

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Katarzyna *et al.*,(2011), melakukan penelitian tentang pengaruh variasi *heating rate* 2,5,10,15 Kmin⁻¹ terhadap *kinetic rate char* hasil pirolisis kayu poplar (*propulus L*) dengan menggunakan *thermogravimetric analysis* (TGA). Dan menghasilkan energi aktivasi (Ea) dan konstanta pre eksksponensial (A) yang tidak jauh berbeda dengan menggunakan beberapa model perhitungan *kinetic rate*. Hasil yang didapatkan dari model *Kissinger* Ea = 153,92 kJ/mol dan A = 2,14 x 10¹² min⁻¹, sedangkan dengan model *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO) didapatkan Ea = 158,58 kJ/mol, A = 7,69 x 10¹³ min⁻¹ dan dari model *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS) didapatkan Ea =157,17 kJ/mol, A = 1,69 x 10¹³ min⁻¹.

Kumara *et al.*,(2015), melakukan penelitian tentang pengaruh penggunaan katalis zeolit pada temperatur 523K dan 873K terhadap *kinetic rate* tar hasil pirolisis serbuk kayu mahoni. Dari penelitiannya dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi temperatur, nilai k (*rate constant*) semakin meningkat baik menggunakan zeolit maupun tidak.

Siew Mei Lim *et al.*, (2005), meneliti tentang pengaruh variasi temperatur 210-550⁰ C terhadap energi aktivasi (E) dan faktor pre Exponensial (A) pada kayu balau,durian,kapur dan meranti dengan menggunakan *thermogravimetric analysis* (TGA) dan memberikan informasi bahwa setiap kayu mempunyai nilai E dan A optimal pada temperatur tertentu. Berikut hasil penelitiannya.

Tabel 2.1 Hasil Penelitian Siew Mei Lim

Material	Temperatur Range (°C)	α		Activation Energy E (KJ/mol)	Frequency Factor A (min ⁻¹)
		Wi (%)	Wf (%)		
Balau	210-310	90,69	77,44	139,17	4.643E09
	310-370	77,44	29,09	199,40	2.062E13
	370-550	29,09	10,65	100,70	1.900E03
Durian	230-320	87,3	70,18	171,63	5.029E12
	320-400	70,18	18,54	212,04	1.509E14
	400-550	18,54	7,43	110,85	1.001E04
kapur	210-300	92,25	79,78	150,10	8.080E10
	300-390	79,78	34,65	169,65	9.912E10
	390-550	34,65	28,14	85,69	2.149E02
Meranti	220-310	87,24	74,86	148,03	3.534E10
	210-400	74,86	33,45	171,46	5.885E10
	400-440	33,45	26,22	93,13	7.002E02



2.2 Biomassa

Biomassa adalah bahan organik berupa produk atau buangan yang dapat dikonversi menjadi energi atau bahan bakar. Biomassa bisa berasal dari hewan, tumbuhan maupun mikroorganisme. Secara umum biomassa mengandung karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen dan sedikit sulfur. Biomassa berpotensi menjadi sumber energi alternatif, karena beberapa sifatnya yang menguntungkan yaitu, karena sifatnya yang dapat diperbaharui (*renewable resources*), relatif mengandung sedikit unsur sulfur sehingga tidak menyebabkan polusi udara.

Menurut Basu (2010), biomassa bisa didapatkan dari beberapa sumber diantaranya adalah:

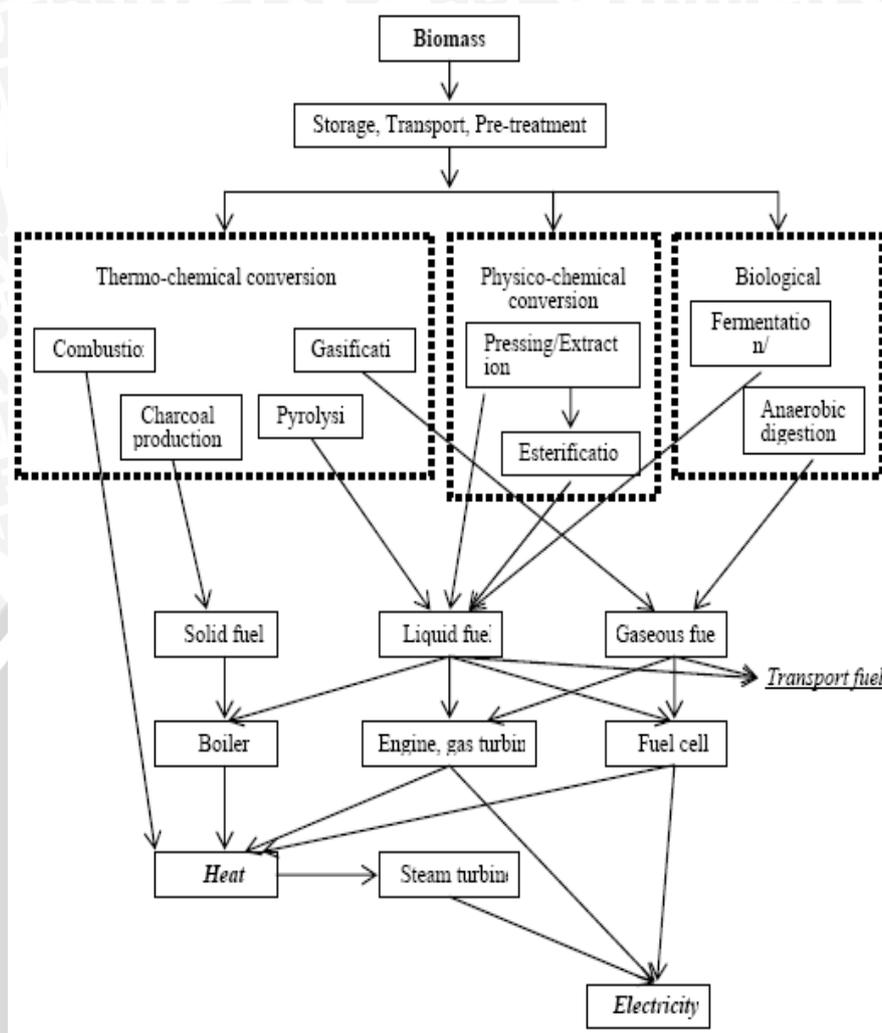
- Pertanian : Kulit kacang, tangkai jagung, jerami
- Perhutanan: pepohonan, limbah kayu, serbuk kayu
- Perkotaan : Limbah makanan, limbah kertas dan plastik
- Biologi : Kotoran hewan, spesies perairan, limbah biologis

