

FROM WASTE TO ENERGY: KONVERSI TERMAL LIMBAH PENGOLAHAN KAYU MENJADI BIO-OIL MELALUI TEKNIK PIROLISIS

Sri Kadarwati¹, Evalisa Apriliani¹, Riska Nurfirda Annisa¹,
Cepi Kurniawan¹

¹Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang
email: srika@mail.unnes.ac.id

Abstrak

Eksplorasi bahan bakar baru terbarukan sangat krusial untuk mengantisipasi berkurangnya cadangan bahan bakar berbasis fosil. Biomassa lignoselulosa merupakan bahan baku yang sangat potensial dan dapat dikonversi menjadi berbagai tipe sumber energi melalui konversi termal. Salah satunya adalah biomassa yang berasal dari limbah industry kayu dengan kandungan lignin, selulosa dan hemiselulosa yang tinggi. Karena dominasi bahan bakar cair yang masih sangat tinggi hingga sekarang, konversi termal biomassa lignoselulosa menjadi *bio-oil* memiliki nilai benefit yang tinggi. Dalam bab ini, konversi termal biomassa lignoselulosa dengan berbagai teknik konversi dibahas, dengan fokus pada proses konversi termal biomassa menjadi *bio-oil* melalui proses pirolisis. Kondisi operasi dan parameter penting lain dalam proses pirolisis akan dibahas bersamaan dengan karakteristik produk utama dan produk samping yang dihasilkan dari proses pirolisis.

Kata kunci: *bio-oil*, biomassa lignoselulosa, konversi termal, pirolisis

A. PENDAHULUAN

Bahan bakar berbasis fosil masih menjadi bahan bakar cair utama di Indonesia, bahkan di dunia. Konsumsi minyak bumi di Indonesia pada tahun 2018 saja meningkat 5,2% jauh di atas rata-rata 10 tahun sebelumnya yaitu rata-rata hanya sebesar 2,1% selama kurun waktu 2007-2017. Sedang di sisi lain, produksi minyak bumi di Indonesia dari tahun ke tahun mengalami penurunan hingga 3,5% pada 2018 (BPS, 2019). Hal ini mendorong upaya pengembangan teknologi untuk eksplorasi energi terbarukan terus dilakukan.

Indonesia memiliki potensi yang tinggi dalam upaya eksplorasi energi baru dan terbarukan. Indonesia memiliki kondisi geologis dan geografis yang memungkinkan ketersediaan sumber daya alam yang melimpah dan dapat diubah menjadi sumber energi baru dan terbarukan. Salah satu sumber energi tersebut adalah biomassa. Biomassa dapat dikonversi menjadi sumber-sumber energi baru seperti *bio-oil* dan *syngas* yang bersifat *carbon neutral* menjadikannya lebih ramah lingkungan (Butterman dan Castaldi, 2009; Xu, dkk., 2011). Selain itu, pemanfaatan limbah biomassa dari pertanian, perkebunan, dan perhutanan dapat membantu mengatasi permasalahan lingkungan yang disebabkan oleh limbah tersebut (Tajali, 2015). Biomassa yang berpotensi untuk diubah menjadi sumber energi baru terbarukan di Indonesia antara lain dapat diperoleh dari limbah hasil hutan (limbah kayu dan ranting), pertanian (jerami, pohon dan bonggol jagung), dan industri (limbah kayu industri dan kertas).

Energi yang berasal dari tumbuhan, yang juga dikenal dengan bioenergi, merupakan penyumbang energi terbarukan terbesar di dunia (Luo dan Zhou, 2012). Bahkan, *biofuels* diprediksi akan menyumbang setidaknya 25% (atau bahkan lebih) kebutuhan bahan bakar cair di dunia pada tahun 2050 (Timilsina, 2014; Gielen, dkk., 2019) dari total 63% kontribusi energi terbarukan (Gielen, dkk., 2019). Konversi termal dari biomassa memiliki potensi sangat besar untuk diubah menjadi kalor, listrik, dan bahan bakar untuk transportasi. Selain itu,

pemanfaatan biomassa dalam eksplorasi sumber energi baru terbarukan melalui teknologi yang memungkinkan dapat berkontribusi besar pada penanganan pemanasan global akibat “efek rumah kaca” yang disebabkan oleh emisi gas-gas berbahaya misalnya CO_2 , CH_4 , dan N_2O (Kweku, dkk., 2017).

Teknik termal merupakan teknik konversi yang lazim digunakan untuk mengubah biomassa menjadi beberapa sumber energi baru. Sumber energi baru yang dimaksud dapat berupa bahan bakar cair, gas maupun padatan. Konversi termal biomassa dapat dilakukan melalui proses pembakaran langsung, gasifikasi, dan pirolisis. Masing-masing teknik memiliki kondisi operasi dan jenis produk energi tertentu. Pembakaran langsung menghasilkan kalor dan uap bertekanan tinggi (Mandø, 2013), gasifikasi menghasilkan *syngas* (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , dan gas hidrokarbon lainnya) (Balat, 2009) sedangkan pirolisis menghasilkan *bio-oil*, produk gas, dan *bio-char* (Yaman, 2004; Bridgwater, 2018).

Pada *chapter* ini, tiga teknik valorisasi biomassa (yaitu pembakaran langsung, gasifikasi dan pirolisis) akan diuraikan secara garis besar. Selain itu, konversi biomassa dari limbah pengolahan kayu melalui teknik pirolisis cepat akan dideskripsikan secara detil. Pada bagian ini, proses pirolisis beserta kondisi operasinya akan dipaparkan beserta dengan produk pirolisis yang di-*recovery* dan sifat-sifatnya sebagai kandidat bahan bakar cair.

B. TEKNIK VALORISASI BIOMASSA LIGNOSELULOSA SEBAGAI SUMBER ENERGI TERBARUKAN

1. Komponen penyusun biomassa lignoselulosa

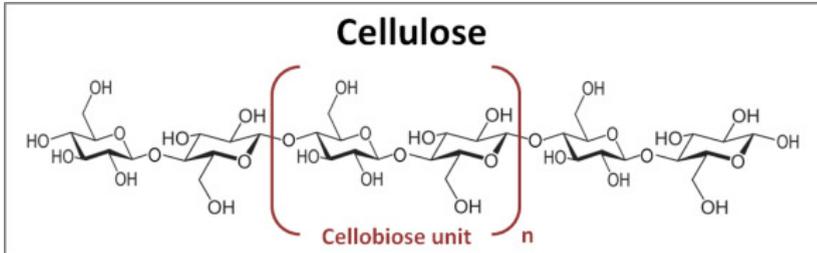
Limbah biomassa lignoselulosa tersedia melimpah di Indonesia dan memiliki potensi yang sangat besar sebagai bahan baku untuk memperoleh sumber energi terbarukan dan bahan-bahan kimia penting (Wu, dkk., 2016; Jing, dkk., 2019; Liu, dkk., 2014; Zhou, dkk., 2011). Selain itu, eksplorasi sumber energi baru

terbarukan berbasis biomassa sangat relevan dengan isu-isu terkini terkait dengan perubahan iklim, pemanasan global, dan “efek rumah kaca”. Pemanfaatan biomassa untuk menghasilkan bentuk sumber energi terbarukan yang bersifat *carbon neutral* dan ramah lingkungan akan berkontribusi secara signifikan terhadap penanganan polusi lingkungan secara global. Selain itu, kebergantungan berbagai sector kehidupan terhadap bahan bakar fosil akan dapat sedikit demi sedikit dikurangi dengan kontribusi bahan bakar yang berasal dari biomassa yang semakin meningkat.

