

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Lailunnazar et al (2012), melakukan sebuah penelitian tentang pengaruh temperatur pirolisis terhadap kualitas *tar* hasil pirolisis serbuk kayu mahoni dengan variasi temperatur 250°C, 350°C, 450°C dan 500°C selama 3 jam, dan dari penelitian tersebut disimpulkan dengan meningkatnya temperatur pirolisis maka massa *tar* yang terbentuk akan meningkat pada semua titik, dan peningkatan tertinggi terjadi di titik 500°.

Himawanto dan Raharjo (2013), melakukan sebuah penelitian tentang karakteristik proses pirolisis tiga jenis limbah pertanian dengan menggunakan *pyroliser type bed*, dan dari penelitian tersebut disimpulkan bahwa dari proses pirolisis sekam padi merupakan proses pirolisis yang optimum dipandang dari kecepatan proses pirolisis. Sementara itu, dari ketiga sampel penelitian, pada kondisi pirolisi yang diteliti, sekam padi menghasilkan char yang paling banyak, sedangkan gergajian sengon menghasilkan tar terbanyak.

2.2 Bahan Bakar

Bahan bakar adalah semua bahan yang dapat dibakar untuk melepaskan energi panas. Kandungan utama bahan terdiri dari hidrogen (H) dan karbon (C), oleh karena itu disebut bahan bakar hidrokarbon dan dilambangkan dengan rumus umum C_xH_y (Cengel, Y. A. dan Boles, M. A, 1989). Berdasarkan bentuknya, bahan bakar dapat dibedakan menjadi bahan bakar padat, bahan bakar cair dan bahan bakar gas. Sedangkan secara umum bahan bakar dapat dibagi menjadi bahan bakar primer dan bahan bakar sekunder. Bahan bakar primer adalah bahan bakar yang dapat langsung digunakan, dimana bahan bakar primer seperti kayu bakar dan gas alam. Sedangkan bahan bakar sekunder adalah bahan bakar yang ketika digunakan perlu pengolahan terlebih dahulu, dimana bahan bakar sekunder seperti biogas dan refinery gas.

Tabel 2.1 Klasifikasi Bahan Bakar

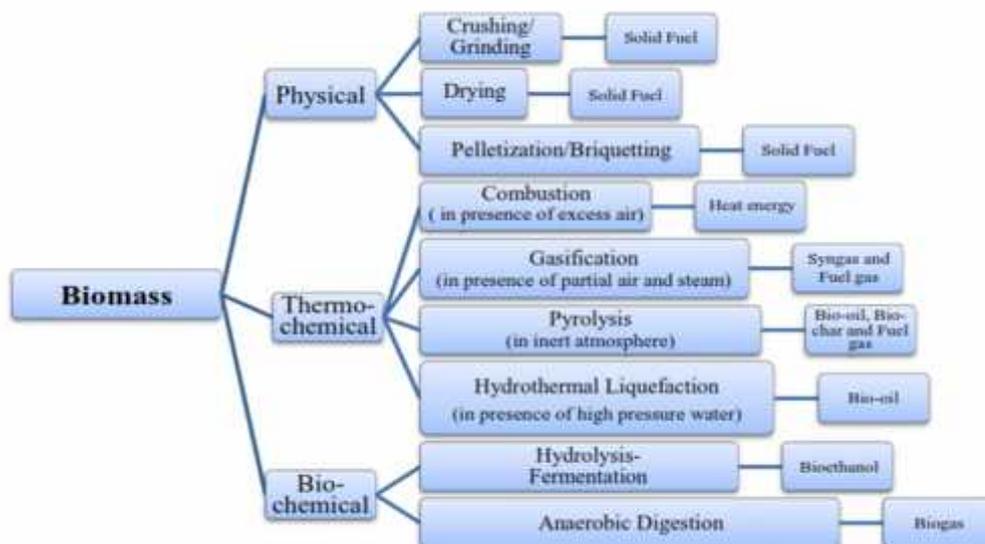
Form of fuel	Primary (natural)	Secondary (synthetic)
Solid	Coal, Oil shale, Biomass	Charcoal, Coke, MSW
Liquid	Oil	Liquid biofuel
Gas	Natural gas	Biogas, Refinery gas

Sumber : Pipatmanomai, 2006

2.3 Biomassa

Biomassa adalah bahan organik yang berasal dari sesuatu bahan yang mendapat energi dari cahaya matahari baik langsung maupun tidak langsung melalui proses fotosintesis (JIE, 2002). Adapun cara pemanfaatan biomassa yaitu secara langsung maupun dengan mengkonversinya ke dalam bentuk lain yang berupa bahan bakar. Penggunaan secara langsung adalah dengan cara langsung membakar biomassa tersebut untuk diubah menjadi energi panas. Namun, penggunaan biomassa secara langsung sebagai bahan bakar kurang efisien (Lestari & Soedjono, 2003). Beberapa contoh dari biomassa antara lain adalah limbah perhutanan, kotoran binatang dan limbah pertanian. Biomassa merupakan salah satu sumber energi alternatif yang memiliki keunggulan yaitu dapat diperbaharui (*renewable*) sehingga ketersediaan biomassa untuk menyediakan sumber energi dapat secara kontinyu. Biomassa sebagai bahan bakar alternatif menyediakan energi sebesar 3.10^{12} Joule per tahun dan yang dimanfaatkan hanya dibawah 2% sebagai bahan bakar (Gani, 2012).

Pemanfaatan biomassa dengan mengkonversinya ke dalam bentuk lain dapat dilakukan secara *physical*, *thermo-chemical* dan *bio-chemical*. Dari ketiga cara tersebut dihasilkan bahan bakar dalam bentuk lain yakni seperti bahan bakar padat, bahan bakar cair dan bahan bakar gas. Pirolisis merupakan salah satu dari pengkonversian biomassa secara *thermo-chemical*. Macam-macam pengkonversian biomassa dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



Gambar 2.1 Konversi Biomassa
 Sumber : Sharma et al, 2014

Dalam proses *thermo-chemical* terdapat tiga metode mengubah biomassa menjadi energi terbarukan yakni dengan metode gasifikasi, pirolisis dan pembakaran. Komparasi dari ketiga metode tersebut yakni sebagai berikut :

Tabel 2.2 Komparasi Metode *thermo-chemical*

Gasifikasi	Pirolisis	Pembakaran
Memberikan panas kepada biomassa yang mengakibatkan terjadi reaksi kimia pada biomassa tersebut sehingga menghasilkan produk bahan bakar	Memberikan panas kepada biomassa yang mengakibatkan terjadi reaksi kimia pada biomassa tersebut sehingga menghasilkan produk bahan bakar	Memberikan panas kepada biomassa yang mengakibatkan terjadi reaksi kimia pada biomassa tersebut sehingga menghasilkan produk bahan bakar
Dalam proses pemanasan biomassa terjadi pembakaran	Dalam proses pemanasan biomassa tidak terjadi proses pembakaran	Dalam proses pemanasan biomassa terjadi pembakaran
Mengubah biomassa menjadi energy terbarukan dengan energy panas	Mengubah biomassa menjadi energy terbarukan dengan energy panas	Mengubah biomassa menjadi energy terbarukan dengan energy panas