Berbeda dengan bahan bakar fosil, biomassa tidak membutuhkan milyaran tahun untuk memproduksinya. Biomassa yang digunakan umumnya bernilai ekonomi rendah dan bukan merupakan bahan makanan sehingga tidak mengancam ketahanan pangan. Biomassa yang berasal dari tumbuhan dapat diproduksi melalui proses fotosintesis dan membutuhkan 0,1% radiasi matahari. Hasil dari fotosintesis berupa karbohidrat dan oksigen.



Pemanfaatan biomassa secara langsung sebagai bahan bakar akan kurang menguntungkan, sehingga dikembangkan teknologi untuk mengkonversi biomassa. Pemanfaatan biomassa dapat dilihat pada Gambar 2.1

Dalam teknologi konversi termokimia biomassa, proses pembakaran langsung merupakan proses yang paling mudah dibandingkan dengan lainnya. Namun teknologi pembakaran langsung biomassa seperti ini akan memiliki kekurangan. Diantara kekurangannya antara lain kadar air yang tinggi, mengeluarkan asap, banyak abu dan nilai kalor relatif rendah. Proses termokimia merupakan proses konversi biomassa menjadi bentuk padat (*solid*), cair (*liquid*), dan gas menggunakan energi panas dengan mengubah susunan kimia biomassa. Contoh dari termokimia adalah gasifikasi dan pirolisis. Gasifikasi dilakukan dengan temperatur yang sangat tinggi dan menggunakan udara lingkungan, sedangkan pirolisis dalam prosesnya diusahakan dalam kondisi minimum oksigen untuk menghindari terjadinya pembakaran.



Gambar 2.1 : Konversi Biomassa
Sumber : Heriansyah.,*et al* (2005)

Secara umum terdapat 3 bentuk produk bahan bakar yang dapat dihasilkan dari biomassa diantaranya:

- *Liquid* : Etanol, biodiesel, metanol, minyak nabati, dan *pyrolysis oil*
- *Gaseous*: Biogas (CH_4, CO_2), *producer gas* ($\text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2$), *Syngas* (CO, H_2), *subititude natural gas* (CH_4)
- *Solid* : *Charcoal, torrefied biomass*

2.3 Serbuk kayu Mahoni

Tanaman mahoni (*switenia macrophylla*) dapat ditemukan di pinggir-pinggir jalan sebagai pelindung, mempunyai tinggi 30-35 m. Kulit batang berwarna abu-abu dan akan berubah menjadi coklat dan akan mengelupas ketika sudah tua, daun bertandan dan menyirip, dapat tumbuh baik pada 1500 m di atas permukaan laut pada berbagai jenis tanah

dengan pH 6,5-7 . Tanaman ini memiliki pertumbuhan yang cepat dan pada umur 7 hingga 15 tahun mahoni sudah tumbuh besar dan bisa ditebang. Kayu mahoni biasanya digunakan untuk bahan bangunan,kayu lapis dan mebel (nursyamsi *et al*, 2013).

Taksonomi kayu mahoni adalah sebagai berikut :

Kingdom : Plantae
 Divisi : Magnoliopyta
 Kelas : Magnoliopsida
 Ordo : Sapindales
 Famili : Meliaceace
 Jenis : *Swietenia*
 Spesies : *Swietenia Machrophylla*

Secara umum kayu mahoni mempunyai tiga komponen utama yaitu selulosa,hemiselulosa dan lignin. Dengan ketiga komponen tersebut maka kayu mahoni dapat dimanfaatkan menjadi bahan bakar. Kayu mahoni termasuk jenis *hardwood* dengan komposisi selulosa 40-45%,hemiselulosa 24-40%,lignin 18-25%. Dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Serbuk kayu merupakan limbah yang dapat ditemui pada area penebangan kayu atau sisa dari industri pengolahan kayu. Diantaranya industri kayu lapis, kertas dan mebel. Jumlah ketersediaan serbuk kayu sangat besar,namun tidak semua serbuk kayu termanfaatkan secara maksimal, Serbuk kayu ini biasanya dimanfaatkan masyarakat untuk media tanam jamur, pupuk juga untuk bahan baku pembuatan pakan ternak.

