Produksi bio-oil dan bio-arang dari mata kayu industri pulp melalui pirolisis

Production of bio-oil and bio-char from knot in pulp mill through pyrolysis

Syamsudin^{a*}, Niki Gumelar^a, Yuono^b

^aBalai Besar Pulp dan Kertas, Jl. Raya Dayeuhkolot 132, Bandung – Indonesia

^bProgram Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Nasional – Indonesia

*E-mail: syssyamsudin@gmail.com

Diterima tanggal 01 November 2018 Direvisi 23 November 2018

Disetujui 25 Februari 2019

ABSTRAK

Mata kayu *Acacia mangium* merupakan salah satu biomassa *reject* yang dihasilkan pada proses pemasakan pulp kimia. Bahan baku ini cocok untuk produksi bio-oil dan bio-arang dengan biaya yang kompetitif. Pemanfaatan mata kayu untuk produksi bio-oil dan bio-arang menjadikan pabrik pulp sebagai sistem bio-refining dengan banyak produk yang menguntungkan karena peningkatan pendapatan dari bio-oil dan bio-arang dan pengurangan biaya pada pembuangan limbah. Penelitian ini bertujuan mengevaluasi pirolisis mata kayu *A. mangium* dari industri pulp kraft untuk mendapat produk bio-oil dan bio-arang. Percobaan pirolisis mata kayu *A. mangium* dilakukan menggunakan reaktor unggun terfluidakan skala laboratorium pada suhu 400°C selama 30 menit. Mata kayu *A. mangium* memiliki kandungan zat terbang 69,90% (dasar kering) dengan nilai nilai kalor 4279 kcal/kg (dasar kering) berpotensi menghasilkan bio-oil melalui proses pirolisis. Analisis TG-DTG dengan laju pemanasan 10°C/menit menunjukkan reaksi pirolisis terjadi pada kisaran suhu 200°C-750°C dengan menghasilkan penurunan massa dari 90% menjadi 30% atau sekitar 85% dari total konversi. Perolehan bio-oil dari pirolisis cepat mencapai 47%. Bio-oil hasil pirolisis memiliki kandungan senyawa-senyawa organik yang sangat bervariasi dan didominasi asam asetat (21%) dan 2-propanone (28%), dan menghasilkan bio-arang dengan nilai kalor 5763 kcal/kg (dasar kering). Produk bio-arang dapat digunakan sebagai bahan bakar pada proses pembakaran atau proses gasifikasi.

Kata kunci: mata kayu, industri pulp, pirolisis, bio-oil.

ABSTRACT

Acacia mangium knot is one of the biomass reject produced from the wood chemical pulping processes. This raw material is suitable for the production of bio-oil and bio-char in competitive costs. Utilization of the knot for the production of bio-oil and bio-char makes pulp mill as a bio-refining system with many profitable products because of increased income from bio-oil and bio-char and reduced costs for solid waste disposal. This study aims to evaluate the pyrolysis of knots from the kraft pulp mill to produce bio-oil and bio-char. Pyrolysis experiments of Acacia mangium knot were carried out using laboratory-scale fluidized bed reactors at 400°C for 30 minutes. Acacia mangium knot contains volatile matter of 69.90% (dried basis) with a calorific value of 4279 kcal/kg (dried basis) has potency to produce bio-oil through the pyrolysis process. The TG-DTG analysis with heating rate of 10°C/min showed the pyrolysis reaction at temperature of 200°C-750°C resulting in a mass decreasing from 90% to 30% or around 85% of total conversion. The yield of bio-oil from fast pyrolysis was about 47%. Bio-oil contains high various organic compounds and dominated by acetic acid (21%) and 2-propanone (28%), and produced bio-char with a calorific value of 5763 kcal/kg (dried basis). Bio-char products could be used as a solid fuel in the combustion process or gasification process.

Keywords: knot, pulp mill, pyrolysis, bio-oil.

I. PENDAHULUAN

Pembangunan industri hijau perlu lebih diprioritaskan untuk menjamin keberlanjutan sektor industri di masa depan, antara lain melalui regulasi *eco-product* dan pemakaian energi terbarukan dan ramah lingkungan. Kebutuhan untuk mengurangi konsumsi bahan bakar fosil baik untuk alasan lingkungan maupun kelangkaan sumber daya telah meningkatkan minat dalam penggunaan bio-oil yang dihasilkan oleh pirolisis cepat biomassa untuk pembangkitan listrik, pemanasan dan produksi kimia (Rogers dan Brammer, 2012).

Mata kayu merupakan salah satu biomassa *reject* yang dihasilkan pada proses pemasakan pulp kimia yang dilakukan pada kondisi basa menggunakan NaOH dan Na₂S pada suhu sekitar 170°C selama 1-2 jam. Mata kayu merupakan istilah umum yang mencakup: mata kayu, serpihan kayu dan kulit kayu yang tidak dapat dimasak pada proses *pulping* (Gavrilescu, 2008). Mata kayu yang dihasilkan dari pabrik pulp dapat mencapai 2-6% pada *unscreened pulp* atau 25-70 kg/ton pulp dan memiliki karakteristik antara lain variasi dalam bentuk dan ukuran (5 - 50 mm), padat dan kaku, telah menyerap NaOH dan Na₂S, dan kadar air mencapai 70-80% (Gavrilescu, 2008). Mata kayu yang dihasilkan dari proses penyaringan setelah pemasakan kayu sebagian besar terdiri dari mata kayu dan serpihan kayu yang tidak matang. Tergantung pada jenis kayu, fraksi padatan dari mata kayu mengandung hingga 50% selulosa dan 30% senyawa fenolik (Zhang et al., 2010). Metode pengolahan mata kayu sisa *pulping* yang umumnya dilakukan adalah dimasak dalam digester terpisah atau dicampur dengan serpihan kayu baru; dimurnikan (dilakukan jika mata kayu bebas dari lindi hitam); dibakar (biasanya dicampur dengan limbah kayu lainnya); atau ditimbun di *landfill*. Sistem pembakaran bukan merupakan metode yang umum dilakukan untuk pengolahan mata kayu di pabrik pulp (Gavrilescu, 2008), meskipun secara konvensional terkadang masih diolah dengan cara