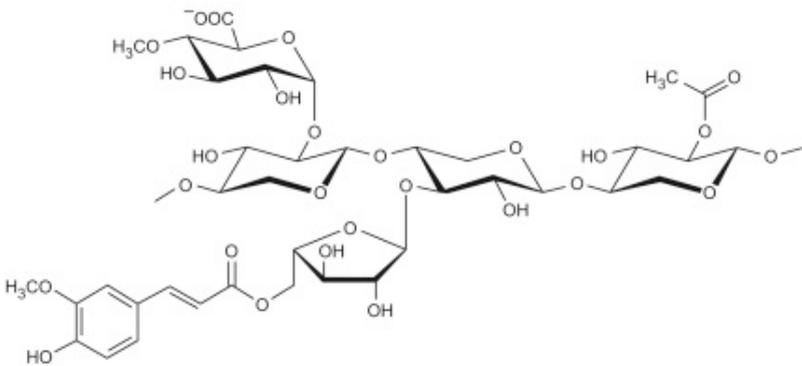
Biomassa lignoselulosa merupakan campuran kompleks dari berbagai macam senyawa makromolekul. Komponen terbesar dalam biomassa lignoselulosa adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selulosa dan hemiselulosa termasuk dalam golongan polisakarida. Biomassa lignoselulosa tidak dapat dihidrolisis untuk menghasilkan senyawa gula sederhana misalnya glukosa. Hidrolisis biomassa lignoselulosa menghasilkan gula heksosa, pentose, dan berbagai macam produk samping seperti asam-asam organik, karbon dioksida CO_2 , serat tumbuhan dan residu lignin (Sharma dan Saini, 2020).

Selulosa memiliki rumus kimia $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ dengan n merupakan derajat polimerisasi (*degree of polymerization*, DP). Derajat polimerisasi menggambarkan jumlah glukosa yang menyusun selulosa yang dapat mencapai ratusan hingga puluhan ribu (Alessio dan Elisio, 2019). Selulosa merupakan salah satu dari polisakarida yang sering terdapat pada dinding sel tumbuhan dengan jumlah paling banyak. Selulosa merupakan polisakarida linier yang tersusun atas ratusan unit β -d-glukopiranososa yang terikat melalui ikatan $\beta(1-4)$ -glikosidik (Gambar 6.1). Rantai-rantai selulosa terikat satu sama lain melalui ikatan hidrogen tipe OH-O untuk membentuk lembaran-lembaran datar dengan ikatan hidrogen CH-O (Khazraji dan Robert, 2013). Selulosa bersifat hidrofilik dan cenderung berinteraksi secara kuat dengan air. Demikian juga

sebaliknya, molekul-molekul air akan dengan mudah berinteraksi dengan rantai-rantai selulosa (Khazraji dan Robert, 2013).



Gambar 6.1. Struktur Kimia Selulosa



Gambar 6.2. Struktur Kimia Hemiselulosa

Polisakarida terbanyak kedua yang menyusun biomassa lignoselulosa setelah selulosa adalah hemiselulosa. Hemiselulosa (Gambar 6.2) merupakan polisakarida penting lain yang terkandung dalam biomassa lignoselulosa dengan struktur dan ikatan yang lebih rumit dibandingkan dengan selulosa. Hemiselulosa bukan bentuk lain dari selulosa. Tidak seperti selulosa yang hanya tersusun atas unit monomer glukosa, hemiselulosa tersusun atas unit monosakarida yang berbeda. Hemiselulosa tersusun atas beberapa monosakarida pentose dan heksosa yang berbeda yaitu glukosa, xilosa, manosa, galaktosa, arabinosa, fruktosa, asam glukuronat, dan asam galakturonat (Scheller dan Ulvskov, 2010) dengan jumlah

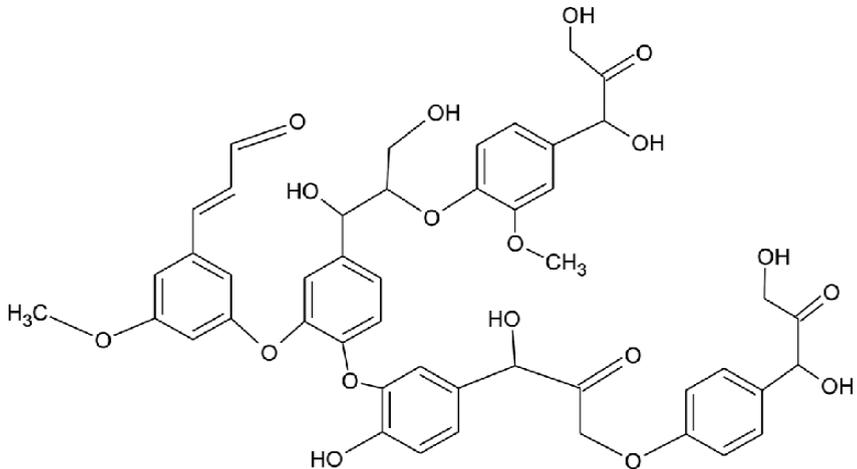
bervariasi bergantung pada tipe tumbuhan tempat hemiselulosa berasal. Hemiselulosa terdiri atas 50–200 unit monomer sehingga polimer hemiselulosa jauh lebih pendek daripada polimer selulosa. Hemiselulosa diklasifikasikan berdasarkan jenis residu senyawa gula pada rantainya, yaitu xiloglukan, xilan, mannan, dan glukomannan, and β -(1→3,1→4)-glukan (Scheller dan Ulvskov, 2010; Escudero-Oñate, dkk., XXXX).

Hemiselulosa dapat berikatan dengan lignin via ikatan ester asam sinamat dan berikatan dengan selulosa melalui ikatan hydrogen (Machmudah, dkk., 2017). Dengan demikian, hemiselulosa dapat memiliki kontribusi pada tingkat kekakuan dinding sel tumbuhan karena sifatnya yang hidrofilik. Hemiselulosa juga berperan dalam menahan air pada dinding sel tumbuhan.

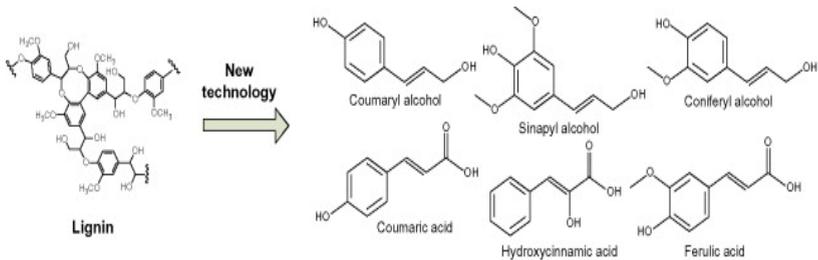
Hemiselulosa bersifat lebih mudah terdegradasi secara kimia dan lebih mudah larut daripada selulosa. Hemiselulosa larut dalam larutan NaOH 18,5%. Berat molekulnya yang rendah menjadikannya mudah larut dalam larutan basa encer pada temperatur di atas temperatur ruang (Bajpai, 2018).

Konstituen utama ketiga yang menyusun biomassa lignoselulosa adalah lignin. Kandungan lignin dalam biomassa lignoselulosa bervariasi, berkisar 10–25% bergantung pada jenis biomassa. Lignin merupakan polimer polifenol tak beraturan yang terbentuk melalui polimerisasi dehidrogenatif unit-unit fenil propanoid yaitu, *coniferyl alcohol*, *sinapyl alcohol* dan *coumaryl alcohol*, yang masing-masing membentuk lignin dengan struktur tipe *guaiacyl* (G), *syringyl* (S) and *p-hydroxyphenyl* (H) (Sannigrahi, dkk., 2010) sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3. Kompleksitas dari biopolymer lignin berasal dari keberadaan ikatan karbon–karbon, ester, dan eter yang saling mengadakan *cross-linking*. Sebagai bahan baku yang dapat diperbarui, lignin sangat potensial untuk dijadikan produk yang saat ini berasal dari senyawa-senyawa yang terdapat dalam minyak bumi. Lignin dapat diaplikasikan dalam

berbagai produk diantaranya *emulsifier*, zat warna, *binding agent*, *plastic thermoset*, cat, dan bahan bakar (Vanholme, dkk., 2010).