Tabel 2.2 Kandungan berbagai macam material

Lignocellulosic materials	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
Hardwoods stems	40-55	24-40	18-25
Softwood stems	45-50	25-35	25-35
Nut shells	25-30	25-30	30-40
Corn cobs	45	35	15
Grasses	25-40	35-50	10-30
Paper	85-99	0	0-15
Wheat straw	30	50	15
Sorted refuse	60	20	20
Leaves	15-20	80-85	0
Cotton seed hairs	80-95	5-20	0
Newspaper	40-55	25-40	18-30
Waste papers from chemical pulps	60-70	10-20	5-10
Primary wastewater solids	8-15	NA	24-29
Swine waste	6.0	28	NA
Solid cattle manure	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
Coastal Bermuda grass	25	35.7	6.4
Switchgrass	45	31.4	12.0

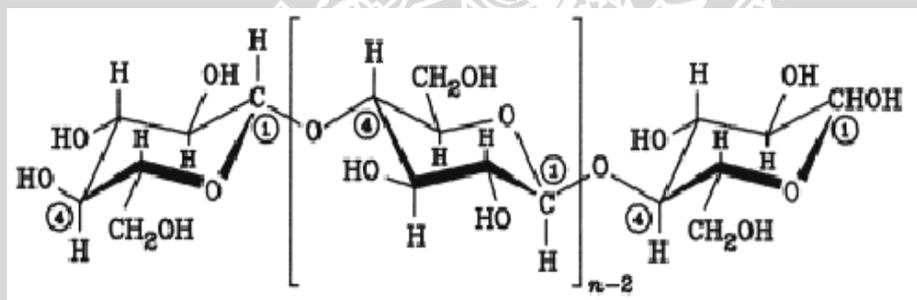
Sumber: Harmsen,et al (2010)

Serbuk kayu ini berpotensi untuk diubah ke dalam bentuk yang lebih berguna apabila diproses dengan benar misalnya menjadi bahan bakar terbarukan. salah satunya dengan cara pirolisis. Pada penelitian ini kayu yang digunakan dalam bentuk serbuk dengan tujuan supaya distribusi panas lebih merata sehingga komponennya mudah terdekomposisi.

2.4 Komponen struktur serbuk kayu

2.4.1 Selulosa

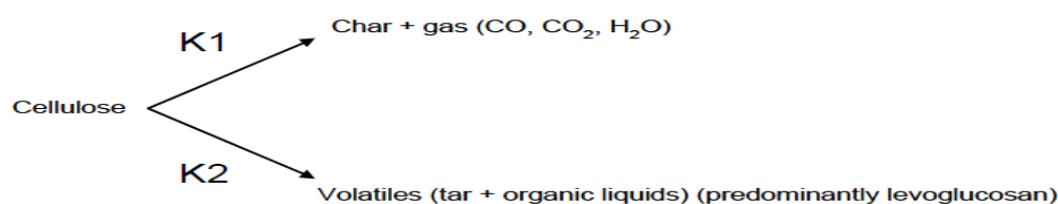
Selulosa adalah komponen organik yang paling dominan pada kayu yang merupakan komponen struktural dari dinding sel suatu tumbuhan. polisakarida pada selulosa tersusun atas satuan glukosa, dengan rumus $(C_6H_{10}O_5)_n$ yang tergolong rantai panjang polimer, dengan n adalah derajat polimerisasinya. Selulosa tersusun dari 5000-10000 unit glukosa. Struktur selulosa dapat berbentuk kristal maupun nonkristal. Dalam kayu keras (*hard wood*) terkandung selulosa sekitar 40-55% berat total kayu. Selulosa dapat terdegradasi pada suhu 240^0 - 350^0 C menjadi *anhydrocellulose* dan *levoglucosan*.



Gambar 2.2 Struktur Molekul Selulosa tunggal

Sumber : Harmsen, et al (2010)

Selulosa banyak ditemui pada berbagai biomassa. Pada pirolisis, selulosa merupakan sumber utama dari *combustible volatiles*, dan terdapat penelitian tentang kondisi selulosa yang akan terdekomposisi dengan melalui 2 jalur mekanisme yaitu K1 dan K2



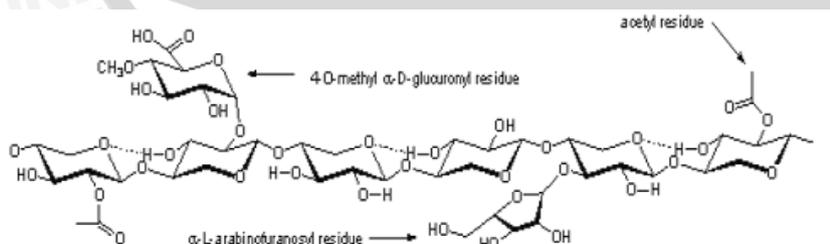
Jalur 1 akan terjadi pada suhu relatif rendah sementara Jalur 2 akan terjadi pada suhu relatif tinggi. Adanya dua jalur ini diindikasikan oleh studi tentang tingkat kehilangan berat selulosa (*mass loss*). Transisi ini telah ditemukan terjadi pada suhu sekitar 300°C. Di bawah suhu tersebut, reaksi kimia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

Jalur kedua terjadi pada suhu di atas 300 °C dan melibatkan dekomposisi selulosa menjadi tar yang mengandung *levoglucosan* sekitar 22-50%, yang menguap dan kemudian terurai seiring dengan meningkatnya suhu. 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, air, CO₂, CO. Dan senyawa karbon bernomer atom rendah C₁ - C₄. Hasil tar mulai menurun ketika suhu pirolisis dinaikkan di atas 600 °C. Dan produk gas akan semakin meningkat. Peningkatan produk gas ini 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. Pada temperatur tinggi tersebut terjadi degradasi yang kedua.