dibakar sebagai metode untuk mengurangi *landfill* (Monte, Fuente, Blanco, dan Negro, 2009). Pembakaran limbah mata kayu akan menghasilkan peningkatan pencemaran SO₂ sebagai akibat kandungan sulfur sisa kimia *pulping* di dalam mata kayu. Mata kayu dari industri pulp kraft merupakan bahan baku yang cocok untuk produksi bio-oil dan bio-arang dengan biaya yang kompetitif karena berasal dari sisa proses pemasakan kraft. Lebih jauh lagi, pemanfaatan mata kayu untuk produksi bio-oil dan bio-arang akan membuat pabrik pulp menjadi sebuah sistem bio-refining dengan banyak produk, yang dianggap menguntungkan karena peningkatan pendapatan dari bio-oil dan bio-arang dan pemotongan biaya pada pembuangan limbah (Z. Wang, Qin, Zhu, Tian, dan Li, 2013).

Pirolisis bisa menjadi salah satu rute alternatif untuk pengolahan biomassa seperti mata kayu. Pirolisis telah banyak digunakan untuk mengolah bahan organik, seperti limbah pertanian, ban bekas, lumpur limbah dan limbah plastik. Prinsip dasar proses pirolisis cepat adalah degradasi ikatan kimia pada biomassa yang terjadi akibat pemanasan yang cepat (dengan suhu tinggi) tanpa kehadiran oksigen. Proses pirolisis berlangsung sangat kompleks dan terdiri dari reaksi-reaksi yang berlangsung simultan dan berturut-turut. Rantai panjang komponen karbon, hidrogen dan oksigen dalam biomassa dipecah menjadi molekul lebih kecil dalam bentuk gas, uap dapat terkondensasi (tar dan bio-oil) dan padatan arang (Jahirul, Rasul, Chowdhury, dan Ashwath, 2012). Bio-oil tersusun atas campuran uap organik seperti asam, alkohol, aldehid, eter, ester, keton, furan, fenol, asetaldehid, butanedion, metanol, dan hidrokarbon. Bio-oil mengandung ratusan senyawa organik golongan alkana, hidrokarbon aromatik, turunan fenol dan sedikit keton, ester, eter, gula, amina dan alkohol dengan perbandingan molar H/C > 1,5 (Nor Roslam Wan Isahak et al., 2012; Xiu dan Shahbazi, 2012). Pirolisis telah menjadi proses yang menarik untuk memproduksi produk bahan bakar cair karena kelebihanannya dalam penyimpanan,

transportasi dan fleksibilitasnya dalam aplikasi seperti untuk mesin pembakaran, boiler, turbin dan lain-lain (Jahirul *et al.*, 2012).

Teknologi pirolisis cepat telah mulai dikomersialisasikan di beberapa negara. Fortum-VALMET telah mengkomersialkan teknologi pirolisis cepat menggunakan reaktor unggun terfluidakan dengan membangun pabrik *bio-oil* yang terhubung ke pembangkit listrik Joensuu di Finlandia dengan menghasilkan listrik dan 50.000 ton *bio-oil* per tahun. Universitas Twente mengembangkan pirolisis cepat teknologi BTG menggunakan reaktor *rotating cone* berkapasitas 5 ton/hari. Pabrik pirolisis cepat berkapasitas 2 ton/jam menggunakan tandan kosong sawit juga telah dibangun oleh Genting Bio-Oil di Malaysia. EMPYRO telah membangun pabrik *bio-oil* dari kayu berkapasitas 3250 kg/jam pada tahun 2015 di Hengelo (Belanda). Teknologi inti Ensyn, *Rapid Thermal Processing* atau RTP™ telah memproduksi *bio-oil* dari biomassa non-pangan dari hutan dan sektor pertanian melalui pirolisis cepat. Contoh produk yang sudah komersial seperti bahan bakar seperti *bio-arang* padat dan bahan bakar cair, *green power* menggunakan *bio-oil* untuk produksi listrik, bahan resin alami pengganti fenol dan formaldehida dalam panel kayu, bahan pengikat yang digunakan dalam industri kayu (www.nh.gov).

Penelitian ini ditujukan untuk mengevaluasi pirolisismata kayu dari industri pulp kraft untuk mendapat produk *bio-oil* dan *bio-arang*. *Bio-oil* yang dihasilkan dapat digunakan sebagai bahan bakar minyak atau diproses lebih lanjut melalui proses *upgrading* untuk mendapatkan bahan kimia organik turunan untuk industri petrokimia. *Bio-arang* dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar boiler, digasifikasi untuk mendapat syngas atau digunakan untuk mensuplai kebutuhan panas pirolisis. Hasil penelitian ini diharapkan dapat membantu menanggulangi permasalahan lingkungan terkait dengan penanganan limbah padat mata kayu dan krisis energi yang dihadapi saat ini.