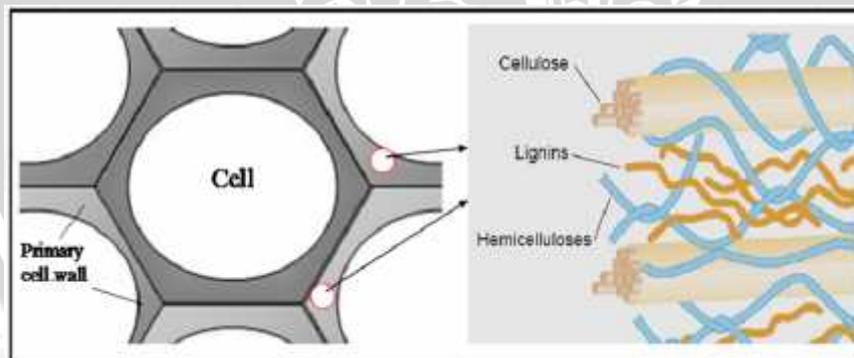


Terdapat oksigen di dalam tungku tempat biomassa diletakkan	Tidak terdapat oksigen di dalam tungku tempat biomassa diletakkan melainkan gas nitrogen	Terdapat oksigen di dalam tungku tempat biomassa diletakkan
Produk hasil syngas dan fuel gas	Produk hasil bio oil, char dan fuel gas	Produk hasil bio oil

Kelebihan pirolisis adalah dalam proses pemanasan tidak terjadi pembakaran sehingga tidak menghasilkan emisi gas ataupun polutan ke lingkungan dan didapatkannya tiga bentuk produk hasil yakni, bio oil, char dan fuel gas sedangkan proses lain tidak bisa mendapatkan produk berikut. Kelemahan proses pirolisis adalah input energi yang digunakan dalam proses pirolisis sangatlah besar dan proses pirolisis belum bias dilakukan dalam cakupan yang sangat besar.

2.4 Komponen Utama Biomassa

Dalam biomassa terdapat beberapa komponen utama penyusunnya, dimana prosentase komponen-komponen tersebut saling berkaitan satu sama lain. Adapun komponen-komponen utama penyusun biomassa meliputi, selulosa, hemiselulosa dan lignin.

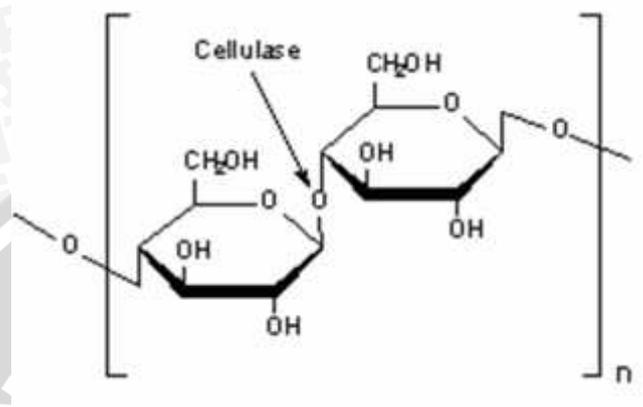


Gambar 2.2 Komponen Utama Biomassa
Sumber : Shen et al, 2013

2.4.1 Selulosa

Selulosa adalah polisakarida yang terdiri dari rantai linier dari beberapa ratus hingga lebih dari sepuluh ribu ikatan (1-4) unit D-glukosa. Selulosa adalah karbohidrat utama yang disintesis oleh tanaman dan menempati 42-47% komponen penyusun struktur kayu. Rumus molekul dari selulosa adalah $(C_6H_{12}O_6)_n$. Dimana n menunjukkan derajat

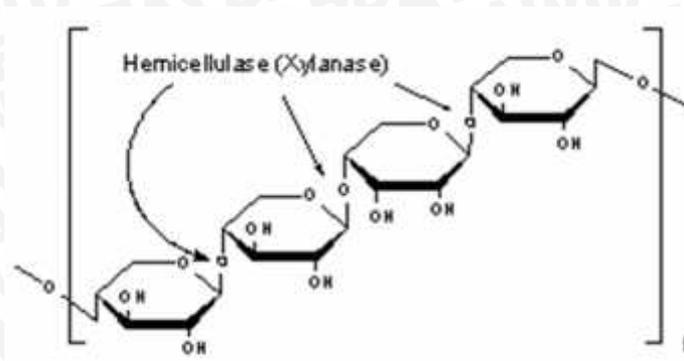
polimerisasi dari selulosa tersebut. Karena sifat-sifat kimia dan fisiknya maupun struktur molekulnya maka ia dapat memenuhi fungsinya sebagai komponen struktur utama dinding sel tumbuhan. (Fengel. D., G. Wegener, 1995). Jumlah selulosa di alam sangat berlimpah sebagai sisa tanaman atau dalam bentuk sisa pertanian seperti jerami padi, kulit jagung, gandum, kulit tebu dan lain-lain tumbuhan.



Gambar 2.3 Struktur Kimia Selulosa
Sumber : Fengel et al, 1995

2.4.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah polisakarida pada dinding sel tanaman yang larut dalam alkali dan menyatu dengan selulosa. Hemiselulosa terdiri atas unit D-glukosa, D-galaktosa, D-manosa, D-xylosa dan D-arabinosa yang terbentuk bersamaan dalam kombinasi dan ikatan glikosilik yang bermacam-macam. Hemiselulosa memiliki dua jenis jumlah monosakarida yakni, monosakarida carbon-5 dan monosakarida carbon-6. Tetapi, pada umumnya hemiselulosa memiliki monosakarida carbon-5 sehingga rumus molekulnya rata-rata $(C_5H_8O_4)_n$. Hemiselulosa lebih mudah terurai dibandingkan dengan selulosa, hal ini dikarenakan derajat polimerisasi (n) dari hemiselulosa berkisar 50 sampai 200 dimana nilainya lebih kecil dibandingkan dengan selulosa. Hemiselulosa yang terhidrolisis akan menghasilkan heksosa, pentosa dan asamuronat. Hemiselulosa mayoritas adalah xilan, yang terdiri dari xilosa yang berikatan 1,4. Hemiselulosa yang lain adalah glukomanan, tetapi semua hemiselulosa beragam jumlahnya bergantung pada jenis pohon dan juga bagian tumbuhan itu sendiri (JIE, 2002).