2.4.2 Hemiselulosa

Istilah hemiselulosa dapat mewakili jenis polisakarida seperti *arabino-xylans*, *gluco-mannans*, *galactans*, dan lain-lain. Hemiselulosa dapat ditemukan pada dinding sel tumbuhan dengan komposisi dan struktur yang berbeda tergantung jenis tumbuhannya. (Harmsen *et al*, 2010). Hemiselulosa memiliki berat molekul lebih rendah dari selulosa yang hanya terdiri dari 150 unit glukosa dan memiliki rantai yang lebih pendek dari selulosa. Dalam kayu keras (*hard wood*) terkandung hemiselulosa sekitar 24-40% berat total kayu.



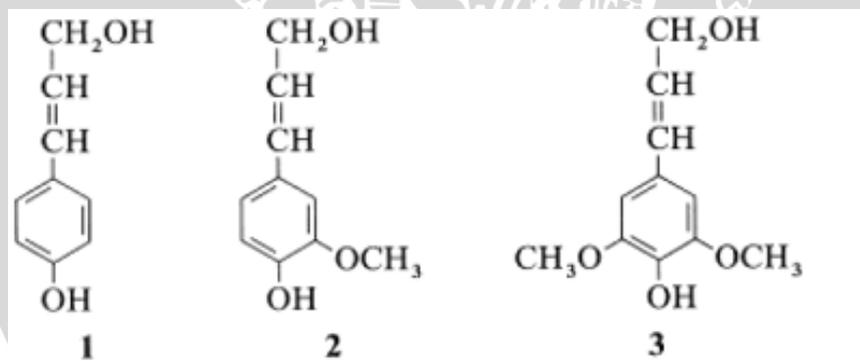
Gambar 2.3 Struktur Molekul hemiselulosa

Sumber : Harmsen, et al (2010)

Hemiselulosa merupakan komponen utama biomassa yang paling reaktif, karena dapat terdekomposisi pada temperatur 200-260 °C. Ketidakstabilan termal pada hemiselulosa mungkin disebabkan karena kurangnya *crystallines*. Dekomposisi hemiselulosa dalam pirolisis terjadi dalam dua tahap. 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.

2.4.3 Lignin

Lignin adalah senyawa polimer tinggi dan kompleks yang tidak mempunyai bentuk. Struktur dasarnya terdiri dari *phenil propana* (Muttasim *et al*,2009). Lignin merupakan jaringan polimer 3 dimensi, yang bersifat amorf dan berat molekul senyawa fenoliknya tinggi Secara spesifik lignin tersusun atas *p-coumaryl alcohol*, *coniferyl alcohol* and *sinapyl alcohol*.



Gambar 2.4 *p-coumaryl alcohol*, *coniferyl alcohol* and *sinapyl alcohol*

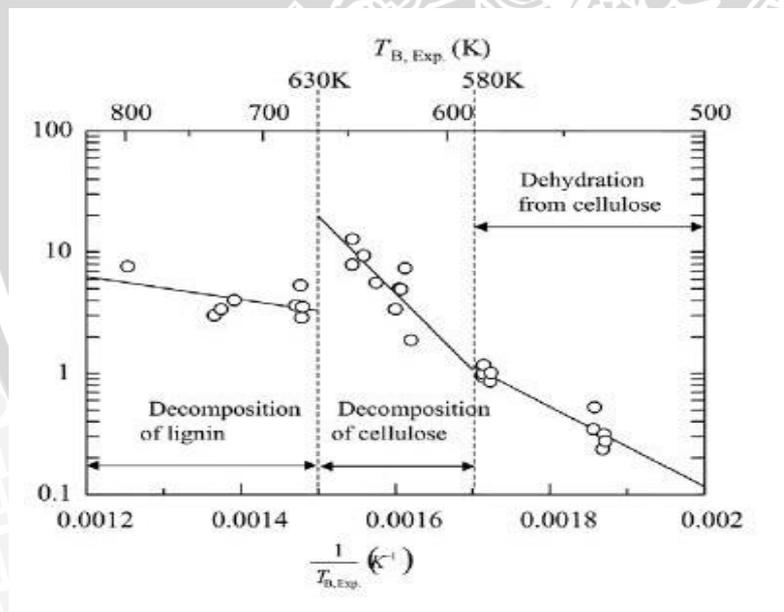
Sumber : Harmsen,et al (2010)

Lignin berfungsi mempererat antar serat kayu untuk melindungi selulosa dan memiliki sifat keras, Dalam proses pirolisis lignin lebih cenderung memproduksi char.. Dekomposisi lignin pada kayu dimulai saat temperatur mencapai 350°C dan terus berlangsung pada temperatur 450°C sampai 800°C. Lignin merupakan komponen biomassa yang kurang reaktif, meskipun beberapa perubahan fisik atau kimia (misalnya, depolimerisasi dan kehilangan beberapa metanol) dapat terjadi pada temperatur rendah. Dengan demikian lignin lebih sulit terdekomposisi dibanding selulosa dan hemiselulosa.