II. BAHAN DAN METODE

2.1. Bahan dan Peralatan

Bahan percobaan mata kayu *Acacia mangium* berupa serpihan berukuran maksimal panjang 12 mm dan diameter 5 mm sebanyak 10 kg diambil dari alat *deknotter* di industri pulp kraft. Mata kayu dikeringkan dengan cara dijemur di bawah sinar matahari sampai mendapat kadar air sekitar 15%. Mata kayu kering kemudian dipotong-potong menjadi ukuran panjang 5 mm dan diameter 5 mm. Pada perlakuan awal, umpan dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air dari bahan dan diayak untuk mendapat ukuran bahan seragam 3 - 5 mm.

Peralatan percobaan terdiri dari bagian pengumpanan berupa pengumpan ulir, reaktor unggun terfluidakan dengan pemanas berupa tungku listrik yang dapat diatur suhunya dengan *thermocontroller*, kondensor untuk pendinginan cepat, penampung *bio-oil* dan pompa vakum untuk menarik gas supaya bisa mengalir melewati seluruh rangkaian alat. Diagram skematik dari sistem reaktor unggun terfluidakan untuk pirolisis biomassa dalam penelitian ini ditampilkan dalam Gambar 1.

Karakterisasi mata kayu *A. mangium* meliputi uji proksimat, ultimat dan nilai kalor, uji TG-DTG dan uji FTIR. Percobaan pirolisis dilakukan dalam lingkungan nitrogen menggunakan reaktor unggun terfluidakan. Reaktor pirolisis terbuat dari bahan stainless steel dengan diameter 4 cm dan tinggi 40 cm. Reaktor dipanaskan menggunakan tungku listrik sampai suhu 400°C dan ditahan pada suhu tersebut selama 30 menit di bawah aliran gas nitrogen dengan laju 100 mL/menit. Gas nitrogen berfungsi menghilangkan udara yang terjebak dalam rangkaian alat sebelum percobaan dimulai dan mengalirkan produk gas dari reaktor selama percobaan. Setelah suhu stabil pada 400°C, umpan dengan berat 20 g dimasukkan ke dalam reaktor. Uap hasil pirolisis dikondensasi menggunakan esbaku pada suhu 0°C. Produk cair ditampung dan dianalisis komposisinya, sedangkan produk arang dianalisis proksimat, ultimat dan nilai kalornya.

Gambar 1. Rangkaian Alat Percobaan Pirolisis Cepat Biomassa

2.2. Metode

2.2.1. Analisis proksimat, ultimat dan nilai kalor

Analisis proksimat meliputi kadar air *inherent* mengacu pada Standar D.3173; abu mengacu pada ASTM Standard D.3174; zat terbang mengacu pada standar ISO 562; dan karbon terikat dihitung dengan metode *by difference*. ASTM Standar D.5373 digunakan dalam penentuan analisis ultimat karbon, hidrogen dan nitrogen, sedangkan total sulfur menggunakan standar ASTM D.4239, dan oksigen dihitung dengan metode *by difference*. Nilai kalor ditentukan dengan standar ASTM D.5865.

2.2.2. Analisis thermogravimetri

Analisis thermogravimetri dilakukan untuk mengevaluasi karakteristik termal sampel mata kayu. Sampel sebanyak ± 10 mg dianalisis menggunakan instrumen TG-DTG Shimadzu 60 A dengan detector DTG-60A dengan suhu *start* 30°C dan laju pemanasan 10 °C/menit sampai suhu 900°C di bawah aliran gas nitrogen.

2.2.3. Analisis GC-MS

Metode analisa menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (GC-MS) digunakan untuk mengukur jenis dan kandungan senyawa dalam bio-oil. GCMS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu

kromatografi gas (GC) untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (GC-MS) dilakukan menggunakan instrument Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra High-End.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakteristik Bahan Baku

3.1.1. Analisis proksimat dan ultimat

Bahan baku dengan zat terbang tinggi dan kadar abu rendah memenuhi kriteria utama untuk produksi bio-arang melalui pirolisis. Hasil analisis proksimat dan ultimat mata kayu *A. mangium* dari industri pulp kraft ditampilkan dalam Tabel 1. Mata kayu *A. mangium* memiliki kandungan zat terbang yang tinggi mencapai 69,90% menunjukkan bahwa bahan baku tersebut mudah terurai oleh panas. Kandungan zat terbang yang tinggi menjadikan mata kayu berpotensi untuk menghasilkan bio-oil dengan hasil tinggi jika dikenai proses pirolisis. Menurut Ronsse *et al.*(2013), zat terbang tinggi membuat biomassa sebagai bahan bakar yang sangat reaktif dengan laju pembakaran cepat selama fase devolatilisasi. Zat terbang tinggi akan menghasilkan persentase uap yang tinggi pada pirolisis suhu tinggi (Kaewluan dan Pipatmanomai, 2011).