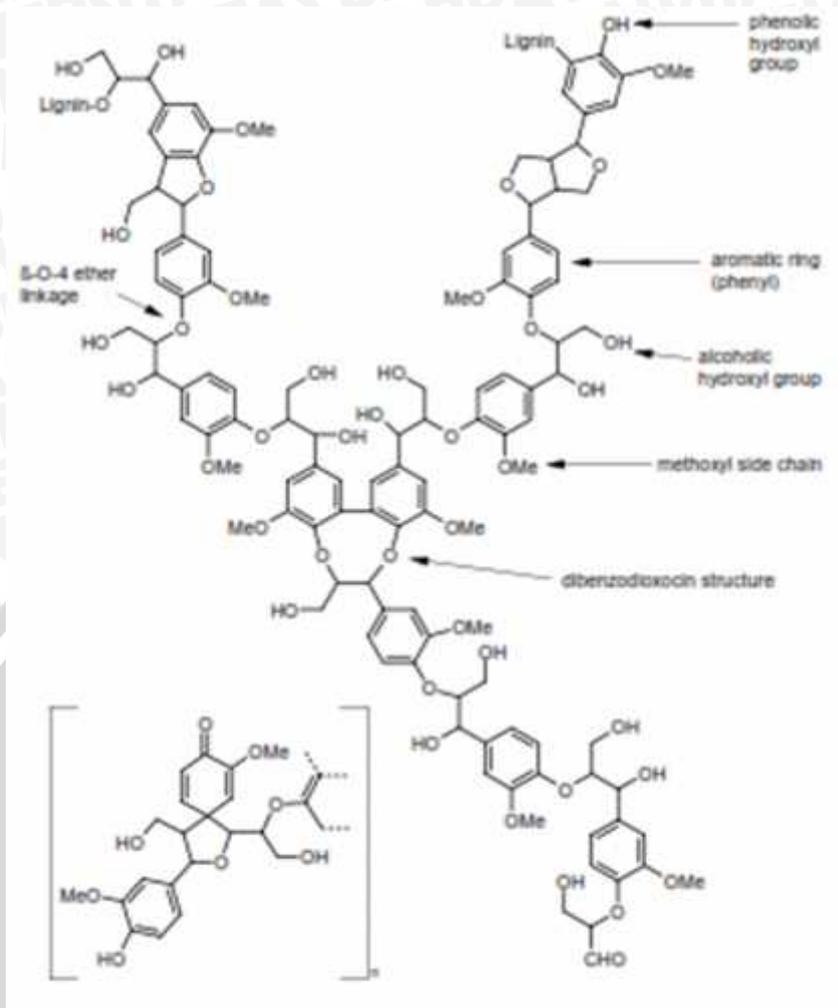


Gambar 2.4 Struktur Kimia Hemicelulosa
Sumber : Fengel et al, 1995

2.4.3 Lignin

Lignin adalah komponen makromolekuler dinding sel ketiga selain selulosa dan hemicelulosa. Lignin adalah gabungan dari beberapa senyawa yang hubungannya erat satu sama lain, yang didalamnya mengandung karbon, hidrogen dan oksigen. Namun proporsi karbon lignin lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa karbohidrat. Lignin adalah suatu polimer yang kompleks dengan berat molekul tinggi, tersusun atas unit-unit fenilpropan. Meskipun tersusun atas karbon, hidrogen dan oksigen, lignin bukanlah suatu karbohidrat dan bahkan tidak ada hubungannya dengan golongan senyawa tersebut. Sebaliknya, lignin pada dasarnya adalah suatu fenol. Lignin sangat sukar dipisahkan dan mempunyai bentuk yang bermacam-macam karenanya susunan lignin yang pasti didalam kayu tetap tidak menentu.

Persentase rata-rata kandungan lignin dalam *softwood* adalah antara 25-35% dan dalam *hardwood* antara 17-26%. Lignin yang terkandung di dalam *softwood* dan *hardwood* berbeda dalam strukturalnya. (Hohnholz. J.H, 1988)



Gambar 2.5 Struktur Kimia Lignin
 Sumber : Lankinen, 2004

2.5 Kayu Mahoni

Mahoni yang mempunyai nama latin *Swietenia mahagoni* tergolong pohon besar dengan tinggi pohon bisa mencapai angka 35–40m dan diameter bisa sampai 125 cm. Mahoni dapat ditemukan tumbuh secara liar di hutan dan tempat-tempat lain yang berada dekat dengan pantai atau juga dapat ditanam di pinggir jalan. Unsur yang terkandung dalam kayu mahoni antara lain :

Tabel 2.3 Kandungan Unsur Kayu Mahoni

No.	Nama Unsur	Persentase
1.	Selulosa	42,86%
2.	Hemiselulosa	14,37%
3.	Lignin	23,75%
4.	Lain-lain	10,36%

Sumber : Barubara, R. 2009

Kayu mahoni merupakan salah satu biomassa yang memiliki limbah jika memasuki proses industri kayu. Dikarenakan di dalam industri pengeolahan kayu di Indonesia, mahoni merupakan salah satu jenis kayu yang banyak dipakai. Dan pada industri pengolahan kayu tersebut banyak limbah kayu yang terbentuk dari proses penggergajian kayu berupa serbuk gergaji. Pada produksi pengolahan kayu di Indonesia bisa mencapai 2,6 juta m³ tiap tahun. Dan jika diasumsikan bahwa limbah kayu yang terbentuk adalah 24-54% maka kemungkinan dihasilkan limbah gergajian kayu mencapai nilai 1,4 juta m³ tiap tahunnya (Jamilatun, et al. 2010). Untuk industri pengolahan kayu yang besar limbah gergajian kayu sebagian sudah dimanfaatkan menjadi briket, namun untuk industri pengolahan kayu skala rumahan perubahan limbah kayu menjadi briket masih belum terjadi.

2.6 Kayu Jati

Jati merupakan kayu yang termasuk dalam species *Tectona grandis* dan terkenal sebagai kayu yang bernilai komersil dan bermutu tinggi, Kayu jati tergolong dalam famili *Verbenaceae*. Pohon jati sangat cocok tumbuh pada daerah dengan musim kemarau (kering) yang relatif panjang yakni berkisar antara 3-6 bulan pertahun. Besar curah hujan yang di perlukan oleh kayu jati untuk tumbuh rata-rata 1250-1300 mm/tahun dengan temperatur lingkungan rata-rata 22-26°C (Puspita, 2009). Oleh karena itu pohon jati cocok tumbuh di Indonesia yang memiliki iklim tropis dan musim kering yang panjang. Unsur yang terkandung didalam kayu jati antara lain :

Tabel 2.4 Kandungan Unsur Kayu Jati

No.	Nama Unsur	Persentase
1.	Selulosa	47,5%
2.	Hemiselulosa	14,5%
3.	Lignin	30%
4.	Abu	1,4%
5.	Silika	0,4-1,5%
6.	Lain-lain	5,1%

Sumber : Puspita, 2009

Adapun kegunaan kayu jati yang sering digunakan, antara lain, sebagai bahan bangunan pada rumah, sebagai bahan baku pada pertukangan, sebagai bahan mebel dan sebagainya bahan konstruksi berat dan ringan meliputi, balok dan gelagar rumah, papan kapal, pintu dan jendela.

Kayu jati merupakan salah satu biomassa yang memiliki limbah jika memasuki proses industri kayu selain kayu mahoni. Dikarenakan di dalam industri pengeolahan kayu, kayu jati merupakan salah satu jenis kayu selain kayu mahoni yang banyak dipakai. Berdasarkan laporan perum perhutani (2012), produksi pengolahan kayu jati di indonesia dari tahun 2006 sampai 2012 rata-rata adalah 462.019,2 m³/tahun. Dan jika diasumsikan bahwa limbah kayu jati yang terbentuk adalah 26-50% maka kemungkinan dihasilkan limbah gergajian kayu mencapai nilai 251,110 m³ tiap tahunnya (Fitrotin et al, 2007). Untuk industri pengolahan kayu yang besar limbah gergajian kayu sebagian sudah dimanfaatkan menjadi briket, namun untuk industri pengolahan kayu skala rumahan pengubahan limbah kayu menjadi briket masih belum terlaksana.