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

2.5 Pirolisis

Pirolisis secara umum merupakan dekomposisi termal dari suatu material dengan kondisi minimum oksigen dan menghasilkan energi hidrokarbon. Selama pirolisis molekul hidrokarbon yang berukuran besar akan terpecah menjadi kecil dan rantai karbon yang panjang akan terputus menjadi pendek (Basu,65). Bahan yang biasa dipirolisis diantaranya batu bara, limbah manusia dan hewan, sisa makanan, kertas, plastik, dan biomassa. Produk yang dihasilkan dari proses pirolisis berupa *char* (karbon padat), *tar* (minyak), dan gas pirolisis yang meliputi metana, hidrogen, karbon monoksida dan karbon dioksida.



Gambar 2.5 Dekomposisi Komponen Pirolisis

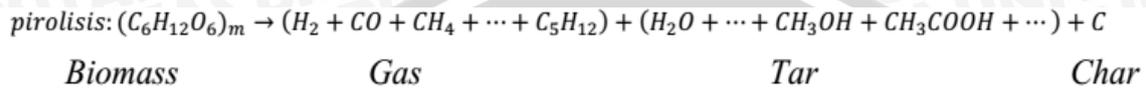
Sumber: (Wijayanti *et al*, 2013)

Komposisi dari biomassa sangat mempengaruhi produk yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan tinggi temperatur yang digunakan untuk mendekomposisikan setiap komponen berbeda-beda. Pemecahan komponen biomassa dapat dilihat pada Gambar 2.3

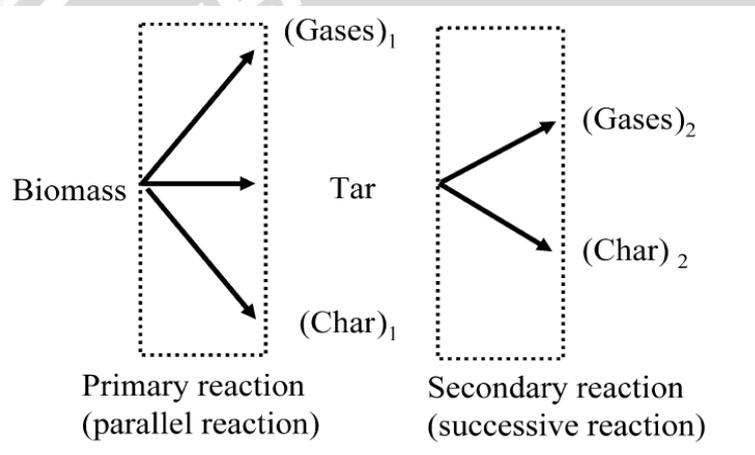
- Hemiselulosa : 227°C - 307°C

- Selulosa : 307°C - 357°C
- Lignin : 357°C - 800°C

Dengan proses pirolisis maka biomassa akan mengalami pemutusan ikatan membentuk molekul-molekul dengan ukuran dan struktur yang lebih kecil atau sederhana. Secara umum proses pirolisis akan menghasilkan produk berupa *char*, *tar* dan gas. Berikut reaksi pirolisis (Miura, 2002).



Mekanisme reaksi kimia pada pirolisis (Broido, 1976)

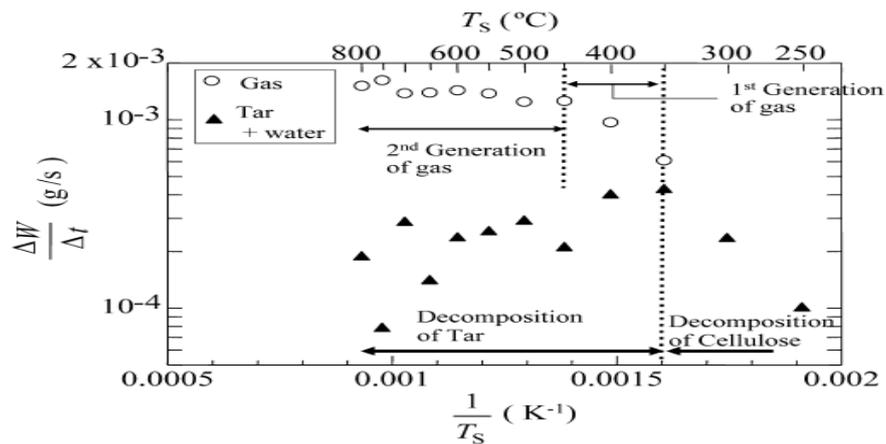


Gambar 2.6 Mekanisme Reaksi Kimia pada Pirolisis (Broido, 1976)