Tabel 1. Karakteristik Mata Kayu *A. Mangium* dan Biomassa Lain dari Industri Pulp

No.	Analisis	Mata kayu	<i>Pulp Reject</i> ²	<i>Pulp sludge</i> ³	Batubara ⁴
1.	Analisis Proksimat (%) ¹				
	a. Zat terbang (VM)	69,90	75,25	63,28%	47,68
	b. Karbon terikat (FC)	21,81	18,77	9,59%	44,63
	c. Abu	8,29	5,98	27,13%	7,69
2.	VM/FC	3,21	4,01	6,60	1,07
3.	Analisis Ultimat (%) ¹				
	a. C	46,51	43,53	34,33	63,54
	b. H	5,21	6,02	4,50	5,65
	c. O	38,86	43,52	32,18	22,08
	d. N	0,21	0,39	1,42	0,79
	e. S	0,93	0,56	0,44	0,25
4.	O/C	0,84	1,00	0,94	0,35
5.	H/C	0,11	0,14	0,13	0,09
6.	LHV, kcal/kg ¹	4279	4036	3224	6105

¹dasar kering; ²Syamsudin (2015)^{3,4}Sebagai pembanding, hasil analisis di Laboratorium Batubara, Puslitbang TEKMITRA.

Sebaliknya, mata kayu *A. mangium* memiliki kandungan karbon terikat yang rendah, yaitu 21,81%. Bahan baku dengan karbon terikat rendah akan menghasilkan persentase bio-arang rendah selama proses pirolisis. Lee *et al.* (2013) menyatakan bahwa rasio VM/FC mempengaruhi produksi bio-oil dan bio-arang selama proses pirolisis. Rasio VM/FC yang tinggi akan menghasilkan lebih banyak bio-oil. Kandungan abu merupakan salah satu parameter yang berpengaruh dalam proses pirolisis. Mata kayu dari industri pulp umumnya memiliki kandungan abu yang lebih tinggi daripada mata kayu biasa karena penambahan bahan anorganik dari sisa bahan kimia *pulping*, yaitu NaOH dan Na₂S. Mata kayu memiliki kadar abu 8,29% menunjukkan bahwa bahan baku tersebut menghasilkan sedikit kerak selama proses pirolisis. Menurut Dall'Ora, Jensen & Jensen (2008), abu dapat mempengaruhi laju devolatilisasi biomassa dan laju oksidasi selama proses pembakaran dan pirolisis. Mineral yang terkandung dalam abu akan bereaksi dengan oksigen untuk menghasilkan gas dan uap. Komposisi bahan mineral merupakan parameter yang mempengaruhi reaksi pirolisis sekunder dan reaktivitas pirolisis arang. Secara umum, bahan mineral menurunkan jumlah tar dan

cenderung meningkatkan pembentukan arang dan gas. Hal ini karena bahan anorganik mempercepat dehidrasi dan reaksi pengarang selama terjadi pirolisis primer dan sekunder. Variasi dalam distribusi produk pirolisis juga tergantung pada komposisi dan jenis bahan mineral dalam biomassa (Akhtar dan Saidina Amin, 2012).

Karbon (C), hidrogen (H) dan oksigen (O) adalah komponen utama rantai karbohidrat dalam struktur organik, yang merupakan elemen yang membentuk rantai hidrokarbon utama dalam mata kayu. Mata kayu *A. mangium* memiliki kadar karbon, hidrogen dan oksigen masing-masing 46,51%, 5,21% dan 38,86%. Kadar karbon dan hidrogen yang tinggi diinginkan dalam mata kayu karena menaikkan nilai kalor. Mata kayu mengandung kadar nitrogen rendah (0,21%) sehingga menghasilkan sedikit gas NO_x selama konversi termokimia. Sebaliknya, mata kayu mengandung kadar belerang (S) yang agak tinggi (0,93%) sehingga menghasilkan gas SO_x yang tinggi. Kadar belerang tinggi disebabkan bahan anorganik dari sisa bahan kimia *pulping* yaitu Na₂S. Kandungan abu, oksigen dan nitrogen dalam mata kayu merupakan penghambat untuk mendapatkan produk bio-oil berkualitas untuk aplikasi bahan bakar

karena komponen-komponen tersebut tidak memiliki nilai kalor.

Komposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam bahan baku memiliki pengaruh yang signifikan terhadap kualitas produk bio-oil. Mata kayu umumnya mengandung lebih banyak lignin dan lebih sedikit hemiselulosa daripada *pulp reject* dilihat dari rasio molar O/C yang lebih rendah dari pada *pulp reject*. Selulosa berkontribusi terutama untuk produksi bio-oil dengan mendekomposisi menjadi gula dan air. Bio-oil dari lignin memiliki kandungan oksigen yang lebih rendah sehingga memiliki kepadatan energi yang lebih tinggi daripada bio-oil konvensional. Di sisi lain, lignin di dalam mata kayu lebih mudah direngkah karena efek katalis logam alkali yang terkandung dalam abu (Butler, Devlin, Meier, & McDonnell, 2011).