2.7 Jerami Padi

Jerami padi merupakan biomassa hasil samping dari usaha pertanian yang berupa tangkai dan batang tanaman *oryza sativa* L. yang telah kering dan setelah biji-bijiannya dipisahkan. Massa dari jerami itu sendiri kurang lebih sama dengan massa biji padi yang dipanen. Karena jerami merupakan salah satu biomassa maka padi memiliki tiga unsur utama biomassa yaitu selulosa hemiselulosa dan lignin. Pada tabel 2.4 Merupakan kandungan unsur dari jerami padi.

Tabel 2.5 Kandungan Unsur Jerami

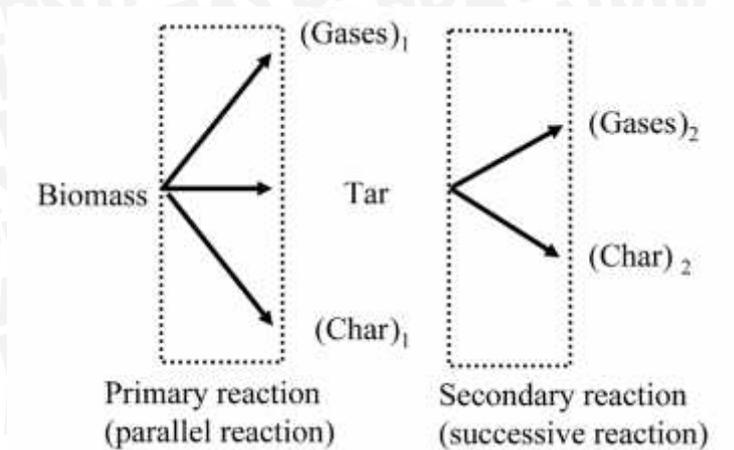
No.	Nama Unsur	Persentase
1.	Selulosa	47,71%
2.	Hemiselulosa	21,99%
3.	Lignin	16,62%
4.	Abu	4,15%
5.	Lain-lain	9,53%

Sumber : Dewi, 2002

Jerami merupakan salah satu limbah hasil usaha pertanian tanaman padi yang jumlahnya melimpah. Dikarenakan setiap 1 hektar tanaman padi menghasilkan jerami sebanyak 5,2-6,3 ton (Ningtias, & Suharjanto, 2012). Dengan semakin bertambahnya jumlah permintaan bahan pangan dari konsumen tiap tahunnya berbanding lurus juga dengan bertambah banyaknya pertanian tanaman padi di setiap tahunnya, oleh karena itu terjadi pula peningkatan limbah padi pada tiap tahun. Jerami padi selama ini dimanfaatkan oleh petani sebagai pakan ternak sekitar 22%, untuk pupuk kompos sekitar 20-29% dan sisanya sekitar 49-58% dibakar untuk menghindari penumpukan limbah padi (Ikhsan et al, 2009). Namun sisa dari limbah padi bagi sebagian orang juga dimanfaatkan sebagai bahan bakar dan kerajinan tangan.

2.8 Pirolisis

Pirolisis merupakan dekomposisi kimia bahan organik dengan suhu tinggi yang digunakan untuk mendapatkan sumber energi terbarukan yang berupa energy hidrokarbon tanpa oksigen atau susana *inert*, di mana material mentah akan mengalami pemecahan struktur kimia menjadi fase *solid (char)*, *liquid (tar)* dan gas (Sinha et al, 2009). Pirolisis adalah kasus khusus termolisis. Pirolisis ekstrim, yang hanya meninggalkan karbon sebagai residu, disebut karbonisasi. Pirolisis terbagi mejadi dua tahap, yaitu pirolisis primer dan pirolisis sekunder. Pada pirolisis primer, biomassa akan terdekomposisi menjadi gas_1 , tar_1 , dan $char_1$. Sedangkan pada reaksi tambahan atau disebut juga pirolisis sekunder ada sebagian tar yang terdekomposisi menjadi gas_2 dan $char_2$.



Gambar 2.6 Tahap Pirolisis Primer dan Sekunder
Sumber : Broido, 1994

Sedangkan menurut kecepatan waktu pirolisis dibagi menjadi tiga yakni, pirolisis lambat (*slow pyrolysis*), pirolisis cepat (*fast pyrolysis*) dan pirolisis kilat (*flash pyrolysis*).

- Pirolisis lambat (*slow pyrolysis*)

Pirolisis lambat atau disebut juga *slow pyrolysis* merupakan salah satu pirolisis yang mempunyai ciri laju pemanasan yang lambat, temperatur yang kecil dan waktu yang digunakan untuk pemanasan lama. Pada pirolisis lambat laju pemanasan yang digunakan adalah kurang dari $0,1 - 2^{\circ}\text{C}/\text{detik}$ (Bridgwater, 2004). Hasil dari pirolisis lambat berupa *char*, *tar* dan gas, akan tetapi pada proses ini produk utamanya adalah *char*.

Pada temperatur pirolisis 100°C dimulailah proses degradasi biomassa sampai temperatur pirolisis 500°C (Yuan et al, 2007). Sedangkan semua produk yang tidak mudah terbakar, meliputi uap air, CO_2 dan senyawa organik dibersihkan atau dihilangkan pada temperatur 100°C sampai 200°C . Pada saat temperatur 200°C keatas, struktur komponen dari bahan bakar akan mengalami pemecahan menjadi karbon (*char*) dan gas yang memiliki massa molekul rendah (*volatile*). Dan semua *volatile* akan menghilang pada temperatur 500°C , sehingga yang tersisa adalah karbon (*char*) (Beal et al, 1970).

- Pirolisis cepat (*fast pyrolysis*)

Pirolisis cepat atau disebut juga *fast pyrolysis* merupakan salah satu pirolisis yang mempunyai ciri laju pemanasan yang cepat, pendinginan produk cair (*tar*) yang cepat dan waktu yang digunakan untuk pemanasan juga cepat. Pada pirolisis cepat laju pemanasan yang digunakan adalah mendekati $500-10^5^{\circ}\text{C}/\text{detik}$ (Bridgwater, 2004). Dan pada pirolisis cepat terjadi pendinginan produk cair (*tar*) yang cepat dikarenakan untuk

memberhentikan reaksi sekunder produk. Hasil dari pirolisis cepat berupa *char*, *tar* dan gas, akan tetapi pada proses ini produk yang terbanyak dihasilkan adalah cairan (*tar*).

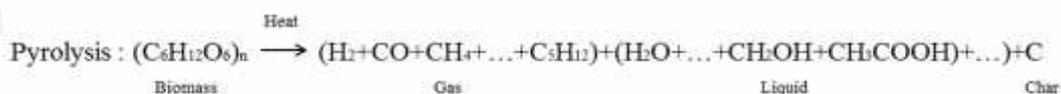
Pada umumnya hasil pirolisis cepat memiliki persentase yakni, 15-25% karbon (*char*), 60-75% cair (*tar*) dan 10-20% gas yang tidak dapat dikondensasi, tergantung dari penggunaan bahan baku yang dipirolisis. Untuk memberikan hasil produk cair (*tar*) yang optimal, maka memerlukan temperatur sekitar 500°C dengan ukuran dari partikel biomassa tersebut kurang dari 2mm dan memiliki kelembaban kurang dari 10% serta pengkondisian uap yang terbentuk harus dengan segera dipisahkan dari karbon (*char*) supaya mencegah reaksi sekunder pada produk yang nantinya akan menghasilkan produk gas baru (Kersten et al, 2005).