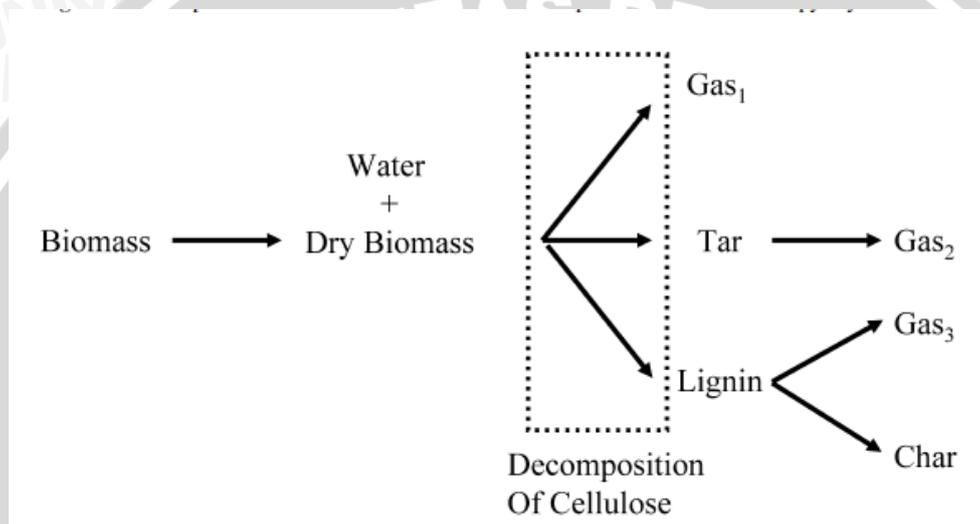
Pada reaksi primer, biomassa akan terdekomposisi menjadi gas₁, tar₁ dan char₁. Pada reaksi tambahan ada sebagian tar yang akan terdekomposisi menjadi gas₁ dan char₂.

Pada Gambar 2.7 menunjukkan bahwa pada temperatur 250°C-350°C terjadi reaksi primer atau dekomposisi dari selulosa sehingga produk yang dihasilkan hanya berupa gas dan *char*. Pada temperatur 350°C-450°C produk yang dihasilkan berupa gas₁, tar₁ dan char₁ dan pada temperatur 450°C-800°C terjadi reaksi tambahan yaitu sebagian dari tar₁ menjadi gas₂. Sehingga semakin tinggi temperatur maka produk gas yang dihasilkan akan semakin banyak.

Berikut ini merupakan gambar yang menunjukkan mekanisme dekomposisi biomassa.



Gambar 2.7 Mekanisme Dekomposisi Pirolisis (Tanoure *et al*, 2007)



Gambar 2.8 Reaksi Kimia pada Pirolisis (Tanoue *et al*, 2007).

Presentase padatan, cair, dan gas yang dihasilkan dari proses pirolisis dipengaruhi oleh temperatur dan laju pemanasan yang digunakan. Berdasarkan temperatur, laju pemanasan dan waktu tinggal, pirolisis dibedakan menjadi tiga yaitu *slow/conventional pyrolysis*, *fast pyrolysis* dan *flash pyrolysis* (Jahirul et al, 2012).

Tabel 2.3 Pembagian pirolisis

Pyrolysis Process	Solid Residence Time (s)	Heating Rate (K/s)	Particle Size (mm)	Temp. (K)	Product Yield (%)		
					Oil	Char	Gas
Slow	450–550	0.1–1	5–50	550–950	30	35	35
Fast	0.5–10	10–200	<1	850–1250	50	20	30
Flash	<0.5	>1000	<0.2	1050–1300	75	12	13

Sumber : Jahirul (2012)

2.6 Produk hasil pirolisis

Secara umum pirolisis akan menghasilkan 3 produk yang memiliki nilai kalor, yaitu produk padat (*Char*), cair (*tar*), dan *syntetis gas* (*syngas*).

2.6.1 *Char*

Char merupakan senyawa organik padat yang kaya akan karbon berwarna gelap hitam dan merupakan residu karbon dari dekomposisi sebagian atau seluruhnya dari suatu komponen biomassa (Tao kan *et al*,2015). Nama lain dari *char* adalah *bio-char*, *solid residue of pyrolysis*. *Char* terbentuk dari depolimerisasi dari selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selain dapat digunakan sebagai bahan bakar briket, manfaat lain dari *char* yaitu sebagai bahan untuk menyimpan energi pada kapasitor.

Kualitas *char* dapat dilihat dari massa, volume, dan nilai kalornya. Metode pirolisis akan membuat serbuk kayu yang memakan banyak tempat pembuangan dan memiliki nilai kalor yang rendah akan menjadi sebuah bahan bakar padat yang memiliki nilai kalor tinggi. Dengan mengurangi massa dan volumenya, sehingga tidak memakan banyak tempat pembuangan.



Gambar 2.9 *Char* Hasil Pirolisis

Semakin tinggi temperatur pirolisis maka *char* yang terbentuk akan semakin sedikit. Hal ini dikarenakan komponen dari biomassa semakin banyak yang terdekomposisi. Proses pembentukan *char* dapat dibagi menjadi 3 yaitu pada 300K-580K yaitu pengeringan selulosa dan dekomposisi hemiselulosa, 580K-630K yaitu dekomposisi selulosa dan 630K-1073K dekomposisi lignin.