3.1.2. Analisis thermogravimetri

Gambar 2 menunjukkan kehilangan massa yang terjadi selama pirolisis mata kayu *A. mangium* pada lingkungan inert dengan tingkat pemanasan 10°C/menit. Kurva pirolisis mata kayu *A. mangium* mengikuti bentuk yang umumnya terjadi pada bahan lignoselulosa. Pada biomassa, degradasi termal dapat dibagi menjadi tiga tahap, yaitu pengeringan, devolatilisasi

utama, dan devolatilisasi lanjutan. Dari kurva TG-DTG pada Gambar 2, puncak yang rendah terbentuk pada suhu di bawah 100°C. Terbentuknya puncak ini terjadi karena kehilangan berat awal dari sampel mata kayu *A. mangium* disebabkan oleh hilangnya kelembaban mulai sekitar 30°C dan berlanjut hingga sekitar 150°C. Efisiensi pirolisis mata kayu meningkat dengan peningkatan suhu, disebabkan oleh tambahan input energi yang tersedia untuk memecah ikatan biomassa. Pada rentang suhu 200-350°C, terbentuk puncak yang lebih tinggi dengan laju penurunan berat maksimum sebesar 0,0078 %/min pada 290°C. Pada rentang suhu ini, sampel mata kayu *A. mangium* mulai terurai dan melepaskan zat terbang. Puncak kecil juga terlihat pada rentang suhu 400-550°C dengan laju penurunan berat maksimum sebesar 0,0015 %/min pada 440°C dan pada rentang suhu 600-850°C dengan laju penurunan berat maksimum sebesar 0,0020 %/min pada 750°C. Pada rentang suhu 200-750°C terjadi penurunan berat dari 88% menjadi 11%. Diatas suhu 750°C, penurunan berat terjadi secara lambat sampai mencapai 10% pada suhu 950°C. Perilaku dekomposisi ini pada dasarnya berkaitan dengan tiga komponen pseudo-utama dari bahan lignoselulosa,

Gambar 2. Data TG-DTG Mata Kayu *A. mangium*

yaitu hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Pembentukan puncak tinggi terjadi karena degradasi hemiselulosa sedangkan penampilan puncak kecil merupakan degradasi selulosa. Degradasi lignin tidak dapat diamati dengan jelas dalam kurva TG-DTG karena degradasinya terjadi pada kisaran suhu yang luas. Menurut Yang *et al.* (2007), dekomposisi hemiselulosa terjadi pada rentang suhu 220-315°C, selulosa terdekomposisi pada 315-400°C, sedangkan lignin terdekomposisi pada rentang suhu lebih luas 160-900°C.

Pada suhu $\leq 300^\circ\text{C}$, efisiensi konversi reaksi pirolisis mencapai 0-30% seperti yang dapat diamati dalam kurva penurunan berat hasil dekomposisi. Konversi terbanyak mata kayu menjadi fragmen-fragmennya terjadi sampai kisaran suhu 200-750°C yang menghasilkan penurunan massa dari 90% menjadi 30% atau sekitar 85% dari total konversi. Pada suhu $>750^\circ\text{C}$, konversi pirolisis mulai mengalami penurunan disebabkan semakin sedikitnya zat terbang yang terdegradasi.

3.2. Produk pirolisis

Pemilihan suhu pirolisis pada 400°C didasarkan pada analisis TG-DTG yang menunjukkan bahwa puncak yang tertinggi terjadi pada rentang suhu 200-350°C dan sampai dengan suhu 400°C konversi termal mata kayu telah mencapai 56%. Selain itu, bio-arang yang dihasilkan diharapkan masih cukup memiliki nilai kalor sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar untuk mensuplai panas pirolisis.

Gambar 3 menunjukkan hasil produk pirolisis yang dihasilkan pada suhu 400°C menggunakan reaktor skala laboratorium. Bio-arang, bio-oil (termasuk air yang terkondensasi) dan gas yang dihasilkan dari mata kayu, masing-masing sebesar 36,84%, 46,95% dan 16,21%. Hasil bio-arang sesuai dengan bobot relatif pada 400°C pada kurva TGA, yaitu sekitar 40% (Gambar 2). Mata kayu *A. mangium* memiliki kandungan zat terbang yang tinggi sehingga mudah terurai oleh panas. Kandungan zat terbang yang tinggi menghasilkan perolehan bio-oil yang tinggi. Jika ditinjau dari suhu pirolisis 400°C dapat menghasilkan perolehan bio-oil mencapai 46,95%, maka dapat dimungkinkan bahwa komponen terbesar dari sampel mata kayu adalah air, hemiselulosa dan selulosa yang dapat terdegradasi pada suhu $<400^\circ\text{C}$. Jenis biomassa dan suhu pirolisis berpengaruh terhadap perolehan dan komposisi bio-oil secara signifikan. Tabel 2 menunjukkan jenis penggunaan biomassa dan produk bio-oil yang dihasilkan dari beberapa penelitian. Jika dibandingkan dengan biomassa lainnya dalam tingkat perolehan bio-oil, maka perolehan bio-oil dari mata kayu *A. mangium* dari industri pulp cukup tinggi dan berpotensi dikembangkan untuk produksi bio-oil. Produk bio-arang dan gas pirolisis tak-terkondensasi dapat dimanfaatkan untuk mensuplai panas yang diperlukan untuk pirolisis.