(a)

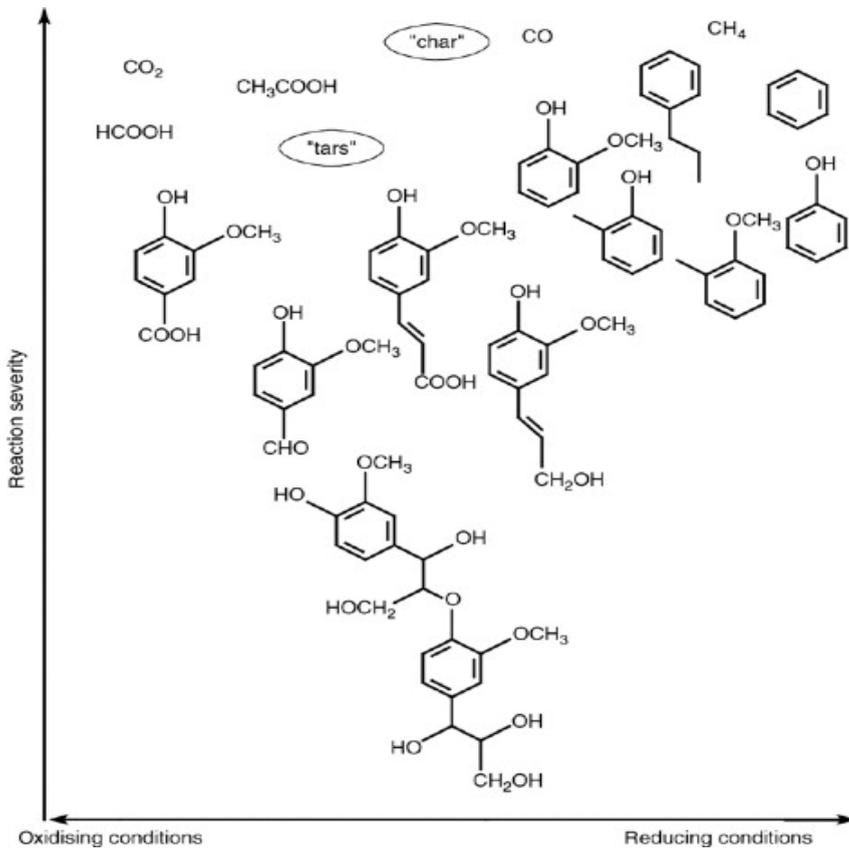


(b)

Gambar 6.3. Struktur Kimia (a) Lignin dan (b) Monomer-monomernya.

Lignin juga sangat potensial untuk proses depolimerisasi selektif yang menghasilkan bermacam senyawa aromatic yang mengandung oksigen. Senyawa-senyawa tersebut akan tetap memiliki struktur monomer lignin (Cherubini dan Strømman2011) dan akan memiliki nilai ekonomi tinggi jika dihasilkan dengan jumlah besar dan kemurnian tinggi dengan biaya produksi yang terjangkau. Masalah utama dari proses ini berkaitan dengan

teknologi yang memungkinkan terjadinya pemutusan ikatan secara selektif sehingga dapat mempertahankan struktur monomer lignin (Holladay, dkk., 2007). Dekomposisi lignin melalui proses termal dapat menghasilkan komponen monomer lignin, bahkan hingga fraksi sangat ringan seperti asam format (van Haveren, dkk., 2008), bergantung pada kondisi proses yang digunakan, sebagaimana disajikan pada Gambar 6.4. Konversi termal terhadap lignin ini menghasilkan campuran kompleks yang mengandung senyawa-senyawa polihidroksi dan alkil fenol dengan kelimpahan masing-masing bergantung pada kondisi reaksinya (van Haveren, dkk., 2008).



Gambar 6.4. Produk Reaksi yang Mungkin Dihasilkan pada Konversi Termal Lignin pada Berbagai Kondisi Reaksi (van Haveren, dkk., 2008).

Laju degradasi biomassa lignoselulosa berbanding terbalik dengan kandungan lignin dalam biomassa tersebut; semakin tinggi kandungan lignin, semakin sukar biomassa tersebut untuk terdegradasi. Lignin merupakan biopolymer aromatic dan terdegradasi dengan laju yang jauh lebih rendah daripada polisakarida selulosa dan hemiselulosa. Hal ini disebabkan oleh adanya ikatan C–O–C dan C–C antara unit-unit fenilpropanoid yang tidak dapat dihidrolisis, dan adanya eter yang stabil dan ikatan C–C, yang hanya dapat diputuskan oleh mekanisme oksidatif melalui ligninolitik enzimatis (Haider dan Guggenberger, 2005). Enzim-enzim yang digunakan dalam ligninolitik ini terlibat baik langsung maupun tidak langsung dalam pembentukan radikal lignin dengan melepaskan elektron-elektron dari unit-unit fenolik. Radikal-radikal yang tidak stabil tersebut selanjutnya mengalami sejumlah reaksi penataulangan spontan. Selama reaksi-reaksi tersebut, molekul air dan senyawa-senyawa yang mengandung oksigen (dengan gugus fungsi hidroksil, karboksil dan C=O) akan dihasilkan seiring dengan meningkatkan kandungan oksigen dalam lignin.

2. Konversi termal biomassa lignoselulosa menjadi energi

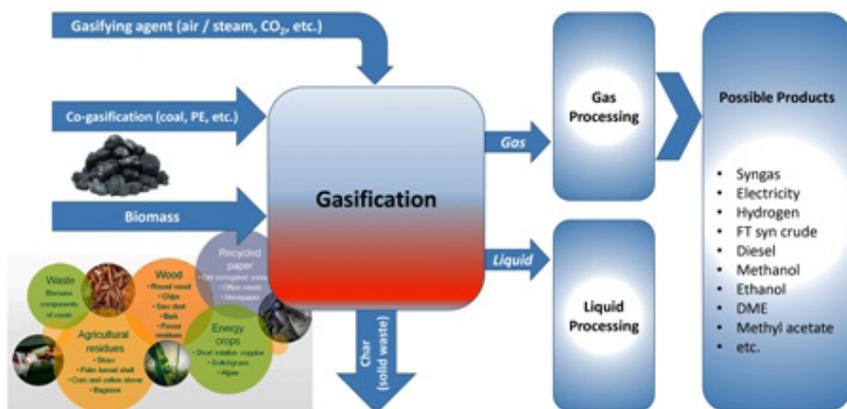
Valorisasi biomassa lignoselulosa menjadi energi atau platform bahan kimia tertentu bergantung pada teknik depolimerisasi yang digunakan. Dalam rangka menghasilkan sumber energi baru dari biomassa lignoselulosa, hidrolisis enzimatis seringkali digunakan karena prosesnya yang sederhana. Namun, karena kompleksitas struktur komponen penyusun biomassa lignoselulosa, konversi biomassa lignoselulosa menggunakan teknik biologi menggunakan mikroba akan sulit dilakukan (Himmel, dkk., 2007). Hal itu akan mendorong tingginya biaya produksi yang dibutuhkan. Dengan demikian, konversi termal biomassa lignoselulosa merupakan teknik yang dianggap lebih menjanjikan karena lebih cepat dan murah untuk depolimerisasi makromolekul biopolymer yang terkandung di dalamnya. Proses ini memungkinkan terjadinya

pemecahan konstituen biomassa lignoselulosa termasuk komponen dengan laju degradasi yang rendah, yaitu lignin.

