEP, 2006}) \quad (2-1)$$

2. Analisa *Ultimate*

Analisa *Ultimate* menentukan berbagai macam kandungan kimia unsur-unsur seperti karbon (C), hidrogen (H), oksigen(O), dan sulfur (S). Analisa ini berguna dalam penentuan jumlah udara yang diperlukan untuk pembakaran, volume serta komposisi gas pembakaran. Informasi ini diperlukan untuk perhitungan suhu nyala dan perancangan saluran gas buang.

Dari kedua analisa di atas dapat dibua suatu hubungan antara analisa *ultimate* dan analisa *proximate* yang dapat dilihat pada tabel 2.1 berikut ini :

Tabel 2.1 Hubungan antara analisa *ultimate* dan analisa *proximate*

% C	=	$0,97 + 0,7 (VM + 0,1 A) - M (0,6 - 0,01 M)$
% H	=	$0,03 FC + 0,086 (VM - 0,1 A) - 0,0035 M^2 (1 - 0,02 M)$
% N ₂	=	$2,10 - 0,020 VM$

Sumber : UNEP, 2006

Keterangan :

FC = % *fixed carbon*

A = % abu (*ash*)

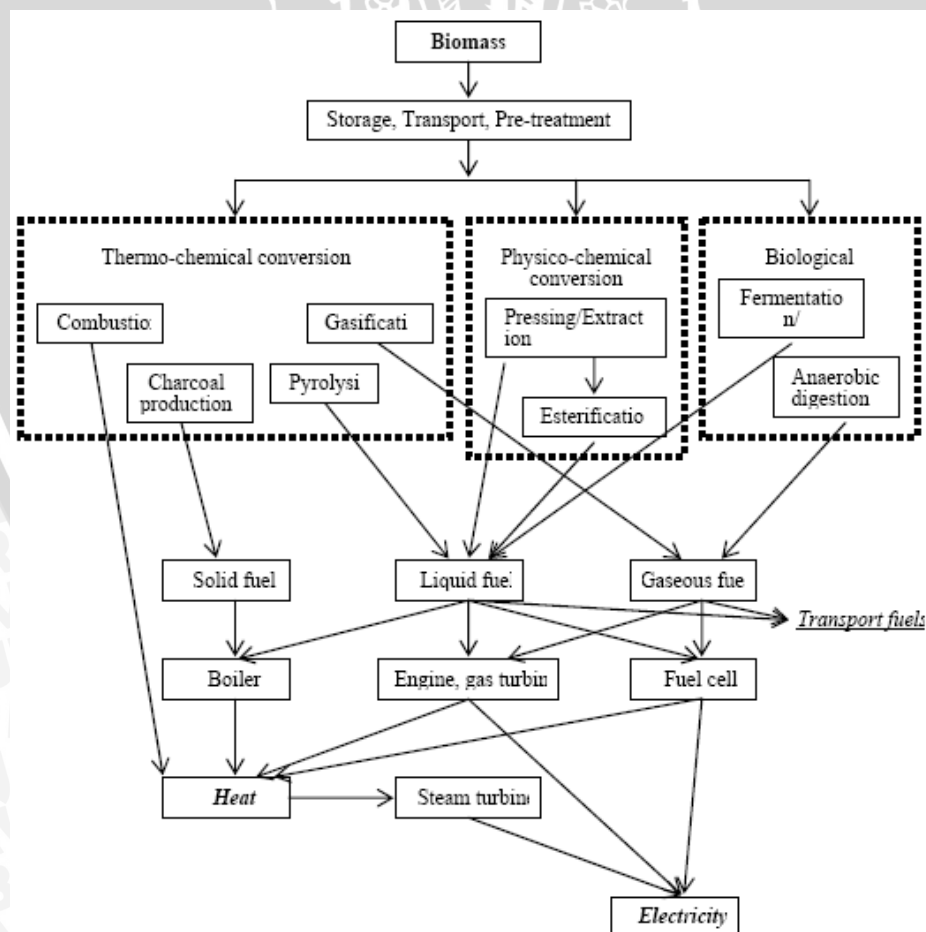
M = % kadar air (*moisture*)

VM = % *volatile matter*

2.4 Biomassa

Biomassa adalah bahan organik yang mengandung baik secara langsung ataupun tidak langsung energi dari cahaya matahari melalui proses fotosintesis. Yang merupakan kelompok biomassa adalah limbah pertanian, limbah perhutanan, limbah agro industri, kotoran binatang, dan tanaman air. Biomassa merupakan salah satu energi alternatif yang memiliki sifat dapat diperbaharui (*renewable energi*) dan banyak tersedia di alam. Biomassa sebagai bahan bakar alternatif menyediakan energi sebesar 3.10^{12} J per tahun dan yang dimanfaatkan hanya dibawah 2 % sebagai bahan bakar. Selain dijadikan sebagai bahan bakar padat, biomassa juga dapat dijadikan sebagai bahan bakar cair dan gas.