Gambar 3. Produk Pirolisis Mata Kayu *A. mangium* dari Industri Pulp pada Suhu 400°C

Tabel 2. Perolehan Bio-oil dari Beberapa Hasil Penelitian

No.	Biomassa	Suhu	Reaktor	Hasil bio-oil	Pustaka
1.	Sekam padi	450°C	<i>Conical spouted bed reactor</i>	70%	Alvarez <i>et al.</i> (2014)
2.	Sewage sludge	500°C	<i>Conical spouted bed reactor</i>	77% (dasar kering dan bebas abu)	Alvarez <i>et al.</i> (2016)
3.	Colombian bagasse	500°C	<i>Fluidized-bed reactor</i>	72,94%	Montoya <i>et al.</i> (2015)
4.	Sugarcane bagasse/molasses	850°C	<i>Fixed-bed reactor</i>	37,5%	Gonçalves, Pereira dan Veit (2016)
5.	Macroalga <i>Saccharina japonica</i>	350°C	<i>Bubbling fluidized-bed reactor</i>	44,99%	Ly <i>et al.</i> (2015)
6.	Mata kayu <i>A. mangium</i> dari industri pulp	400°C	<i>Fluidized-bed reactor</i>	46,95%	Penelitian ini

Tabel 3. Komposisi Bio-oil Hasil Pirolisis Mata Kayu pada Suhu 400°C

Peak	RT	Tinggi (H)	Luas (A)	Luas%	A/H	Formula	Nama
1	1,302	55316	94106	0,77	1,70	C ₃ H ₇ NO ₂	D-alanine
2	1,335	47610	65732	0,54	1,38	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde (CAS) Ethanal
3	1,394	119868	172061	1,41	1,44	C ₃ H ₆ O	2-Propanone (CAS) Acetone
4	1,429	49398	59607	0,49	1,21	C ₃ H ₆ O ₂	Acetic acid, methyl ester (CAS) Methyl acetate
5	1,511	1115886	2608142	21,37	2,34	C ₂ H ₄ O ₂	Acetic acid (CAS) Ethylic acid
6	1,698	1550454	3388024	27,76	2,19	C ₃ H ₆ O ₂	2-Propanone, 1-hydroxy- (CAS) Acetol
7	1,767	193949	467514	3,83	2,41	C ₃ H ₆ O ₂	Propanoic acid (CAS) Propionic acid
8	1,861	107015	212978	1,74	1,99	C ₄ H ₈ O ₂	2-Butanone, 3-hydroxy- (CAS) Acetoin
9	2,149	168280	464992	3,81	2,76	C ₁₀ H ₂₀ O	3-Heptanone, 5-ethyl-4-methyl- (CAS)
10	2,240	39563	119418	0,98	3,02	C ₃ H ₆ O	Oxirane, methyl- (CAS) Propylene oxide
11	2,318	43157	68802	0,56	1,59	C ₅ H ₈ O	Cyclopentanone (CAS) Dumasin
12	2,373	20161	31941	0,26	1,58	C ₄ H ₁₀ O ₂	Hydroperoxide, 1,1-dimethylethyl (CAS) Cadox TBH
13	2,618	36063	76471	0,63	2,12	C ₅ H ₁₀ O	3-Buten-2-ol, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-3-buten-2-ol
14	2,660	200990	430088	3,52	2,14	C ₅ H ₆ O	2-Cyclopenten-1-one (CAS) Cyclopentenone
15	2,855	80810	315500	2,58	3,90	C ₅ H ₁₀ O ₂	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
16	2,925	114819	339801	2,78	2,96	C ₅ H ₈ O ₃	2-Propanone, 1-(acetyloxy)- (CAS) Acetol acetate
17	3,385	88988	144082	1,18	1,62	C ₆ H ₈ O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-2-cyclopentenone

Tabel 3. Komposisi Bio-oil Hasil Pirolisis Mata Kayu pada Suhu 400°C (lanjutan....)

Peak	RT	Tinggi (H)	Luas (A)	Luas%	A/H	Formula	Nama
18	3,440	28932	45502	0,37	1,57	C ₆ H ₆ O ₂	Ethanone, 1-(2-furanyl)- (CAS) 2-Acetylfuran
19	3,750	15283	17609	0,14	1,15	C ₇ H ₁₀ O	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
20	4,685	80331	179825	1,47	2,24	C ₅ H ₁₀ O ₂	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
21	5,063	92770	344264	2,82	3,71	C ₆ H ₈ O ₂	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
22	5,220	45267	139290	1,14	3,08	C ₇ H ₁₀ O	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
23	5,491	22673	117936	0,97	5,20		3,5-Dimethyl Cyclopentenolone
24	6,037	181153	518449	4,25	2,86	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy- (CAS) Guaiacol
25	6,189	41693	207643	1,70	4,98	C ₅ H ₁₀ O	Pentanal (CAS) n-Pentanal
26	20,512	23877	55028	0,45	2,30		2-Oxabicyclo[2.2.1]Heptane-1-Carboxylic Acid, 4,7,7-TRIM
27	21,093	25475	55358	0,45	2,17	C ₂₆ H ₅₄	Hexacosane (CAS) n-Hexacosane
28	22,971	39712	97132	0,80	2,45	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane (CAS) n-Dotriacontane
29	23,848	358723	943319	7,73	2,63	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (CAS)
30	23,918	40594	97242	0,80	2,40	C ₁₈ H ₃₆	Cyclohexan, 1,2,3,5-Tetraisopropyl-
31	24,490	36815	71214	0,58	1,93	C ₂₆ H ₅₄	Hexacosane (CAS) n-Hexacosane
32	25,339	25043	61634	0,50	2,46	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester (CAS) Isooctyl phthalate
33	25,782	31702	75515	0,62	2,38	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane (CAS) n-Dotriacontane
34	26,691	37693	78523	0,64	2,08	C ₁₈ H ₃₆	Cyclohexan, 1,2,3,5-Tetraisopropyl-
35	26,923	21551	41209	0,34	1,91	C ₃₆ H ₇₄	Hexatriacontane (CAS) n-Hexatriacontane

Keterangan: RT= waktu tinggal; A= luas peak; H= tinggi peak.