Konversi termal biomassa lignoselulosa memiliki beberapa keuntungan, diantaranya dapat dilakukan untuk berbagai tipe biomassa dan produk gas yang dihasilkan dapat diubah menjadi berbagai macam bahan bakar (H_2 , Fischer-Tropsch (FT) diesels, bensin sintetik) dan platform bahan kimia (methanol, urea) (Kumar, dkk., 2009). Teknik konversi termal yang cukup menjanjikan untuk densifikasi energi dari biomassa lignoselulosa diantaranya adalah pembakaran langsung, gasifikasi dan pirolisis (Bridgwater dan Peacocke, 2000; McKendry, 2002a). Pembakaran langsung (*direct combustion*) melibatkan pembakaran biomassa dengan adanya udara dan mengubahnya energi kimia (komponen biomassa lignoselulosa) menjadi kalor atau listrik (McKendry, 2002a). Gasifikasi merupakan konversi termal biomassa menjadi bahan bakar gas dengan memanaskan biomassa tersebut dalam medium udara, oksigen atau uap air (McKendry, 2002b). Pirolisis merupakan dekomposisi termal yang berlangsung tanpa adanya oksigen. Proses ini juga terjadi pada tahap awal dalam teknik pembakaran langsung dan gasifikasi. Hanya saja, pada dua proses terakhir, terjadi pula oksidasi produk-produk intermediet untuk menghasilkan produk-produk utama (Bridgwater, 2004).

Pembakaran biomassa lignoselulosa secara langsung merupakan teknik paling mudah untuk konversi termal komponen lignoselulosa dalam biomassa menjadi energi. Pembakaran biomassa lignoselulosa telah memiliki teknologi yang *well established* dan telah digunakan secara luas sebagai pembangkit listrik dengan teknik *co-firing* yaitu menggunakan biomassa sebagai bahan baku bersamaan dengan batu bara, sebagaimana yang telah dilaporkan oleh (Menéndez dan Loredó, 2018). Pada proses ini, biomassa dibakar untuk menghasilkan uap atau kalor. Uap atau kalor tersebut akan memutar turbin dan selanjutnya turbin akan menggerakkan generator untuk menghasilkan listrik.

Meskipun teknik valorisasi biomassa lignoselulosa melalui pembakaran langsung dipandang paling mudah, namun untuk memperoleh energi dengan densitas tinggi, gasifikasi dipandang merupakan teknik yang lebih efektif. Gasifikasi dapat memanfaatkan bahan baku dengan nilai ekonomi rendah, misalnya limbah, dan dikonversi tidak hanya untuk menghasilkan listrik, namun juga dapat menghasilkan bahan bakar (Yang, dkk., 2019). Gasifikasi ditengarai akan menjadi teknologi yang memiliki kontribusi besar untuk memenuhi kebutuhan energi dunia (Stiegel dan Maxwell, 2001). Penggunaan teknologi yang mengkombinasikan uap atau kalor yang berasal dari pembakaran langsung bersama dengan *syngas* yang dihasilkan dari proses gasifikasi akan menghasilkan proses dengan efisiensi yang lebih tinggi (Sipilä, 1993). Selain itu, lebih diminatinya sumber energi berupa gas atau cairan (dari proses gasifikasi misalnya) dibandingkan dengan biomassa padatan (pada pembakaran langsung) disebabkan oleh kemudian *handling* dan penyimpanan serta aplikasinya lebih luas, misalnya sebagai bahan bakar transportasi.



Gambar 6.5. Teknik Valorisasi Biomassa Lignoselulosa melalui Gasifikasi (Farzad, dkk., 2016).

Gasifikasi menyajikan cara yang cukup efektif untuk mengubah biomassa lignoselulosa dengan berbagai macam tipe dan sifat menjadi kalor, listrik, bahan bakar cair, dan *syngas*, sebagaimana direpresentasikan pada Gambar 5. Pada gasifikasi, biomassa lignoselulosa diubah menjadi *syngas* sebagai produk utama, *tar*, dan *char* melalui pembakaran tak sempurna dalam atmosfer oksigen/uap. *Syngas* atau *synthetic gas*, merupakan campuran yang berisi CO, CO₂, dan H₂ (Yang, dkk., 2019).

Parameter operasi yang utama dalam proses gasifikasi adalah tipe dan desain *gasifier*, temperatur gasifikasi, laju alir biomassa dan zat pengoksidasi (misalnya udara atau uap/*steam*), jenis dan jumlah katalis, dan jenis dan karakteristik biomassa yang digunakan sebagai bahan baku (Kumar, dkk., 2009). Gasifikasi berlangsung pada temperatur tinggi dengan adanya zat pengoksidasi atau disebut juga dengan *gasifying agent*. Kalor disuplai ke dalam *gasifier* secara langsung atau tidak langsung yang kemudian menaikkan temperatur sekitar 600–1.000 °C. Zat pengoksidasi yang digunakan biasanya adalah udara, *steam*, nitrogen, CO₂, oksigen atau kombinasi dari zat-zat pengoksidasi tersebut. Dengan adanya zat pengoksidasi pada temperatur tinggi, molekul polimer dalam biomassa lignoselulosa akan terdekomposisi menjadi molekul-molekul yang lebih ringan dan akhirnya menghasilkan gas-gas seperti CO, H₂, CH₄ dan hidrokarbon ringan. Abu, *char*, *tar* dan beberapa produk samping dan kontaminan juga dihasilkan pada proses gasifikasi. *Char* dan *tar* merupakan hasil konversi tak sempurna dari biomassa lignoselulosa.

Teknik konversi termal lain terhadap biomassa lignoselulosa untuk menghasilkan sumber energi terbarukan yang berupa bahan bakar cair adalah pirolisis. Pirolisis merupakan teknik dekomposisi biomassa tanpa adanya udara atau oksigen untuk menghasilkan produk berupa cairan *bio-oil*, *syngas*, dan *bio-char*. Pirolisis cepat untuk produksi bahan bakar cair baru-baru sangat menarik perhatian karena bahan bakar cair lebih mudah disimpan

dan diangkut dengan rapat energi yang lebih tinggi dibandingkan dengan bahan baku biomassa. Produk dari pirolisis biomassa lignoselulosa dapat berupa padatan (*char*), cairan (*bio-oil*), dan produk gas (*syngas*) (Demirbas dan Arin, 2002). *Yield* dari ketiga produk dapat bervariasi dengan berubahnya parameter operasi proses pirolisis. Temperatur proses yang rendah dan waktu tinggal fasa uap yang lama akan menghasilkan lebih banyak *char*. Sedangkan temperatur proses yang tinggi dengan waktu tinggal fasa uap yang lama akan menghasilkan lebih banyak produk gas. Selanjutnya, temperatur proses moderat dengan waktu tinggal fasa uap yang pendek akan menghasilkan lebih banyak produk liquid yang juga dikenal dengan *bio-oil* (Bridgwater, 2004).

Dekomposisi termal biomassa lignoselulosa melalui teknik pirolisis merupakan proses yang kompleks yang melibatkan berbagai macam proses yang dapat berlangsung secara bersamaan diantaranya dehidrasi, isomerisasi, dehidrogenasi, aromatisasi, proses pembentukan *char*, dan oksidasi. Proses-proses tersebut dapat disertai dengan reaksi-reaksi sekunder misalnya dekomposisi termal air menjadi gas, perengkahan, produksi *syngas*, reaksi kondensasi, dan sebagainya dan dapat melibatkan pembentukan radikal (Yaman, 2004).