Teknologi pemanfaatan energi biomassa yang telah dikembangkan terdiri dari pembakaran langsung dan konversi biomassa menjadi bahan bakar. Penggunaan biomassa langsung sebagai bahan bakar kurang efisien, sehingga konversi biomassa dianggap lebih baik dalam pemanfaatannya. Pemanfaatan biomassa dapat dilihat pada gambar 2.1 :

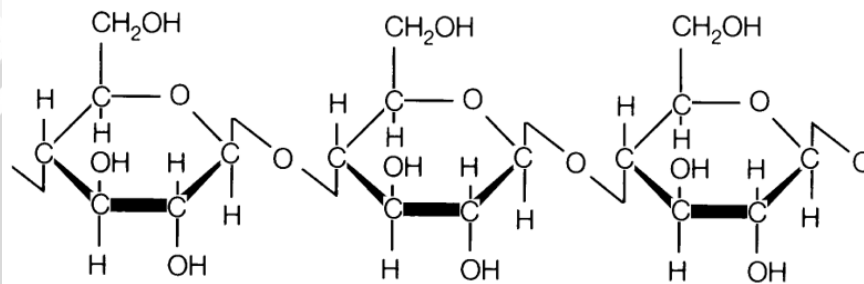


Gambar 2.1 : Konversi Biomassa
Sumber : Heriansyah I., 2005

2.5 Komponen Utama Biomassa

2.5.1 Selulosa

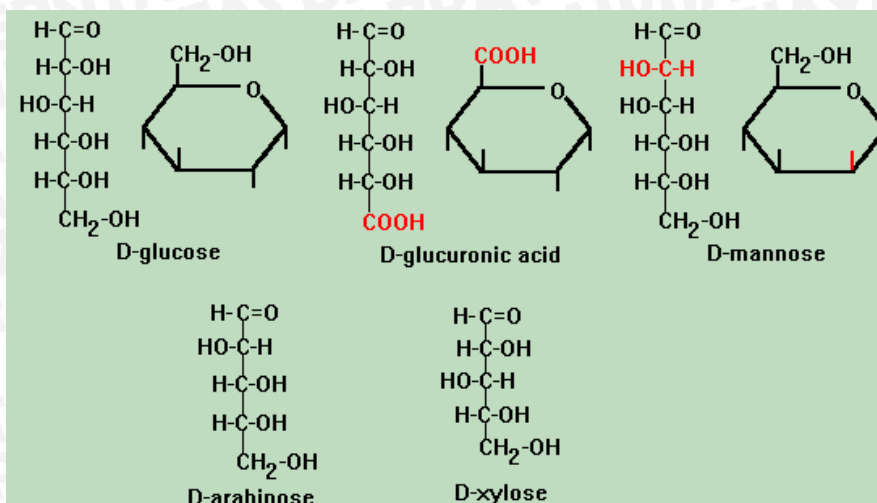
Selulosa adalah Polisakarida yang tersusun dari D-glukosa yang terhubung secara seragam oleh ikatan β -glukosida. Rumus molekulnya adalah $(C_6H_{12}O_6)_n$. Derajat polimerasinya, ditunjukkan oleh n, dengan nilai kisaran yang lebar mulai dari beberapa ribu hingga puluhan ribu. Hidrolisis total selulosa menghasilkan D-glukosa (sebuah monosakarida), akan tetapi hidrolisis parsial menghasilkan disakarida (selobiosa) dan polisakarida yang memiliki n berurutan dari 3 ke 10. Selulosa memiliki struktur kristal dan memiliki resistensi yang tinggi terhadap asam dan basa (JIE, 2002).