3.3. Bio-oil

Komposisi bio-oil hasil pirolisis mata kayupada suhu 400°C ditampilkan dalam Tabel 3. Komposisi bio-oil hasil pirolisis sangat bervariasi dipengaruhi antara lain oleh komponen utama biomassa dan suhu. Bio-oil yang terbentuk merupakan campuran kompleks dari senyawa organik dari berbagai kelompok kimia.

Bio-oil hasil pirolisis mata kayu pada suhu 400°C banyak mengandung asam asetat (21%) dan 2-propanone (28%).

Daerah persentase untuk asam asetat dan 2-propanone jauh lebih tinggi daripada komponen lainnya. Asam asetat merupakan salah satu asam karboksilat paling sederhana dan 2-propanone merupakan keton yang paling sederhana. Hasil ini sesuai dengan yang diperoleh dari beberapa penelitian lainnya. Solikhah *et al.* (2018) mendapatkan bio-oil dari daun palm memiliki kandungan asam asetat yang tinggi (35%), Wang *et al.* (2011) mendapatkan asam asetat dan 2-furfural

sebagai produk utama yang diperoleh dari hemiselulosa dan kehadiran lignin menjadi efek penghambatan terhadap pembentukan asam asetat, sedangkan Aho *et al.* (2008) mendapatkan konsentrasi tinggi 1-hidroksi-2-propanon ditemukan di kayu pinus. Fu *et al.* (2009) mengamati diperolehnya alkohol alifatik, fenol terkondensasi/non-terkondensasi dan asam karboksilat sebagai gugus fungsional utama selama pirolisis suhu rendah (<350°C) terhadap kayu. Menurut Akhtar dan Saidina Amin (2012), konsentrasi senyawa-senyawa ini berkurang secara bertahap dari suhu 350°C sampai 950°C dan semakin banyak terbentuk senyawa benzena, toluena, stirena, dan piridin selama interval suhu tersebut. Kenaikan suhu pirolisis menyebabkan gugus-gugus fungsional dengan berat molekul besar mengalami perengkahan sekunder menghasilkan senyawa yang lebih stabil. Bio-oil hasil pirolisis ini dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar dalam boiler atau ditingkatkan untuk menghasilkan bahan bakar dan bahan kimia curah menggunakan beberapa metode seperti perengkahan zeolit, hidrogenasi dan pemrosesan fase cair (Nor Roslam Wan Isahak *et al.*, 2012).

3.4. Bio-arang Pirolisis

Tabel 4. menampilkan sifat-sifat bio-arang mata kayu *A. mangium* yang diproduksi pada suhu 400°C. Pirolisis menyebabkan pelepasan zat terbang dan meninggalkan karbon dalam bentuk arang. Rasio VM/FC menurun dari 3,21 menjadi 0,77 sebagai hasil dari pirolisis menjadikan produk bio-arang menjadi sangat tahan terhadap dekomposisi termal lebih lanjut. Proses pirolisis meningkatkan abu bio-arang karena abu merupakan material anorganik yang tidak ikut bereaksi dalam pirolisis. Bio-arang menjadi sangat berkarbon, dengan kandungan karbon 61,89%. Rasio unsur H/C dan O/C menjelaskan tingkat aromatik, pematangan, dan ikatan bio-arang. Hasil pada Tabel 4. menunjukkan bahwa rasio O/C dan H/C dalam bio-arang yang diproduksi secara eksperimental mengalami penurunan, masing-masing dari

0,84 menjadi 0,18 dan 0,11 menjadi 0,06. Rasio O/C dan H/C yang sangat rendah pada bio-arang menunjukkan bahwa karbon dalam bio - arang sebagian besar

Tabel 4. Karakteristik Arang Mata Kayu Hasil Pirolisis 400°C

No.	Analisis	Nilai
1.	Analisis Proksimat (%) ¹	
	a. Zat terbang (VM)	34,25
	b. Karbon terikat (FC)	44,27
	c. Abu	21,48
2.	VM/FC	0,77
3.	Analisis Ultimat (%) ¹	
	a. C	61,89
	b. H	3,82
	c. O	11,37
	d. N	0,26
	e. S	1,18
4.	O/C	0,18
5.	H/C	0,06
6.	LHV, kcal/kg ¹	5763

¹dasar kering

tidak jenuh dan atom C terikat langsung dengan karbon lain. Kandungan belerang bio-arang rendah dan karenanya pembakaran bio-arang di industri umumnya tidak memerlukan teknologi untuk menghilangkan SO_x dari emisi untuk memenuhi baku mutu emisi gas. Emisi NO_x dari pembakaran bio-arang sebanding dengan emisi yang berasal dari pembakaran batubara dan memerlukan teknologi pengurangan serupa.

Penggunaan alternatif untuk bio-arang pirolisis adalah sebagai bahan bakar padat terbarukan untuk proses pembakaran atau proses gasifikasi. Nilai kalor bio-arang lebih tinggi dibandingkan dengan nilai kalor bahan mentahnya sehingga dapat menjadi alternatif untuk mensuplai panas pirolisis. Nilai LHV untuk bio-arang mencapai 5763 kcal/kg, sedikit di bawah LHV batubara yang mencapai 6105 kcal/kg (Tabel 4).