Tabel 2.4 Kandungan Char kayu dibandingkan dengan Bahan Bakar Padat Lainnya

Fuel	C % maf	H % maf	O % maf	N % maf	S % maf	Ash % mf	Heating value KJ/g
Birch wood	48.8	6.0	44.2	0.5	0.01	0.5	20.0
Poplar wood	49.8	5.9	44.4	0.6	0.04	1.9	18.3
Aspen wood	48.8	6.0	44.7	0.5	0.01	0.5	20.0
Pine wood	49.3	6.0	44.2	0.5	0.01	0.5	20.1
Bark	47.2	5.6	46.9	0.3	0.07	3.9	20.9
Wheat straw (Den)	49.6	6.2	43.6	0.6	n.a.	4.7	18.6
Miscanthus (Ger)	49.7	6.1	43.9	0.3	n.a.	2.3	18.4
Miscanthus (It)	49.5	6.2	43.7	0.6	n.a.	3.3	18.5
Sugar cane (It)	49.5	6.2	43.8	0.5	n.a.	3.7	18.5
Reed canary grass	49.4	6.3	42.7	1.6	n.a.	8.8	18.8
Hasselfors peat	53.1	5.5	38.1	1.3	0.20	5.6	20.5
Coal Daw Mill	80.4	5.0	6.7	1.3	0.53	7.0	30.4

Sumber: Vigorux (2001)

Untuk menganalisa kualitas Char, dapat digunakan beberapa pendekatan, yaitu dengan analisa *ultimate* dan analisa *proximate*. Analisa *ultimate* digunakan untuk menganalisa seluruh komponen kimia dari char yang terdiri dari unsur karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), dan sulfur (S). Sedangkan analisa *proximate* digunakan untuk 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-parameter yang dianalisa adalah :

a. Kadar Air (*Moisture*)

Kadar air adalah persentase kandungan air suatu material yang dapat dinyatakan berdasarkan berat basah (*wet basis*) atau berdasarkan berat kering (*dry basis*). Kadar air perlu diteliti karena kadar air dapat menurunkan kandungan panas per kg bahan bakar padat. Kandungannya berkisar antara 0,5-10%. Penentuan kadar air ini dapat dilakukan dengan menempatkan sampel bahan baku bahan bakar padat yang telah dihaluskan dengan ukuran 200 mikron dalam krus terbuka. Kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 108-110 °C selama 1jam dan

ditutup. Sampel kemudian didinginkan sampai mencapai suhu kamar dan ditimbang lagi. Kehilangan berat dikalikan 100%. Hasilnya merupakan kadar airnya (M).

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

Kandungan *Volatile matter* (VM) dapat mempengaruhi kesempurnaan pembakaran dan intensitas api. *Volatile matter* dalam bahan bakar padat diantaranya gas hidrokarbon (C_xH_y), karbon monoksida (CO), dan gas-gas yang tidak mudah terbakar seperti karbon dioksida (CO_2) 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 adalah bahan yang tidak dapat terbakar. Abu akan terbawa bersama gas pembakaran melalui ruang bakar dan daerah konversi dalam bentuk abu terbang (*fly ash*) yang jumlahnya mencapai 80% dan abu dasar sebanyak 20%. Penentuan kadar abu dilakukan setelah dilakukan uji *volatile matter*. Setelah itu bahan bakar padat dipanaskan dengan pembakaran Bensin 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 adalah 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 pengurangan angka 100 dengan jumlah kadar air (M), kadar abu (A), dan jumlah zat terbang (VM).

2. Analisa *Ultimate*

Analisa *Ultimate* dapat digunakan untuk 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.

2.6.2 Tar

Tar merupakan salah satu produk pirolisis yang berbentuk cairan hitam. Nama lain dari tar antara lain *Bio oil*, *pyrolysis oil*, *bio crude*, *wood oil*, *wood distillate* (Tao kan *et al*,2015).

Di dalam *tar* masih terdapat kandungan air. Posisi minyak di dalam tar mengendap di bawah sedangkan air berada di atas dengan kata lain minyak dan air ini tidak bercampur. Massa jenis minyak tar adalah 0,24 Kg/L. Massa jenis dari minyak tar ini yang lebih kecil dari air ini yang menyebabkan minyak lebih berat dan berada di bawah air. Air yang ada dalam tar dapat dipisahkan dengan proses destilasi.

Kualitas dari *tar* ini dapat dilihat dari berat minyak yang dihasilkan dan nilai kalor yang dimiliki oleh tar. Semakin berat massa tar maka semakin baik kualitas dari tar. Selain itu semakin tinggi nilai kalor yang dimiliki tar maka semakin baik pula kualitas dari ini. Air di dalam tar ini merupakan akibat dari uap air yang ikut terkondensasi sehingga ikut terjebak dengan tar. Tar memiliki fungsi untuk pembakaran, bahan bakar mesin diesel dan *Combustion Turbines*.

2.6.3 Syngas

Syngas merupakan produk pirolisis yang mengandung CO_2 , CO , H_2 dan hidrokarbon dengan nomor carbon rendah seperti CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 dan juga gas lain yang berjumlah sedikit seperti C_3H_8 , NH_3 , NO_x , SO_x (Tao kan *et al*,2015).

Syngas dari proses pirolisis dengan bahan baku biomassa bisa menjadi salah satu sumber energi alternatif untuk berbagai kebutuhan seperti bahan bakar mesin kendaraan ataupun sebagai bahan bakar pada proses produksi di industri. Gas merupakan energi yang fleksibel, banyak aplikasi untuk memanfaatkan bahan bakar gas, di masyarakat umum gas sangat biasa dimanfaatkan untuk berbagai keperluan rumah tangga yaitu memasak. Selain itu untuk bahan bakar pembangkit listrik untuk keperluan nasional.