- Pirolisis kilat (*flash pyrolysis*)

Pirolisis kilat atau disebut juga *flash pyrolysis* merupakan salah satu pirolisis yang mempunyai ciri laju pemanasan yang sangat cepat, temperatur yang tinggi dan waktu yang digunakan untuk pemanasan sangat singkat. Pada pirolisis kilat laju pemanasan yang digunakan adalah lebih dari 10⁵°C/detik (Bridgwater, 2004). Dan temperatur yang digunakan pada pirolisis kilat ini adalah lebih dari 550 °C. Pada pirolisis kilat produk yang dihasilkan berupa *char*, *tar* dan gas, akan tetapi pada proses ini produk *char* yang dihasilkan lebih sedikit dibandingkan dengan pirolisis lambat dan pirolisis cepat, namun padapirolisis kilat memiliki keuntungan dengan biaya produksi yang rendah dikarenakan waktu untuk pemanasan sangat singkat.

2.9 Dekomposisi Biomassa

Biomassa merupakan salah satu dari *renewable energy* yang didalam biomassa tersebut tersusun atas beberapa unsur dimana unsur tersebut antara lain karbon, hidrogen dan oksigen. Yang mana dari ketiga unsur tersebut saling berikatan satu sama lain.

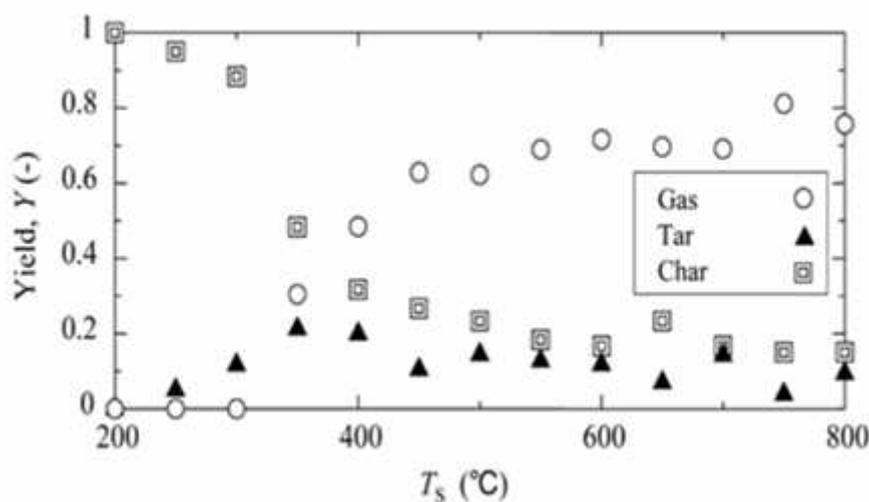


Gambar 2.7 Rumus Kimia Proses Dekomposisi Biomassa

Sumber : JIE, 2002

Komponen utama dari biomassa antara lain selulosa, hemiselulosa dan lignin. Pada gambar diatas ditunjukkan komposisi dari biomassa yang mengalami perubahan selama

proses pirolisis. Selulosa, hemiselulosa dan lignin akan terdekomposisi beriringan dengan kenaikan temperatur.



Gambar 2.8 Grafik hasil pirolisis
Sumber : Tanoue, 2007

Gambar diatas menunjukkan hubungan antara hasil yield pirolisis terhadap perubahan temperatur . Selama proses pirolisis berlangsung, kandungan air yang masih ada pada biomassa mulai menguap pada temperatur 100°C kemudian diikuti dengan hemiselulosa yang terdekomposisi, dekomposisi hemiselulosa dimulai pada temperatur 200°C dan dekomposisi hemiselulosa berlangsung sampai temperatur 260°C. Kemudian diikuti oleh terdekomposisinya selulosa, dekomposisi selulosa dimulai pada temperatur 240°C dekomposisi selulosa berlangsung sampai temperatur 350°C. Dan kemudian disusul lignin yang terdekomposisi, dekomposisi lignin dimulai pada temperatur 280°C dekomposisi selulosa berlangsung sampai temperatur 500°C (Sjostrom, 1998).

Tabel 2.6 Hasil Dekomposisi Biomassa

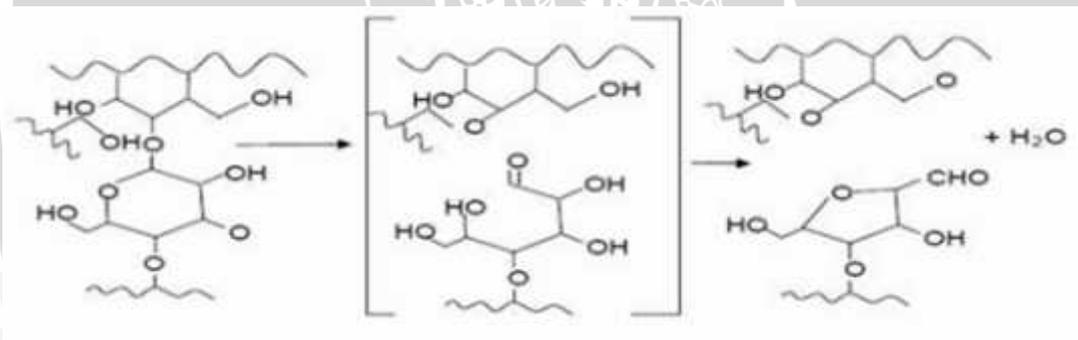
Precursor	Weight Fraction			
	Gas	Tar	Solid	Pyrolysis residue
Cell	0.15	0.70	0.15	0
Hcell	0	0.75	0.25	0
Lignin	0	0.30	0.40	0.30

Sumber : Boriouchkine, A. et al, 2015

Dalam proses pirolisis susunan pembentuk biomassa yakni selulosa, hemiselulosa dan lignin akan terdekomposisi menjadi *char*, *tar* dan gas. Tetapi presentase pembentukan produk hasil dekomposisi termal oleh ketiga penyusun biomassa tersebut berbeda beda. Dapat dilihat pada tabel diatas bahwa total selulosa yang terdapat dalam suatu biomassa terdekomposisi menjadi 15% gas, 70% bio oil (*tar*) dan 15% *char*. Hemiselulosa total pada suatu biomassa terdekomposisi menjadi 75% bio oil (*tar*) dan 25% *char* sedangkan lignin total pada suatu biomassa terdekomposisi menjadi 30% bio oil (*tar*), 40% *char* dan 30% zat sisa pirolisis. Sebagian besar *char* yang terbentuk dihasilkan dari dekomposisi lignin (Sinha et al, 2009).