IV. KESIMPULAN

Mata kayu *A. mangium* memiliki kandungan zat terbang dan nilai nilai kalor tinggi berpotensi menghasilkan bio-oil melalui proses pirolisis. Rasio VM/FC yang

tinggi dapat menghasilkan bio-oil dalam jumlah besar. Reaksi pirolisis mata kayu ini terjadi pada kisaran suhu 200°C-750°C dengan menghasilkan penurunan massa dari 90% menjadi 30% atau sekitar 85% dari total konversi. Puncak reaksi terjadi pada suhu 200°C – 350°C. Pirolisis pada suhu 400°C menghasilkan konversi termal 56%, bio-oil 47%, dan bio-arang dengan nilai kalor 5763 kcal/kg. Bio-oil memiliki kandungan senyawa-senyawa organik yang sangat bervariasi dan didominasi asam asetat (21%) dan 2-propanone (28%). Produk bio-arang dapat digunakan sebagai bahan bakar padat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Balai Besar Pulp dan Kertas melalui DIPA Litbangyasa Tahun Anggaran 2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Aho, A., Kumar, N., Eranen, K., Holmbom, B., Hupa, M., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2008). Pyrolysis of softwood carbohydrates in a fluidized bed reactor. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(9), 1665–1675. <https://doi.org/10.3390/ijms9091665>.
- Akhtar, J., & Saidina Amin, N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 5101–5109. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.05.033>.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Arregi, A., ... Olazar, M. (2016). Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 149, 169–175. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2016.04.015>.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2014). Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 128, 162–169. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.02.074>.
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., & McDonnell, K. (2011). A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4171–4186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>.
- Dall'Ora, M., Jensen, P. A., & Jensen, A. D. (2008). Suspension Combustion of Wood: Influence of Pyrolysis Conditions on Char Yield, Morphology, and Reactivity. *Energy & Fuels*, 22(5), 2955–2962. <https://doi.org/10.1021/ef800136b>.
- Fu, P., Hu, S., Sun, L., Xiang, J., Yang, T., Zhang, A., & Zhang, J. (2009). Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis. *Bioresource Technology*, 100(20), 4877–4883. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.05.009>.
- Gavrilescu, D. (2008). Energy from biomass in pulp and paper mills. *Environmental Engineering and Management Journal*. Retrieved from <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>.
- Gonçalves, G. da C., Pereira, N. C., & Veit, M. T. (2016). Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. *Biomass and Bioenergy*, 85, 178–186. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2015.12.013>.
- Jahirul, M., Rasul, M., Chowdhury, A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. *Energies*, 5(12), 4952–5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>.
- Kaewluan, S., & Pipatmanomai, S. (2011). Potential of synthesis gas production from rubber wood chip gasification in a bubbling fluidised bed gasifier. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 75–84. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.06.044>.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y.-K., ... Hyun, S.

- (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. *Bioresource Technology*, 148, 196–201.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.08.135>.
- Ly, H. V., Kim, S.-S., Woo, H. C., Choi, J. H., Suh, D. J., & Kim, J. (2015). Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production. *Energy*, 93, 1436–1446.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2015.10.011>.
- Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, 29(1), 293–308.
<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2008.02.002>.
- Montoya, J. I., Valdés, C., Chejne, F., Gómez, C. A., Blanco, A., Marrugo, G., ... Acero, J. (2015). Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 379–387.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.11.007>.
- Nor Roslam Wan Isahak, W., Hisham, M. W., Ambar Yarmo, M., & Yun Hin, T. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
- Rogers, J. G., & Brammer, J. G. (2012). Estimation of the production cost of fast pyrolysis bio-oil. *Biomass and Bioenergy*, 36(0), 208–217.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.028>.
- Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D., & Prins, W. (2013). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5(2), 104–115.
<https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>.
- Solikhah, M. D., Pratiwi, F. T., Heryana, Y., Wimada, A. R., Karuana, F., Raksodewanto, A., & Kismanto, A. (2018). Characterization of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Palm Frond and Empty Fruit Bunch. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 349, 012035.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/349/1/012035>.
- Syamsudin. (2015). Tinjauan pemanfaatan sludge cake pabrik pulp kraft sebagai energi alternatif melalui proses gasifikasi. *Jurnal Selulosa*, 5(01).
<https://doi.org/10.25269/jssel.v5i01.74>.
- Wang, S., Guo, X., Wang, K., & Luo, Z. (2011). Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 183–189.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2011.02.006>.
- Wang, Z., Qin, M., Zhu, J. Y., Tian, G., & Li, Z. (2013). Evaluation energy efficiency of bioconversion knot rejects to ethanol in comparison to other thermochemically pretreated biomass. *Bioresource Technology*, 130, 783–788.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.12.058>.
- Xiu, S., & Shahbazi, A. (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406–4414.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.12.013>.
- Zhang, X., Tu, M., Paice, M., Sacciadis, G., Jiang, Z., Jemaa, N., & Thibault, A. (2010). Bioconversion of knot rejects from a sulphite pulp mill to ethanol. *BioResources*, 5(1), 23–42.
<https://www.nh.gov/osi/resource-library/documents/bio-oil-commercialization-plan.pdf>. Bio-oil commercialization plan (diakses tanggal 27 Desember 2018).