Gambar 2.2 : Struktur Kimia Selulosa
Sumber : Anonymous a, 2010

2.5.2 Hemiselulosa

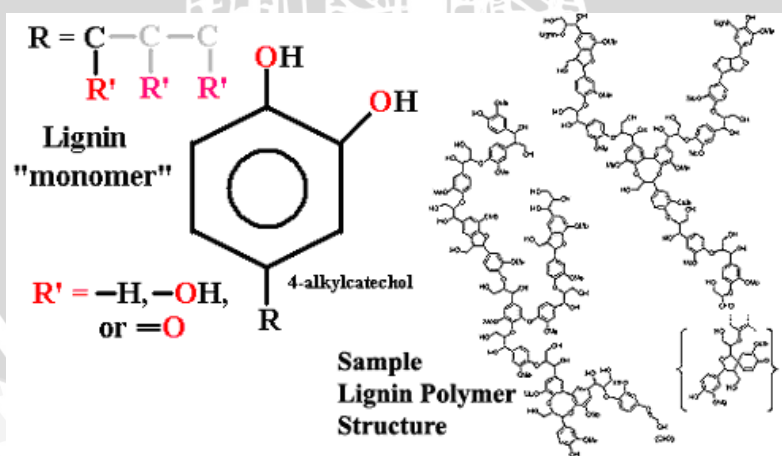
Polisakarida dimana unit-unitnya adalah terdiri atas monosakarida dengan 5 karbon seperti D-xilosa, D-arabinosa dan monosakarida karbon-6 seperti D-manosa, D-galaktosa dan D-glukosa. Jumlah monosakarida karbon-5 lebih banyak dibandingkan monosakarida karbon-6 dan rumus molekul rata-ratanya adalah $(C_5H_8O_4)_n$. Karena derajat polimerisasi (n) hemiselulosa adalah antara 50 sampai 200, yaitu lebih kecil dari selulosa, maka ia lebih mudah terurai dibandingkan selulosa, dan kebanyakan hemiselulosa dapat larut dalam larutan alkali. Hemiselulosa yang umum adalah xilan, yang terdiri atas xilosa dengan ikatan 1, 4. Hemiselulosa yang lain adalah glukomanan, tetapi semua hemiselulosa beragam jumlahnya bergantung pada jenis pohon dan juga bagian tumbuhan itu sendiri (JIE, 2002).



Gambar 2.3 : Struktur Kimia Hemiselulosa
 Sumber : Anonymous b, 2010

2.5.3 Lignin

Merupakan senyawa dimana unit komponennya, fenilpropana dan turunannya, terikat secara 3 dimensi. Strukturnya kompleks dan sejauh ini belum sepenuhnya dipahami. Struktur 3 dimensi yang kompleks ini menyebabkan ia sulit untuk diuraikan oleh mikroorganisme dan bahan-bahan kimia. Berdasarkan pengamatan ini, maka dapat disimpulkan bahwa lignin memberikan kekuatan mekanis dan juga perlindungan untuk tumbuhan itu sendiri. Selulosa, hemiselulosa dan lignin dapat ditemukan secara universal dalam berbagai jenis biomassa dan merupakan sumber daya karbon alami yang paling berlimpah di bumi (JIE, 2002).



Gambar 2.4 : Struktur Kimia Lignin
 Sumber : Moh Arif R., 2012

2.6 Kotoran Sapi

Salah satu jenis biomassa yang jumlahnya berlimpah adalah kotoran ternak. Seiring meningkatnya kebutuhan dan permintaan terhadap protein hewani mendorong perkembangan sektor peternakan. Salah satu dampak negatif dari perkembangan sektor peternakan yang tidak dapat dihindari adalah terjadinya penumpukan feses yang dapat mempengaruhi kualitas kesehatan dan lingkungan. Peternakan yang menghasilkan feses dalam jumlah besar adalah peternakan sapi. Setiap ekor sapi rata-rata dapat menghasilkan feses sebanyak 30 kg/ekor/hari (Suhut Simamora, dkk. 2006).

Pengelolaan limbah kotoran sapi maupun dari rumah potong hewan perlu diperhatikan apalagi dalam usaha skala besar. Pada masa mendatang bisa saja terjadi, bila suatu peternakan sapi memelihara sapi sampai 50.000 ekor sapi, sehingga menimbulkan masalah dalam penanganan limbahnya. Berikut ini adalah tabel 2.2 mengenai susunan kimia *feses* sapi :

Tabel 2.2 Kandungan feses sapi

Feses	Hemiselulosa	Selulosa	Lignin	Nitrogen	Fosfat	Kalium	C/N
Sapi	18,6%	25%	20,2%	1,67%	1,11%	0,56%	18%

Sumber : Sitohang & Benikditus, 2010.