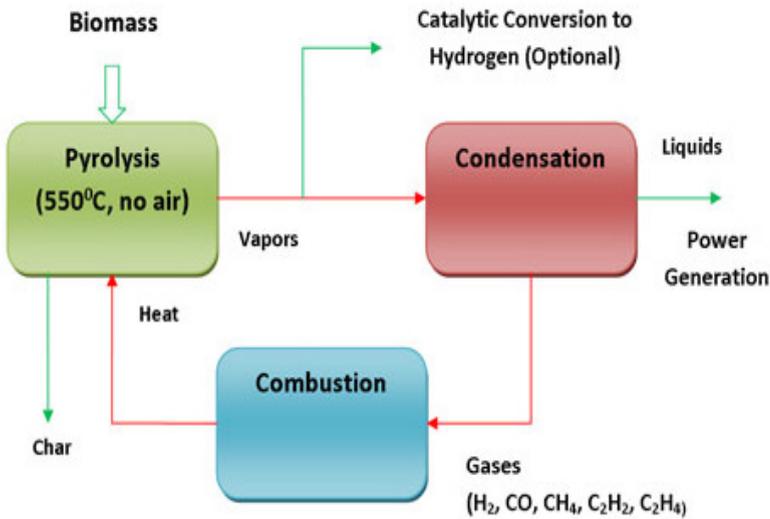
C. KONVERSI LIMBAH PENGOLAHAN KAYU MENJADI BIO-OIL MELALUI TEKNIK PIROLISIS

1. Teknik Pirolisis Cepat

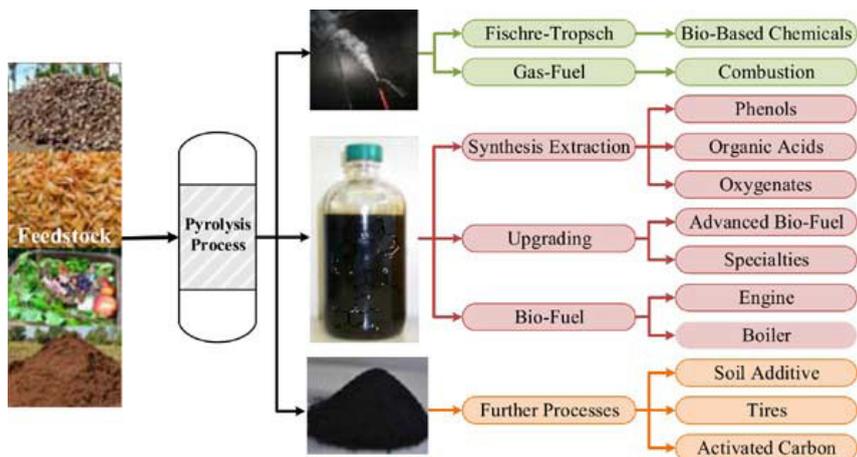
Pirolisis merupakan proses depolimerisasi makromolekul biomassa tanpa (atau dengan sedikit) oksigen. *Bio-oil*, *syngas*, dan *bio-char* (Gambar 6.7) merupakan produk yang dihasilkan dari proses ini dengan proporsi relatif dan karakteristik yang sangat dipengaruhi oleh tipe biomassa yang digunakan sebagai bahan baku dan kondisi operasi proses pirolisis (Gambar 6) (Lou dan Zhou, 2012; Zafar, 2020; Lu, dkk., 2009). Produk-produk pirolisis

tersebut merupakan hasil dari dekomposisi primer komponen-komponen makromolekuler biomassa lignoselulosa yang diikuti dengan reaksi sekunder yang dapat terjadi antara produk-produk yang dapat terkondensasi (Abdulkhani, dkk., 2010).

Pirolisis merupakan teknik valorisasi biomassa yang menjanjikan untuk memperoleh bentuk energi yang mudah disimpan dan diangkut dengan *energy density* yang tinggi. Proses ini dioperasikan pada rentang temperatur 400-650°C. Secara umum, pirolisis dikategorikan menjadi pirolisis lambat dan pirolisis cepat, dilihat dari waktu yang digunakan untuk mengolah bahan baku menjadi produk pirolisis dan laju pemanasan. Selain itu, waktu tinggal fasa uap juga mencirikan perbedaan kedua tipe pirolisis ini. Dengan waktu tinggal fasa uap yang lama, laju pemanasan yang lebih lambat, dan biasanya temperatur operasi yang lebih rendah pada pirolisis lambat, *yield biochar* biasanya mendominasi (dan seringkali memang sebagai produk target) (Lu, dkk., 2009) dengan *yield bio-oil* dan *syngas* yang rendah.



Gambar 6.6. Kondisi Proses Pirolisis Biomassa (Zafar, 2020 tersedia di <https://www.bioenergyconsult.com/biomass-pyrolysis/>)



Gambar 6.7. Framework Proses Pirolisis Biomassa Lignoselulosa untuk Produksi Bahan Bakar yang Berupa *Bio-oil* dan *Syngas* (Attia, dkk., 2016).

Sebaliknya, waktu tinggal fasa uap yang singkat pada pirolisis cepat memungkinkan kondensasi uap secara cepat sehingga dapat menghasilkan *bio-oil* dengan *yield* hampir mencapai 80% dari total massa bahan baku kering yang digunakan (Zafar, 2020). Pirolisis cepat dapat dicapai pada temperatur tinggi (400–600°C) di mana bahan baku biomassa dipanaskan dengan laju pemanasan yang tinggi. Karenanya, control yang ketat terhadap temperatur dan waktu tinggal fasa uap (kurang dari 3 detik) untuk menghasilkan *bio-oil* dengan *yield* yang tinggi (D’Blasi, 2008). Diantara kedua teknik pirolisis yang dijelaskan pada bagian ini, teknik pirolisis cepat merupakan teknik yang lebih disukai karena reaksinya yang cepat dan memberikan *yield bio-oil* yang lebih tinggi.

2. Preparasi Bahan Baku

Hampir semua jenis biomassa dapat digunakan sebagai bahan baku untuk proses pirolisis (Mallick, dkk., 2017). Jenis biomassa yang sering digunakan sebagai bahan baku dalam proses pirolisis diantaranya sekam padi (Chang, 2020), batang kapas (Qian, dkk., 2014), dan cangkang sawit (Greenhalf, dkk., 2012). Proses pirolisis

mensyaratkan ukuran partikel yang kecil untuk biomassa yang digunakan sebagai bahan baku proses pirolisis, yaitu maksimum 2 mm (Fakayode, dkk., 2020).

Ukuran partikel biomassa sebagai bahan baku dalam proses pirolisis merupakan parameter yang sangat penting. Parameter ini memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* dan karakteristik *bio-oil* yang dihasilkan (Lu, dkk., 2010). Ukuran partikel biomassa yang kecil akan menghasilkan transfer kalor yang baik selama berlangsungnya proses pirolisis. Sebaliknya, partikel biomassa yang besar akan menyebabkan transfer kalor yang buruk sehingga akan berakibat pada penurunan *yield bio-oil* yang dihasilkan (Mosier, dkk., 2005; Lu, dkk., 2010). Partikel biomassa yang besar menyebabkan transfer kalor dari permukaan partikel biomassa ke pusat partikel biomassa tidak berlangsung baik sehingga menyebabkan proses pirolisis tidak berlangsung dengan baik (pirolisis tidak dapat sepenuhnya terjadi pada keseluruhan bagian dari partikel biomassa) (Chang, dkk., 2018; Shen, dkk., 2009) menunjukkan bahwa jika ukuran partikel biomassa dikurangi dari 1,5 mm menjadi 0,3 mm maka *yield bio-oil* meningkat sekitar 12–14 % dengan konfigurasi reactor yang sama (menggunakan *fluidized bed pyrolyser*).

Sebagaimana disinggung sebelumnya, jenis biomassa memiliki pengaruh yang signifikan terhadap proses pirolisis, jumlah (*yield*) dan sifat *bio-oil* yang dihasilkan. Zadeh, dkk., (2020) telah merangkum beberapa biomassa yang telah dieksplorasi sebagai bahan baku pirolisis. Ditunjukkan bahwa biomassa dari kayu (dapat diperoleh dari limbah industri atau pengolahan kayu dan hasil hutan) mampu memberikan *yield bio-oil* yang relatif tinggi (76% dari biomassa kering) sebagaimana dilaporkan oleh Chen, dkk., (2012). Selain itu, Zadeh, dkk., (2020) juga menunjukkan bahwa biomassa yang berasal dari kayu-kayuan memiliki densitas energi

yang tinggi yang dilihat dari kandungan karbon dan hydrogen yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan biomassa lain.