2.7 Kinetic Rate of Pyrolysis

Kinetic rate (laju reaksi) merupakan banyaknya molekul yang bereaksi per satuan waktu. Pirolisis akan menghasilkan dekomposisi yang kompleks sehingga diperlukan

kinetic rate untuk memprediksi pengurangan massa yang terjadi. Dalam proses pirolisis, *kinetic rate* penting diteliti untuk mengetahui proses yang terjadi pada piroliser. Selama proses pirolisis berlangsung terjadi perubahan reaktan menjadi produk dengan selang waktu..

Salah satu faktor yang mempengaruhi besar *kinetic rate* adalah temperatur, Semakain besar temperatur maka akan sering terjadi tumbukan antar molekul dan energi kinetik akan meningkat. Reaksi akan terjadi jika energi kinetik melampaui energi aktivasi. Semakin besar tempetatur akan meningkatkan *kinetic rate* sehingga kandungan biomassa yang terdekomposisi semakin banyak.



Kecepatan pirolisis tergantung pada massa biomassa yang belum terpirolisis. Menurut (Basu,81) kecepatan dekomposisi dari biomassa dinyatakan dengan persamaan

$$\frac{dm}{dt} = -k(m_b - m_c) \quad (1)$$

Dengan:

$\frac{dm}{dt}$ = Fraksi perubahan massa per satuan waktu (gr/menit)

K= *Rate Constant* (menit⁻¹)

m_b = massa awal (gr)

m_c –massa akhir (gr)

Fraksi massa dari biomassa dinyatakan dengan persamaan

$$X = \frac{m - m_{\sim}}{m_0 - m_{\sim}} \quad (2)$$

Dengan:

X = Fraksi massa

m = massa pada waktu tertentu (gr)

m_0 = massa awal (gr)

m_{\sim} = massa akhir (gr)

Dengan mensubtitusi persamaan (1) ke persamaan (2) menjadi

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - x) \quad (3)$$

Dengan:

$\frac{dX}{dt}$ = Fraksi perubahan massa per satuan waktu (gr menit⁻¹)

K= *Rate Constant* (menit⁻¹)

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{1-x} = \int_{t=0}^{t=t} k dt \quad (4)$$

Dan akan menghasilkan persamaan (5)

$$-\ln(1-x) = kt \quad (5)$$

$$\frac{dm}{dt} = -k f(x) \quad (6)$$

$$\frac{m_2 - m_1}{t_2 - t_1} = -k \frac{m - m_{\infty}}{m_0 - m_{\infty}} \quad (7)$$

Selanjutnya, karena yang mempengaruhi *kinetic rate* pada penelitian ini adalah temperatur maka menggunakan persamaan arhenius yang similiar

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

Dengan

A= faktor *pre-exponential* (menit⁻¹)

R= konstanta gas (8314 k⁻¹mol⁻¹)

T= Temperatur (°C)

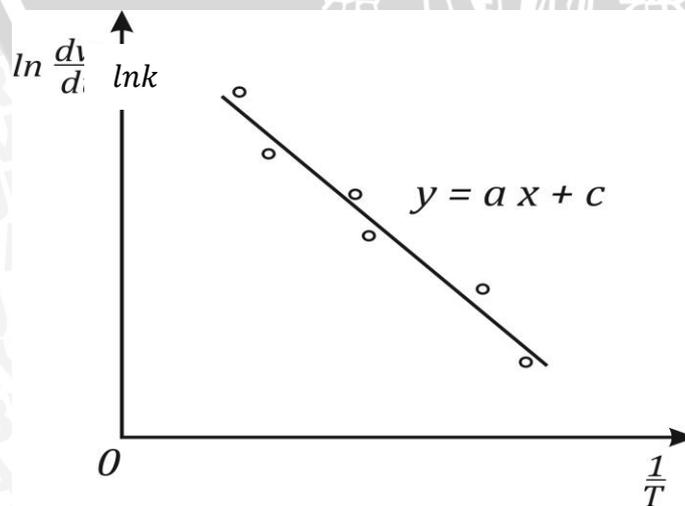
E_a= Energi aktivasi (kJ/mol)

Persamaan (8) dirubah dari bentuk logaritma menjadi persamaan garis lurus.

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (9)$$

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Y = & a & x + c \end{array}$$

Sehingga didapatkan garis linier seperti pada gambar 2.6. Dengan substitusi dari dua titik dari garis lurus tersebut.



Gambar 2.10 Grafik hubungan $\ln k$ terhadap $1/T$

Dari persamaan di atas akan didapatkan model matematika *kinetic rate char*, yang kemudian akan divalidasi dengan data eksperimen. Validasi ini digunakan untuk mengetahui kebenaran nilai K , sehingga dapat dijadikan acuan untuk pengoptimalan parameter-parameter dalam pirolisis.

2.8 Hipotesa

Semakin tinggi temperatur pirolisis, maka nilai k (*rate constan*) akan semakin tinggi dan akan meningkatkan laju reaksi (*kinetic rate*) dari *char*, sehingga besar reduksi massa dan volume *char* semakin tinggi. Hal ini dikarenakan semakin tinggi temperatur maka akan semakin banyak molekul yang bertumbukan dan akan meningkatkan energi kinetik. Selanjutnya didapatkan model matematika *kinetc rate* yang akan divalidasi dengan data eksperimen.