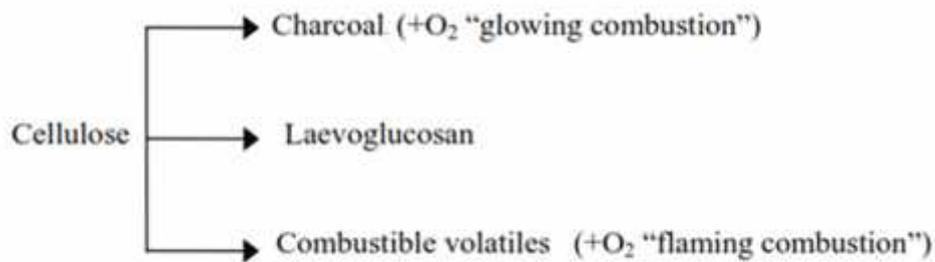
2.9.1 Dekomposisi Selulosa

Proses dekomposisi selulosa diawali dengan proses dehidrasi dimana kandungan air yang terdapat didalam biomassa akan menguap dan terbentuk senyawa radikal bebas. Reaksi dehidrasi dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar 2.9 Proses dehidrasi
Sumber : Manuel, 2008

Senyawa radikal bebas yang berupa selulosa aktif kemudian akan terdekomposisi termal melalui proses depolimerisasi yang akan membentuk *laevoglucosan*, *charcoal* dan *combustible volatiles*. Dalam proses depolimerisasi ini *laevoglucosan* adalah produk yang mayoritas dihasilkan oleh selulosa.

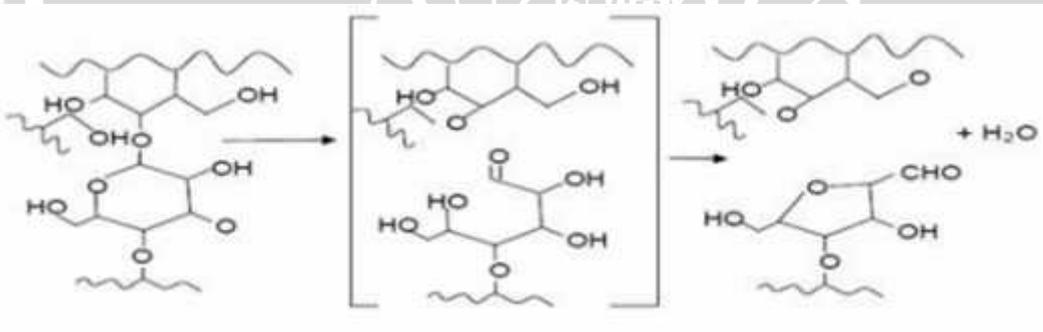


Gambar 2.10 Proses dekomposisi selulosa
 Sumber : Sinha et al, 2011

Selanjutnya akan terjadi pemecahan kembali pada *laevoglucosan* yang sebagian besar akan menjadi senyawa pembentuk *tar*.

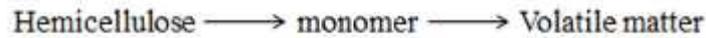
2.9.2 Dekomposisi Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah polisakarida pada dinding sel tanaman yang larut dalam alkali dan menyatu dengan selulosa. Kandungan utama dari hemiselulosa adalah *xilan*, dimana *xilan* merupakan senyawa yang sangat tidak stabil dan sangat mudah sekali mengalami reaksi dehidrasi dan hidrolisis. Reaksi dehidrasi pada hemiselulosa dapat dilihat dibawah ini :



Gambar 2.11 Proses dehidrasi
 Sumber : Manuel, 2008

Terdapat dua tahap dekomposisi hemiselulosa dalam kondisi pirolitik (Soltes dan Elder, 1981). Yang pertama adalah pemecahan ikatan polimer kemudian menjadi senyawa yang larut dalam air dan diikuti pembentukan monomer dan yang kedua adalah pembentukan volatile matter dari dekomposisi unit-unit monomer.



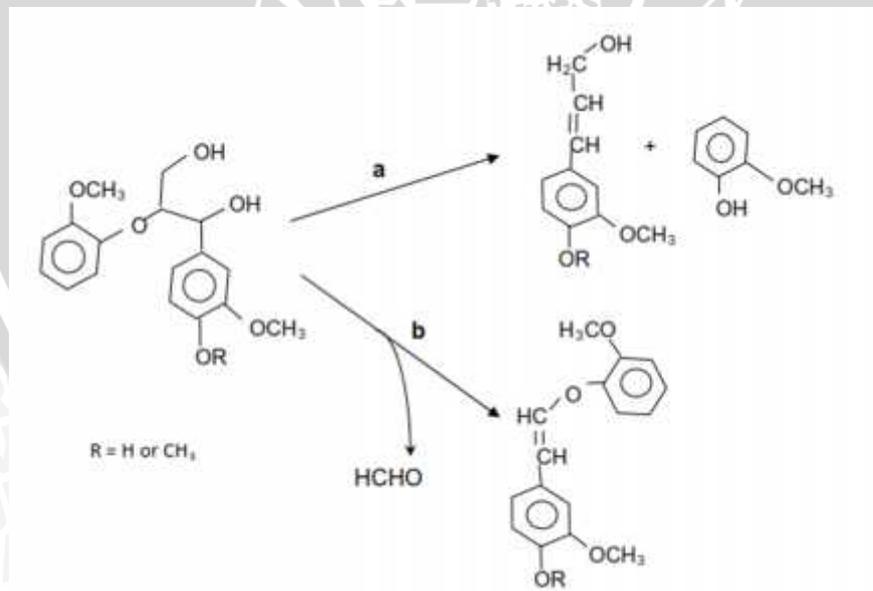
Gambar 2.12 Proses dekomposisi hemiselulosa
Sumber : Soltes dan Elder, 1981

Didalam hemiselulosa, pemecahan dari *xilan* akan membentuk beberapa produk diantaranya adalah, air, methanol, asam formiat, asam asetat asam propianat, 2-furaldehid, hidroksi-1-butanon dan hidroksi-1-propanon.

2.9.3 Dekomposisi Lignin

Lignin pada umumnya terdekomposisi terjadi dalam bentuk reaksi dehidrasi, depolimerisasi dan karbonisasi. Dekomposisi dari lignin menghasilkan carbon, air, carbon monoksida dan karbon dioksida pada emperatur rendah dan pada temperatur tinggi menghasilkan senyawa monomeric fenol, asam formiat, formaldehid dan methanol. Terdapatnya lignin di dalam biomassa akan mengarah pada banyak sedikitnya hasil carbon yang didapat. Perbedaan jenis kayu menghasilkan tingkat degradasi yang berbeda untuk lignin, serta untuk tahap awal degradasi hemiselulosa. (Brebu, 2009)

Reaksi depolimerisasi lignin dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



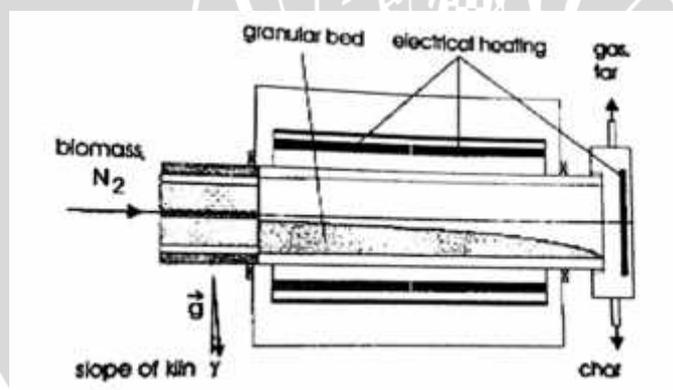
Gambar 2.13 Reaksi depolimerisasi Lignin
Sumber : Gracia-Perez, 2008

Pada gambar reaksi diatas, proses (a) merupakan proses degradasi ikatan C-O menjadi senyawa alkohol atau guaiacol dan pada reaksi (b) terjadi eliminasi ikatan karbon menjadi fenol eter. Adanya lignin pada suatu pirolisis biomassa akan mengarah untuk menghasilkan

produk *char* (Ningrum, 2011). Produk cair yang dihasilkan dari degradasi lignin terdiri dari air dengan campuran asetaldehid, butiraldehid, acrolein, propion aldehid, aseton, furan, crotonal dehid, butanedion dan methanol.