Dari tabel tersebut dapat diketahui kandungan dari biomassa kotoran sapi. Komponen hemiselulosa, selulosa, dan lignin yang nantinya berperan pening dalam pembentukan produk pirolisis yang berupa gas, tar, dan char. Ketiga komponen tersebut akan terdekomposisi dengan temperatur yang berbeda dan menghasilkan produk gas, tar, dan char dengan persentase yang berbeda pula.

2.7 Proses Pirolisis

Pirolisis merupakan salah satu cara mengkonversi wujud material mentah dari bahan bakar padat menjadi gas, cair, dan padat. Pirolisis adalah dekomposisi kimia material mentah melalui proses pemanasan tanpa oksigen, dimana material mentah akan mengalami pemecahan struktur kimia menjadi fase *gas*, *liquid* (tar), dan *solid* (char). Produk dari pirolisis itu sendiri dapat digunakan sebagai bahan bakar. Material yang dapat digunakan untuk proses pirolisis antara lain, batubara, kotoran manusia dan hewan, kertas, plastic, karet dan biomassa. Secara umum pirolisis dapat digolongkan menjadi 3 jenis, antara lain :

a. Pirolisis lambat (*Slow Pyrolysis*)

Pirolisis konvensional atau pirolisis lambat ditandai oleh laju pemanasan yang lambat, temperatur rendah dan waktu tinggal (*residence time*) gas dan solid yang lama. Laju pemanasan yang digunakan berkisar antara 0,1 – 2 °C/detik. Tujuan dari pirolisis lambat adalah untuk mendapatkan produk char, tapi ini akan selalu disertai dengan produk-produk cair dan gas.

Degradasi dari biomassa dimulai dengan proses pirolisis dari temperatur 100 °C hingga 500 °C (Simeoni et al, 2001; Shanmukharadhy & Sudhakar, 2007; Tonbul, 2008; Yuan & Liu, 2007). Produk-produk Non-combustible, seperti CO₂, senyawa organik, dan uap air, dihilangkan pada temperatur antara 100 °C dan 200 °C. Di atas temperatur 200 °C, terjadi pemecahan struktur komponen bahan bakar menjadi gas dengan massa molekul yang rendah (*volatile*) dan char karbon. Pada temperatur 500 °C semua *volatile* hilang, yang tersisa adalah char (Beall & Eickner, 1970).

b. Pirolisis cepat (*Fast Pyrolysis*)

Pirolisis cepat adalah metode untuk memproduksi cairan dari bahan organik. Hal tersebut memiliki keuntungan yaitu biaya produksi yang rendah, efisiensi panas yang tinggi, penggunaan bahan bakar fosil yang rendah, dan netralitas CO₂ (Mohan et al, 2006). Pirolisis cepat ditandai dengan tingkat pemanasan tinggi (2<HR<200 °C/detik) dan pendinginan yang cepat dari produk cair untuk menghentikan reaksi sekunder dari produk (Klass, 1998; Bridgwater, 2004; Bock, 2006). Tingkat pemanasan cepat tercapai dengan temperatur operasi yang tinggi, waktu kontak yang sangat singkat, dan partikel yang sangat halus (Demirbas, 2004). Untuk menghasilkan produk cair yang maksimal, temperatur yang diperlukan kira-kira 500 °C, ukuran partikel biomassa (<2mm), kelembaban (<10%) dan uap harus segera dipisahkan dari char mencegah reaksi sekunder yang menyebabkan terbentuknya produk gas (Bridgwater, 2004; Kersten et al, 2005). Hasil dari proses pirolisis cepat adalah 60-75% bio-oil, 15-25% char, dan 10-20% *non-condensable gas*, tergantung pada bahan baku yang digunakan (Mohan et al, 2006).

c. Pirolisis Kilat (*Flash Pyrolysis*)

Proses pirolisis ini berlangsung hanya beberapa detik saja dengan pemanasan yang sangat tinggi, yaitu berkisar antara 200-10⁵ °C/detik dan dengan temperatur lebih dari 550 °C. Proses ini akan menghasilkan produk char dan tar yang sedikit.