3. Produk Pirolisis

Pada proses pirolisis, produk yang paling diinginkan adalah produk volatile, ringan, yang dapat dikondensasikan, yaitu *bio-oil*. *Yield bio-oil* meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur pirolisis hingga mencapai temperatur tertentu. Kenaikan temperatur lebih lanjut akan berakibat pada penurunan *yiels bio-oil* (Rahman, dkk., 2015). Karenanya kondisi operasi saat proses pirolisis berlangsung sangat mempengaruhi *yield bio-oil*.

Tabel 6.1. Karakteristik Umum *Bio-oil* hasil Pirolisis Biomassa Lignoselulosa (Zadeh, dkk., 2020; Bridgwater, 2012).

Sifat <i>bio-oil</i>	Nilai
Kandungan <i>moisture</i> (%)	25
pH	2,5
Kandungan unsur-unsur (%)	
C	56
H	6
O	38
N	0-0,1
Nilai kalor (MJ/kg)	17
Viskositas mPa s	40-100
Kandungan padatan (%)	0,1
Residu setelah distilasi vakum (%)	Hingga 50%

Meskipun *syngas* juga dihasilkan dalam proses ini, namun produk ini bukan merupakan produk target. *Syngas* lebih banyak dihasilkan dan merupakan produk target pada proses gasifikasi. *Bio-oil* merupakan campuran kompleks dari ratusan senyawa organik yang dapat berupa senyawa-senyawa alkana, aromatic, fenolik, keton, ester, eter, dan alkohol (Zadeh, dkk., 2020). Selain itu, fraksi berat seperti oligomer juga teridentifikasi dalam *bio-oil* produk pirolisis biomassa (Banu, dkk., 2019).



(a)

(b)

Gambar 6.8. Kenampakan Fisik (a) *bio-oil* dan (b) *bio-char* yang Dihasilkan dari Pirolisis Serbuk Gergaji Kayu Mahoni pada Temperatur 550°C (Kadarwati, dkk., 2020).

Bio-oil yang dihasilkan dari pirolisis biomassa berupa cairan pekat dengan warna kecokelatan dan bau menyengat (Gambar 6.8a). Jenis biomassa dan kondisi operasi proses pirolisis sangat berpengaruh pada komposisi kimia *bio-oil* yang dihasilkan sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. *Bio-oil* memiliki karakteristik yang buruk (Tabel 6.1) sehingga penggunaannya sebagai bahan bakar hanya terbatas sebagai bahan bakar untuk *boiler*. *Bio-oil* tidak dapat digunakan sebagai bahan bakar mesin kendaraan bermotor karena kandungan energinya yang rendah dan tingginya kandungan asam dan air (15-35%). Keberadaan air di dalam *bio-oil* dihasilkan dari beberapa reaksi diantaranya reaksi dehidrasi yang terjadi selama proses dekomposisi makromolekul biomassa dalam proses pirolisis berlangsung (Bridgwater, 2012). Keberadaan air di dalam *bio-oil* sangat tidak menguntungkan karena menyebabkan rendahnya nilai kalor dan tingginya keasaman *bio-oil*. Patut diingat bahwa asam-asam organik dalam *bio-oil* akan mudah larut ke dalam air (fasa air) (Bridgwater, 2012).

Sebagaimana telah dijelaskan di awal, bahwa komposisi *bio-oil* sangat bergantung pada beberapa factor diantaranya jenis dan ukuran partikel biomassa yang digunakan sebagai bahan baku, laju pemanasan saat pirolisis berlangsung, dan waktu tinggal fasa

uap. Karakterisasi langsung terhadap *bio-oil* untuk memperoleh informasi lengkap hampir mustahil dilakukan karena *bio-oil* merupakan campuran yang mengandung ratusan senyawa dengan berbagai jenis dan berat molekul, mulai dari air (BM 18 g/mol) hingga fraksi berat seperti *sugar* dan *lignin oligomers*. Karenanya beberapa perlakuan awal dikembangkan untuk memudahkan analisis dan karakterisasi *bio-oil* diantaranya distilasi, emulsifikasi, adsorpsi dan ekstraksi pelarut. Dari metode-metode tersebut, ekstraksi pelarut dilaporkan memiliki efisiensi yang tinggi untuk memisahkan golongan-golongan senyawa organik dalam *bio-oil* dari *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis (Yang, dkk., 2014). Beberapa pelarut organik yang dapat digunakan dalam proses ini diantaranya metanol, butanon, diklorometana, heksana, dietil-eter, aseton, dan etil asetat.

Ekstraksi menggunakan campuran juga dilaporkan memiliki efisiensi tinggi untuk melakukan fraksinasi senyawa-senyawa dalam *bio-oil* (Yang, dkk., 2014). Ekstraksi pelarut didasarkan pada kesamaan polaritas antara pelarut yang digunakan dan senyawa yang hendak diekstrak. Keuntungan menggunakan metode ini diantaranya kemampuan untuk mengekstrak satu golongan (*family*) senyawa dengan karakteristik mirip sekaligus dari *bio-oil* menggunakan pelarut tertentu (Ren, dkk., 2017). Dengan metode ini lebih dari sepuluh golongan/*family* senyawa dalam *bio-oil* telah berhasil difraksinasi diantaranya senyawa aromatik, keton, fenolik, gula, eter, alkohol, ester, dan furan (Ren, dkk., 2017). Hasil-hasil penelitian menunjukkan bahwa sebagian besar senyawa-senyawa yang diekstrak dari *bio-oil* berupa senyawa-senyawa yang mengandung gugus fungsi beroksigen (*oxygen-containing functional groups*) yang memiliki polaritas tinggi dan larut dalam air (Wang, 2013).

Selain *bio-oil*, *syngas* dan *bio-char* juga dihasilkan dalam proses pirolisis dengan proporsi yang berbeda bergantung pada jenis biomassa yang digunakan sebagai bahan baku, parameter operasi

selama berlangsungnya proses pirolisis dan konfigurasi reactor. Diantara parameter operasi dalam proses pirolisis, temperatur merupakan parameter paling penting (Zadeh, dkk., 2020) karena parameter ini secara langsung mempengaruhi proses produksi *bio-oil*. Pada temperatur yang tinggi, *yield bio-char* turun dengan besaran yang signifikan karena terjadinya dekomposisi primer terhadap komponen-komponen lignoselulosa pada sebagaimana diketahui bahwa pembentukan *char* terjadi pada dekomposisi termal sekunder (Jeong, dkk., 2015; Doumer, dkk., 2015).

Produk gas utama yang dihasilkan dalam pirolisis biomassa lignoselulosa adalah H_2 , gas-gas hidrokarbon (C_1-C_4), CO_2 , dan CO (Moreno dan Font, 2015). Pada temperatur pirolisis yang rendah, *yield* produk gas yang dihasilkan akan lebih rendah pula. Pada temperatur tinggi, dekomposisi terhadap komponen lignoselulosa dalam biomassa berlangsung lebih baik dan dilanjutkan dengan reaksi-reaksi sekunder yang menghasilkan produk gas (Putro, dkk., 2016). Penggunaan katalis berbasis zeolite akan mendorong reaksi perengkahan (*cracking*) sehingga *yield* produk gas akan meningkat (Lewandowski, dkk., 2019). Gas CO_2 utamanya berasal dari dekomposisi gugus-gugus karbonil dan karboksil selama proses pirolisis sedangkan gas CO utamanya dihasilkan dari pemutusan ikatan C-O-C dan C=O (Moreno dan Font, 2015). Kedua gas ini akan dihasilkan dalam jumlah besar pada proses pirolisis dengan temperatur tinggi karena berasal dari depolarisasi lignin yang hanya dapat terdekomposisi pada temperatur tinggi (Moreno dan Font, 2015). Sementara itu, H_2 dihasilkan dari pemutusan gugus-gugus fungsi C-H dan aromatic (Moreno dan Font, 2015).