2.10 Rotary Kiln

Dalam proses pengembangan konversi *thermal* biomassa banyak pengembangan yang telah dilakukan dengan tujuan untuk mengurangi daya yang di keluarkan namun produk tetap besar. Dalam proses pirolisis, salah satu yang mempengaruhi produk hasil adalah bagaimana desain dan kondisi biomassa saat dipirolisis. Pada dasarnya Proses pirolisis secara *rotary kiln* merupakan proses pemanasan dengan tungku yang diputar untuk memperoleh pemerataan panas. Pirolisis *rotary kiln* merupakan salah satu pengembangan dari teknologi pirolisis *bed* dimana pirolisis *bed* menggunakan tungku yang dipanaskan dalam kondisi diam. NREL, telah membuat sebuah pengembangan dimana reaktor menggunakan prinsip putaran, yang mana partikel dari kayu bergerak pada dinding reaktor yang panas. Fenomena dekomposisi termal bahan bakar dari padatan hanya akan terjadi pada tingkat temperatur tertentu pada permukaan padatan itu sendiri (Hartanto, 2008).



Gambar 2.14 Model *rotary kiln*
Sumber : Klose & Schinkel, 2002

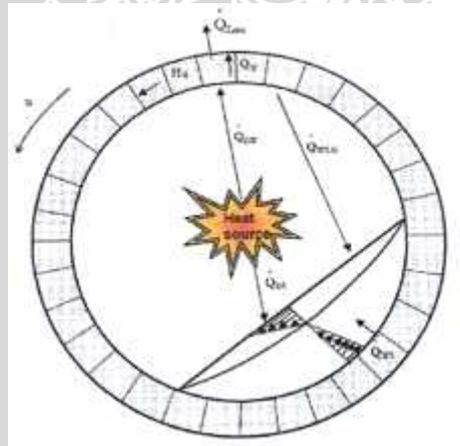
Di dalam proses pirolisis *rotary kiln* panas yang dihasilkan di dalam tungku *kiln* tidak keluar ke lingkungan begitu saja, dikarenakan pada bagian luar tungku *kiln* diselimuti oleh batu tahan api dimana batu tersebut mampu menahan panas yang akan keluar ke lingkungan, sehingga kondisi lingkungan di sekitar tungku tidak terlalu panas. Pada pirolisis *rotary kiln* ini terdapat sebuah motor yang digunakan untuk menggerakkan putaran *kiln* ketika sedang beroperasi.

Rotary kiln menurut sumber panas dapat dibedakan menjadi dua, yaitu :

1. *Rotary kiln* Pembakaran Langsung (*Direct Fired Rotary Kiln*)

Rotary kiln pembakaran langsung (*direct fired rotary kiln*) mempunyai ciri dengan adanya pembakaran yang langsung berada pada ruang pemanas. Pada *rotary kiln* pembakaran langsung proses pembakaran terjadi langsung berada di dalam *kiln* berbentuk silinder tersebut dimana bahan padatan berada. Disini gas-gas pembakaran dialirkan di sepanjang silinder pemanas, kontak antara panas yang dihasilkan gas-gas pembakaran di dalam silinder dan padatan merupakan bentuk proses transport panasnya.

Rotary kiln pembakaran langsung memiliki keuntungan salah satunya memiliki efisiensi yang besar dikarenakan pemanasan langsung berada satu tempat dengan benda padat yang dipanaskan. Namun disisi lain juga memiliki kerugian dimana proses pemanasan dalam *rotary kiln* jenis ini dilakukan didalam silinder di khawatirkan bahan padatan yang berada di dalam silinder akan bercampur dengan gas yang digunakan sebagai sumber panas dari *rotary kiln* tersebut. Untuk model perpindahan panas *rotary kiln* jenis pembakaran langsung dapat dilihat pada gambar dibawah ini.

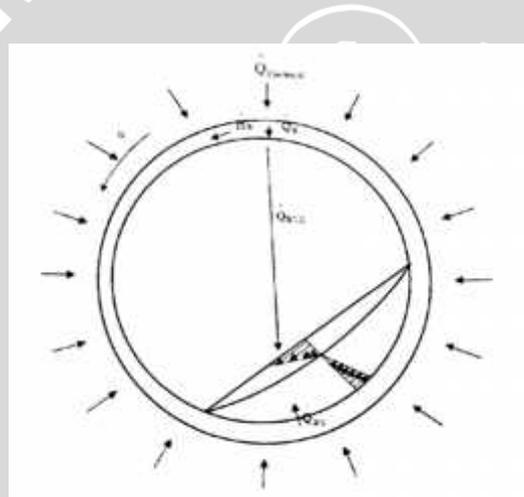


Gambar 2.15 Skema perpindahan panas *rotary kiln* pembakaran langsung
Sumber : Klose & Schinkel, 2002

Rotary kiln pembakaran langsung sumber panas diasumsikan berada di pusat dari silinder. Panas yang dihasilkan di pusat silinder kemudian berpindah ke padatan secara langsung dan disaat yang bersamaan panas yang dihasilkan di pusat silinder juga berpindah ke dinding silinder yang tidak tertutup oleh lapisan bahan padatan dan kemudian dipantulkan kembali ke bahan padatan. Pada dinding silinder panas tidak semuanya dipantulkan ke bahan padatan namun sebagian disimpan sebagai enthalpi dan sebagian lagi keluar ke lingkungan.

2. Rotary kiln Pembakaran Tidak Langsung (*Indirect Fired Rotary Kiln*)

Rotary kiln pembakaran tidak langsung (*indirect fired rotary kiln*) mempunyai ciri dengan adanya pembakaran yang tidak langsung berada pada ruang pemanas melainkan pembakaran atau pemanasan berlangsung pada bagian luar dari dinding silinder. Pada proses ini bahan padatan tidak mendapat kontak langsung dengan pemanas ataupun gas-gas pembakaran. *Rotary kiln* jenis pembakaran tidak langsung memiliki keuntungan yakni dapat dijaganya kualitas dari bahan padatan yang berada di dalam silinder dikarenakan tidak adanya kontak antara bahan padatan dengan pemanas atau gas-gas pembakaran, namun dalam proses ini juga memiliki kerugian yakni efisiensinya kurang baik dibandingkan dengan *rotary kiln* pembakaran langsung dimana bahan padatan dan pemanas berkontak langsung. Untuk model perpindahan panas *rotary kiln* jenis pembakaran tidak langsung dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



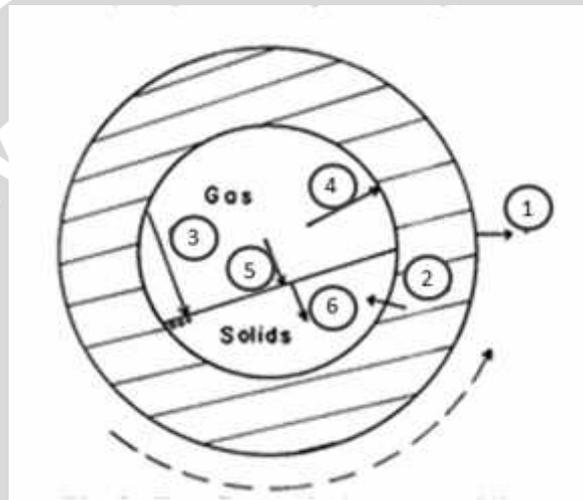
Gambar 2.16 Skema perpindahan panas *rotary kiln* pembakaran tidak langsung
Sumber : Klose & Schinkel, 2002