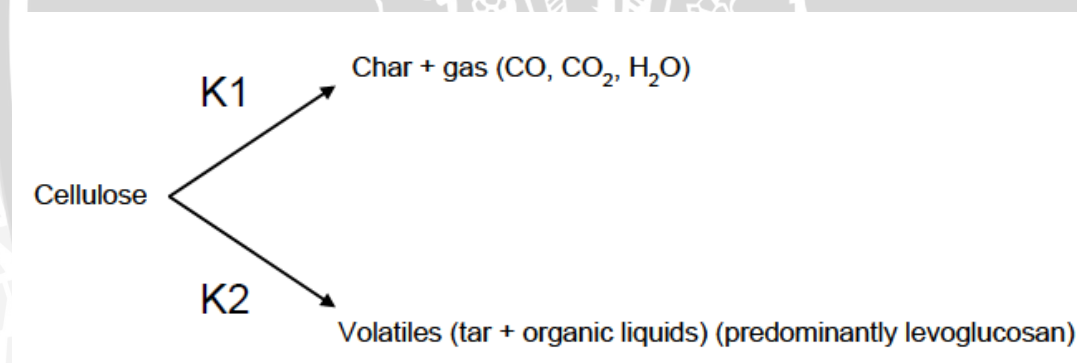
2.8 Pirolisis Biomassa

Selulosa, hemiselulosa, dan lignin merupakan komponen utama dari biomassa, yang memiliki properties yang berbeda. Hemiselulosa adalah konstituen yang paling reaktif dan lignin sebaliknya (Probstein dan Hicks, 1982). Pirolisis biomassa keseluruhan dapat digambarkan dalam hal perilaku komponen-komponen ini. Laju reaksi, produk, dan perilaku termal lainnya dari pirolisis biomassa dianggap sebagai kombinasi dari perilaku komponen utamanya.

2.8.1. Pirolisis Selulosa

Selulosa adalah komponen utama dari biomassa yang paling banyak dipelajari. Hal ini karena selulosa merupakan komponen utama dari biomassa yang paling banyak. Selulosa adalah sumber utama dari *combustible volatiles*. Selulosa muncul secara alami dalam keadaan murni pada kapas.

Sejumlah penelitian dari pirolisis selulosa dalam berbagai kondisi telah dilaporkan dan disederhanakan melalui dua jalur mekanisme dekomposisi pada gambar 2.5.



Gambar 2.5 : Model reaksi sederhana dari dekomposisi selulosa
Sumber : Samy Sadaka, 2007

Reaksi 1 terjadi pada suhu rendah sementara reaksi 2 terjadi pada suhu tinggi. Adanya dua jalur ini ditunjukkan oleh studi tentang tingkat kehilangan berat selulosa. Transisi ini ditemukan terjadi pada temperatur sekitar 300°C. Di bawah temperatur tersebut, reaksi kimia yang mungkin terjadi yaitu pengurangan berat molekul, munculnya radikal bebas, oksidasi, dehidrasi, dekarboksilasi, dan decarbonylation. Produk utamanya adalah CO, CO₂, H₂O, dan residu char.

Jalur kedua terjadi pada temperatur di atas 300 °C dan melibatkan dekomposisi selulosa menjadi tar yang mengandung levoglucosan sebagai komponen utama (22-50%), yang menguap dan kemudian terurai seiring dengan meningkatnya temperatur. Karena suhu yang meningkat dari 300 °C sampai 500 °C, jumlah produk tar meningkat

sedangkan proporsi komponen char (arang) berkurang dan hasil dari levoglucosan yang tertinggal tetap.

Produk utama dari pirolisis selulosa di bawah 500 °C adalah char, tar (terutama levoglucosan), air, CO₂ dan CO (Funakuzuri et al., 1986). Hasil dari hidrokarbon ringan, yaitu C₁ - C₄, saat di bawah 500 °C diabaikan tetapi akan diperhitungkan apabila terjadi pada temperatur tinggi (Scott et al, 1988.). Hasil tar mulai turun ketika suhu pirolisis dinaikkan di atas 600 °C (Hajaligol et al, 1982.). Peningkatan jumlah dari produk gas terjadi pada temperatur yang sama dengan temperatur dimana produk tar mulai berkurang. Hal ini merupakan indikasi bahwa pemecahan struktur utama tar memberikan kontribusi terhadap produksi total gas pada temperatur tinggi.