Produk *solid* proses pirolisis biomassa lignoselulosa adalah *bio-char* (Gambar 8b), dengan kandungan karbon berkisar 65–90% (Qambrani, dkk., 2017). Karakteristik *bio-char* utamanya kandungan karbonnya sangat ditentukan oleh tipe biomassa dan kondisi operasi proses pirolisis yang digunakan. *Bio-char* dengan *yield* yang tinggi dihasilkan dari proses pirolisis biomassa dengan

kandungan lignin tinggi (Demirbas, 2006). Selain itu, pirolisis lambat akan menghasilkan *yield bio-char* yang lebih tinggi. Oleh karenanya teknik ini digunakan jika produk yang dikehendaki adalah *bio-char*. *Bio-char* memiliki resistensi yang tinggi terhadap dekomposisi oleh mikroba. Oleh karenanya, *bio-char* bersifat stabil dalam jangka waktu yang lama (1.000 hingga 10.000 tahun) (Ghani, dkk., 2013; Lehmann, 2009).

Baru-baru ini, perhatian khusus pada pemanfaatan *bio-char* sebagai sumber karbon dan nitrogen (Qambrani, dkk., 2017; Lee, dkk., 2013) pada proses pemulihan tanah dan sebagai adsorben untuk menghilangkan polutan dalam tanah, air maupun gas (Oliveira, dkk., 2017; Uchimiya, dkk., 2011) telah banyak dilaporkan. *Bio-char* memiliki berbagai karakteristik unik diantaranya memiliki kapasitas adsorpsi, luas permukaan spesifik, porositas, dan kapasitas pertukaran ion yang tinggi (Uchimiya, dkk., 2011). *Bio-char* memiliki struktur berpori dengan gugus-gugus fungsi yang mengandung oksigen (Demirbas, 2006). Keberadaan gugus-gugus fungsi yang mengandung oksigen dalam *bio-char* kemungkinan merupakan factor yang menyebabkan kemampuan *bio-char* sebagai adsorben untuk logam berat seperti timbal, nikel, cadmium dan tembaga pada tanah yang terkontaminasi (Uchimiya, dkk., 2010).

Kegunaan lain dari *bio-char* adalah sebagai bahan baku sintesis material baru untuk elektroda superkapasitor (Najib dan Erdem, 2019; González, dkk., 2016). Baterai dan kapasitor selama ini dikenal sebagai sistem penyimpanan energi dan telah menyita perhatian besar dari para peneliti dalam beberapa tahun terakhir.

D. SIMPULAN

Valorisasi biomassa lignoselulosa dapat menghasilkan sumber energi baru terbarukan yang berupa *syngas*, *bio-oil*, dan *bio-char* dengan komposisi produk bervariasi bergantung tipe biomassa dan

jenis teknik valorisasi yang digunakan. Teknik pirolisis cepat merupakan teknik yang menjanjikan untuk memproduksi kandidat bahan bakar cair baru dan terbarukan berupa *bio-oil* sebagai produk dominan dengan produk samping *syngas* dan *bio-char*. *Bio-oil* bersifat tidak stabil dan korosif. Oleh karenanya proses *upgrading* sangat diperlukan untuk mengikatkan kualitasnya sebagai kandidat bahan bakar di masa depan. Komposisi kimianya sangat bergantung pada bahan baku biomassa lignoselulosa yang digunakan dalam proses pirolisis, konfigurasi reactor yang digunakan dan kondisi operasi selama proses pirolisis berlangsung. Produk samping proses pirolisis (yaitu *syngas* dan *bio-char*) juga dapat dijadikan sumber energi baru dan dimanfaatkan dalam berbagai bidang lain. *Bio-char* dapat dimanfaatkan sebagai *bio-fertilizer* untuk mengembalikan keadaan tanah dan bahan baku dalam sintesis material fungsional seperti adsorben, pengemban katalis, dan superkapasitor.

Daftar Pustaka

- Abdulkhani, A., Karimi, A., Mirshokraie, A., Hamzeh, Y., Marlin, N., Mortha, G. 2010. Isolation and chemical structure characterization of enzymatic lignin from *Populus deltoides* wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 118: 469–479.
- Alessio, F., Ranzi, E. 2019. Modelling of Thermochemical Conversion of Biomasses in Elsevier Reference Collection in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Attia, M., Farag, S., Habibzadeh, S., Hamzehlouia, S., Chaouki, J. 2016. Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Energy and Chemicals: A Critical Review. *Current Organic Chemistry* 20(23): 2458–2479.
- Bajpai, P. 2018. Wood and Fiber Fundamentals in Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition) vol 1: Raw Material and Pulp Making: 19-74.

- Balat, M. 2009. Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products. *Energy Sources, Part A* 31(6): 516-526.
- Banu J.R., Kavitha, S., Kannah, R.Y., Devi, T.P., Gunasekaran, M., Kim, S.H., Kumar, G. 2019. A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresour. Technol.* 290: 121790.
- BP Statistical Review of World Energy and the BP Energy Outlook. 2019. BP Statistical Review-2019 Indonesia's Energy Market in 2018. bp.com/statsreview.
- Bridgwater, A.V. 2004. Biomass fast pyrolysis. *Therm Sci* 8(2): 21-49.
- Bridgwater, A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38: 68-94.
- Bridgwater, A.V. 2018. Pyrolysis of Solid Biomass: Basics, Processes, and Products. In: Meyers R. (eds) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York: Springer.
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sust Energy Rev* 4(1): 1-73.
- Butterman, H.C., Castaldi, M.J. 2010. Biomass to Fuels: Impact of Reaction Medium and Heating Rate. *Environmental Engineering Science* 27(7): 539-555.
- Chang, Q. Gao, R., Li, H., Yu, G., Liu, X., Wang, F. 2018. Understanding of formation mechanisms of fine particles formed during rapid pyrolysis of biomass. *Fuel* 216: 538-547.
- Chang, S.H. 2020. Rice Husk and Its Pretreatments for Bio-oil Production via Fast Pyrolysis: A Review. *Bioenergy Res.* 13: 23-42.
- Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H. 2012. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresour. Technol.* 107: 411-418.
- Cherubini, F., Strømman, A.H. 2011. Principles of Biorefining in Biofuels: 3-24.

- D'Blasi, C. 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34: 47–90.
- Demirbas, A. 2006. Production and characterization of bio-chars from biomass via pyrolysis. *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 28: 413–422.
- Demirbas, A., Arin, G. 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources* 24: 471-482.
- Doumer, M.E., Arízaga, G.G.C., Da Silva, D.A., Yamamoto, C.I., Novotny, E.H., Santos, J.M., Dos Santos, L.O., Wisniewski, A., De Andrade, J.B., Mangrich, A.S. 2015 Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113: 434–443.
- Escudero-Oñate, C., Fiol, N., Poch J., Villaescusa, 2017. I. Valorisation of Lignocellulosic Biomass Wastes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Streams: A Review in: Tumuluru, J.S. (Eds). *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*. IntechOpen. DOI: 10.5772/65958.
- Fakayode, O.A., Aboagarib, E.A.A., Zhou, C., Ma, H. 2020. Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar—A review. *Bioresour. Technol.* 297: 122–408.
- Farzad, S., Mandegari, M.A., Görgens, J.F. 2016. A critical review on biomass gasification, co-gasification, and their environmental assessments. *Biofuel* 12: 483-495.
- Ghani, W.A.W.A.K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R.T., Taufiq-Yap, Y.H., Rashid, U., Al-Muhtaseb, A.H. 2013. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Ind. Crops Prod.* 44: 18–24.

- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M.D. Wagner, N., Gorini, R. 2019. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews* 24: 38-50.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R. 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58: 1189–1206.
- Greenhalf, C.E., Nowakowski, D.J., Harms, A.B., Titiloye, J.O., Bridgwater, A.V. 2012. Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates—Implications for selective pyrolysis. *Fuel* 93: 692–702.
- Haider, K.M., Guggenberger, G. 2005. Organic Matter—Genesis and Formation in *Encyclopedia of Soils in the Environment*: 93-101.
- Himmel, M.E., Ding, S.Y., Johnson, D.K., Adney, W.S., Nimlos, M.R., Brady, J.W., Foust, T.D. 2007. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science* 315(5813): 804-807.
- Holladay, J., White, J., Bozell, J., Johnson, D. 2007. Top Value-Added Chemicals from Biomass. Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin.
- Jeong, Y.W., Choi, S.K., Choi, Y.S., Kim, S.J. 2015. Production of biocrude-oil from swine manure by fast pyrolysis and analysis of its characteristics. *Renew. Energy* 79: 14–19.
- Jing, Y., Guo, Y., Xia, Q., Liu, X., Wang, Y. 2019. Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. *Chem* 5: 2520–2546.
- Kadarwati, S. Qurrochman, T. Kurniawan C., Jumaeri, Kasmui. 2020. Feasibility study on the utilization of mahogany (*Swietenia macrophylla* King) wood as a raw material in the bio-oil production. *Journal of Physics Conference Series* 1567:022029.

- Khazraji, A.C., Robert, S. 2013. Interaction Effects between Cellulose and Water in Nanocrystalline and Amorphous Regions: A Novel Approach Using Molecular Modeling. *Journal of Nanomaterials* 2013. Nomor artikel 409676. 10 halaman.
- Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A. 2009. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies* 2: 556-581.
- Kweku, D.K., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K.A., Danso, K.B., Oti-Mensah, E.A., Quachie, A.T., Adormaa, B.B. 2017. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research & Reports* 17(6): 1-9.
- Lam, S.S., Chase, H.A. 2012. A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies* 5: 4209-4232.
- Lee, Y., Eum, P.R.B., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J.H., Hyun, S. 2013. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae* 1. *Bioresour. Technol.* 130: 345–350.
- Lehmann, J. 2009. Biological carbon sequestration must and can be a win-win approach. *Clim. Change* 97: 459–463.
- Lewandowski, W.M., Januszewicz, K., Kosakowski, W. 2019. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 140: 25–53.
- Liu, X., Wang, X., Yao, S., Jiang, Y., Guan, J., Mu, X. 2014. Recent advances in the production of polyols from lignocellulosic biomass and biomass-derived compounds. *RSC Adv.* 4: 49501-49520.
- Lu, H., Ip, E., Scott, J., Foster, P., Vickers, M., Baxter, L.L. 2010. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel* 89: 1156–1168.
- Lu, H., Ip, E., Scott, J., Foster, P., Vickers, M., Baxter, L.L. 2010. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel* 89: 1156–1168.

- Lu, Q., Li, W.Z., Zhu, X.F. 2009. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Convers. Manag.* 50: 1376–1383.
- Luo, Z., Zhou, J. 2012. Thermal Conversion of Biomass. In: Chen, WY., Seiner, J., Suzuki, T., Lackner, M. (eds) *Handbook of Climate Change Mitigation*. New York: Springer.s
- Machmudah, S., Wahyudiono, Kanda, K., Goto, M. 2017. Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water in Water Extraction of Bioactive Compounds: From Plants to Drug Development: 69-107
- Mallick, D., Mahanta, P., Moholkar, V.S. 2017. Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering. *Fuel* 204: 106–128.
- Mandø, M. 2013. Direct combustion of biomass In: *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*: 61-83.
- McKendry, P. 2002a. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol* 83(1): 47-54.
- McKendry, P. 2002b. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresour Technol* 83(1): 55-63.
- Menendez, J., Loredó, J. 2018. Biomass Production in Surface Mines: Renewable Energy Source for Power Plants. *WSEAS Transactions on Environment and Development* 14: 205-211.
- Moreno, A.I. Font, R. 2015. Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113: 464–473.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96: 673–686.
- Najib, S., Erdem, E. 2019. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review. *Nanoscale Adv.* 1: 2817–2827.

- Oliveira, F.R., Patel, A.K., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., Khanal, S.K. 2017. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresour. Technol.* 246: 110–122.
- Putro, J.N., Soetaredjo, F.E., Lin, S.Y., Ju, Y.H., Ismadji, S. 2016. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. *RSC Adv.* 6: 46834–46852.
- Qambrani, N.A., Rahman, M.M., Won, S., Shim, S., Ra, C. 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79: 255–273.
- Qian, Y., Zhang, J., Wang, J. 2014. Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation. *Bioresour. Technol.* 174: 95–102.
- Rahman, A.A., Sulaiman, F., Abdullah, N. 2015. Effect of temperature on pyrolysis product of empty fruit bunches. *AIP Conf. Proc.* 1657: 4915150.
- Ren, S., Ye, X.P., Borole, A.P. 2017. Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 123: 30–39.
- Sannigrahi, P., Pu, Y., Ragauskas, A. 2010. Cellulosic biorefineries—unleashing lignin opportunities. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 2(5–6): 383–393.
- Scheller, H.V., Ulvskov, P. 2010. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* 61:263–289.
- Sharma, D., Saini, A. 2020. Lignocellulosic Waste Valorization and Biorefineries Concept. In: *Lignocellulosic Ethanol Production from a Biorefinery Perspective*. Singapore: Springer.
- Shen, J., Wang, X.S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M.J., Li, C.Z. 2009. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel* 88: 1810–1817.

- Sipilä, K. 1993. New power production technologies: various options for biomass and cogeneration. *Bioresour. Technol.* 46: 5–12.
- Stiegel, G.J., Maxwell, R.C. 2001. Gasification technologies: The path to clean, affordable energy in the 21st century. *Fuel Process. Technol.* 71: 79–97.
- Tajali, A. 2015. *Panduan Penilaian Potensi Biomassa Sebagai Sumber Energi Alternatif di Indonesia*. Jakarta: Penabulu Alliance.
- Timilsina, G.R. 2014. Biofuels in the long-run global energy supply mix for transportation. *Phil. Trans. R. Soc. A* 372: 20120323.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S.; Wartelle, L.H.; Rodgers, J.E. 2010. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J. Agric. Food Chem.* 58(9): 5538–5544.
- Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A., Lima, I.M. 2011. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *J. Agric. Food Chem.* 59: 2501–2510.
- van Haveren, J., Scott, E.L., Sanders, J. 2008. Bulk chemicals from biomass. *Biofuels, bioproducts and biorefining* 2(1): 41-57.
- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., Boerjan, W. 2010. Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiology* 153: 895–905.
- Wang, S. 2013. High-Efficiency Separation of Bio-Oil. In *Biomass Now—Sustainable Growth and Use; Books on Demand: Norderstedt, Jerman*.
- Whitty, K.J., Zhang, H.R., Eddings, E.G. 2008. Emission from syngas combustion. *Combust. Sci. Technol.* 180: 1117–1136.
- Wu, L., Moteki, T., Gokhale, A.A., Flaherty, D.W., Toste, F.D. 2016. Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond. *Chem* 1: 32–58.

- Xu, Y., Hu, X., Li, W., Shi, Y. 2011. Preparation and Characterization of Bio-oil from Biomass in: Shaukat, S.S. Progress in Biomass and Bioenergy Production. IntechOpen.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45(5): 651-671.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conv Manag* 45: 651-671.
- Yang, J., He, Q., Yang, L. 2019. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. *Appl. Energy* 250: 926–945.
- Yang, X., Lyu, H., Chen, K., Zhu, X., Zhang, S., Chen, J. 2014. Selective Extraction of Bio-oil from Hydrothermal Liquefaction of *Salix psammophila* by Organic Solvents with Different Polarities through Multistep Extraction Separation. *BioResources* 9: 5219–5233.
- Zadeh, Z.E., Abdulkhani, A., Aboelazayem, O., Saha, B. 2020. Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading. *Processes* 8: 799-830.
- Zafar, S. 2020. Thermal Conversion of Biomass tersedia di <https://www.bioenergyconsult.com/biomass-pyrolysis/>
- Zhou, C.H., Xia, X., Lin, C.X., Tong, D.S., Beltramini, J. 2011. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews* 40(11): 5588–5617.