Rotary kiln pembakaran tidak langsung memperoleh panas dari luar silinder (eksternal) dan pada umumnya sumber panas yang didapat dihasilkan dari energi listrik. Dimana energi listrik di hubungkan pada elemen pemanas yang difungsikan untuk menghasilkan sumber energi panas. Panas yang dihasilkan dari sumber panas tersebut kemudian berpindah ke dinding silinder. Lapisan bahan padat yang berada di dalam silinder mendapatkan panas secara tidak langsung yang berasal dari pantulan panas dinding silinder. Selain dinding silinder menyimpan panas dalam bentuk enthalpi dan memantulkan panas ke bahan padat, panas tersebut sebagian juga keluar ke lingkungan.

2.10.1 Perpindahan Panas dalam *Rotary Kiln*

Pada tungku *rotary kiln* selama proses pirolisis berlangsung terdapat transfer panas. Pirolisis *rotary kiln* pada dasarnya memiliki prinsip bahwa sumber panas berasal dari luar tabung dan merambat ke dalam tabung *rotary kiln*. Pada saat tabung *rotary kiln* panas, perpindahan panas secara konduksi dan konveksi terjadi.

- a. Konduksi dalam partikel
- b. Konveksi dalam inti partikel
- c. Konveksi dan radiasi dari permukaan partikel



Gambar 2.17 Model Transfer panas *Rotary Kiln*

Sumber : Brimacombe et al, 1978

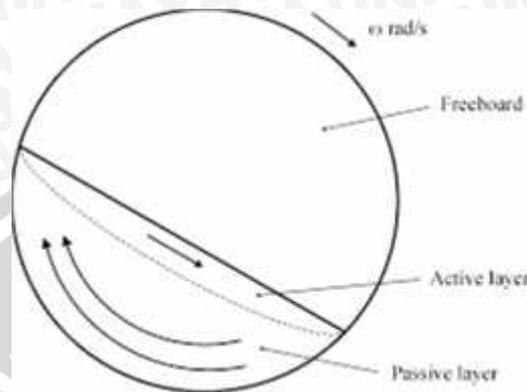
Keterangan :

1. Transfer panas dari dinding tungku ke lingkungan .
2. Transfer panas dari dinding tungku ke material .
3. Transfer panas dari dinding tungku ke material .
4. Transfer panas dari gas ke dinding tungku.
5. Transfer panas dari gas ke material.
6. Transfer panas dari material permukaan ke material di dalam.

2.10.2 Gerak Biomassa Pada *Rotary Kiln*

Gerak partikel biomassa dalam *rotary kiln* berfokus pada dinding kiln. Biomassa yang terdapat didalam *rotary kiln* dapat bergeser pada dinding kiln dan kecepatan gerak partikel biomassa tergantung dari kecepatan sudut kiln. Pada *rotary kiln* tranfer panas dari dinding ke partikel biomassa lebih merata karena partikel biomassa akan bergeser dari satu tempat

ke tempat yang lain mengikuti bentuk kiln. Seluruh partikel juga akan mendapatkan panas yang merata dikarenakan transfer panas antara partikel satu dengan lainnya terjadi lebih cepat karena partikel yang satu dengan yang lain akan saling bertumbukan dan berpindah-pindah.

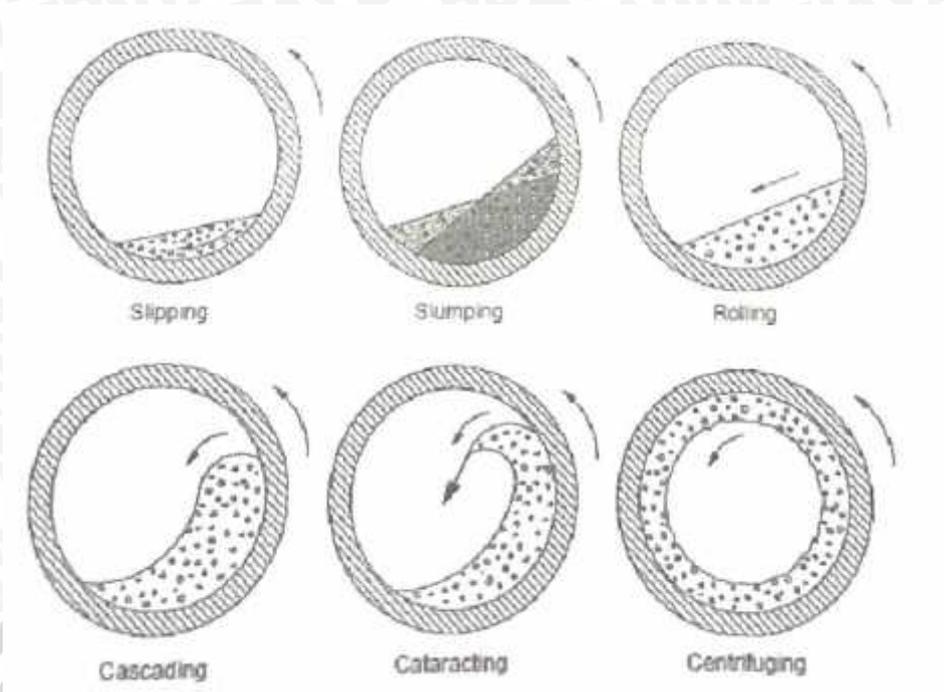


Gambar 2.18 Penampang lintang radial *rotary kiln*

Sumber : Heydenrych, 2001

Model gerakan partikel biomassa pada *rotary kiln* adalah sebagai berikut :

- *Sliping* : terjadi ketika lapisan biomassa bergeser terhadap dinding tabung.
- *Slumping* : terjadi ketika sebagian biomassa yang bergeser menjadi tidak stabil dan runtuh.
- *Rolling* : terjadi ketika ada curahan yang stabil dari permukaan dan menyebabkan permukaan baru pada biomassa.
- *Cascading* : terjadi pada laju rotasi tinggi dimana partikel biomassa mengalir atau tumpah ke permukaan.
- *Cataracting* : terjadi diantara model *cascading* dan *sentrifuging*.
- *Centrifuging* : terjadi pada laju rotasi tinggi dimana seluruh biomassa berotasi pada dinding tabung.



Gambar 2.19 Model gerakan partikel biomassa pada tabung
Sumber : Valle, 2012

2.11 Hipotesis

Hipotesis yang diperoleh dari penelitian ini adalah semakin banyak kandungan lignin yang terdapat di dalam biomassa tersebut akan berakibat terhadap semakin banyak pula produk *char* yang dihasilkan pada proses pirolisis dan semakin banyak kandungan hemiselulosa dan selulosa yang terdapat di dalam biomassa tersebut akan berakibat terhadap semakin banyak pula produk *tar* yang dihasilkan dalam proses pirolisis.