2.8.2. Pirolisis Hemiselulosa

Glucoronoxyllans (sering disebut sebagai xilan) adalah hemiselulosa yang paling penting yang terdapat pada kayu keras (*hardwood*), dan glukomanan adalah hemiselulosa yang dominan pada kayu lunak (*softwood*). Xilan telah digunakan dalam beberapa penelitian (Koufopoulos et al., 1989) untuk model pirolisis hemiselulosa. Hemiselulosa merupakan komponen utama yang paling reaktif dari komposisi kayu yaitu pada rentang temperatur 200-260 °C. Ketidakstabilan termal pada hemiselulosa mungkin disebabkan karena kurangnya crystallines. Dekomposisi hemiselulosa dalam kondisi pirolitik ini terjadi dalam dua tahap (Soltes dan Elder, 1981). Pertama adalah pemutusan ikatan dari polimer menjadi fragmen-fragmen yang larut dalam air diikuti oleh konversi ke unit monomer, dan akhirnya dekomposisi dari unit-unit monomer menjadi *volatil matter*. Hemiselulosa menghasilkan gas lebih banyak dan tar yang lebih sedikit dibandingkan dengan selulosa, dan tidak mengandung levoglucosan. Hemiselulosa juga memproduksi metanol dan asam asetat yang lebih banyak dibandingkan dengan selulosa.

2.8.3. Pirolisis Lignin

Lignin, komponen utama ketiga dari biomassa, merupakan jaringan polimer 3 dimensi, yang bersifat amorf dan berat molekul senyawa fenoliknya tinggi. Lignin berfungsi mempererat antar serat kayu dan juga berfungsi sebagai penguatan. Lignin merupakan komponen biomassa yang kurang reaktif. Temperatur yang lebih tinggi diperlukan untuk pirolisis lignin. Dekomposisi termal dari lignin terjadi pada kisaran temperatur 280 °C sampai 500 °C, meskipun beberapa perubahan fisik atau kimia (misalnya, depolimerisasi dan kehilangan beberapa metanol) dapat terjadi pada temperatur rendah (Koufopoulos et al., 1989).

Wenzel (1970) melaporkan bahwa, pada tingkat pemanasan lambat, lignin kehilangan hanya sekitar 50% dari berat ketika pirolisis ini dihentikan pada 800 °C. Pirolisis lignin menghasilkan char dan tar yang lebih banyak dibandingkan dengan selulosa. Soltes dan Elder (1981) telah melaporkan komposisi produknya, terdiri dari 51-66% char, 14-15% tar, asam pyroligneous sebesar 13-28% dan 12% produk gas (terutama terdiri dari CO, CH₄ dan C₂H₆).

2.9 Nilai Kalor

Nilai kalor pembakaran adalah energi panas yang dilepaskan oleh satu satuan massa bahan bakar ketika terjadi pembakaran sempurna dalam keadaan *steady-flow* (Cengel, Y. A. 2002). Nilai kalor pembakaran diklasifikasikan menjadi dua macam, yaitu : nilai kalor pembakaran tinggi (*High Heating Value* atau HHV) dan nilai kalor pembakaran rendah (*Low Heating Value* atau LHV).

Nilai kalor pembakaran tinggi (HHV) adalah energi panas yang dilepaskan oleh satu satuan massa bahan bakar tanpa memperhitungkan jumlah kalor yang dikeluarkan akibat terbentuknya uap air (H₂O). Sedangkan nilai kalor rendah (LHV) adalah energi panas yang dilepaskan oleh satu satuan massa bahan bakar dengan memperhitungkan kerugian panas akibat terbentuknya uap air (H₂O).

Dari definisi tersebut dapat diketahui bahwa perbedaan antara HHV dan LHV merupakan panas laten dari sejumlah uap air dalam gas hasil pembakaran bahan bakar apabila pembakarannya memakai udara kering dan dapat dirumuskan sebagai berikut (Cengel, Y. A. 2002) :

$$\text{HHV} = \text{LHV} + (mh_{fg}) \text{H}_2\text{O} \quad (\text{Cengel, 2002: 714}) \quad (2-2)$$

Dimana m adalah massa dari produk H₂O per satuan massa bahan bakar dan h_{fg} adalah entalpi penguapan dari air pada temperatur tertentu (Cengel, Y. A. 2002).

2.10 Hipotesis

Dengan semakin tinggi temperatur pirolisis pada kotoran sapi menyebabkan semakin tinggi juga gas dan tar yang terbentuk. Sementara char yang terbentuk semakin sedikit, namun kadar karbon yang terikat dalam char tersebut semakin tinggi yang menyebabkan nilai kalornya juga tinggi.