



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### II.1 Secara Umum

Kakao merupakan tanaman perkebunan yang memiliki nama ilmiah *Theobroma cacao* L. kakao sendiri memiliki beberapa bagian yang dapat dimanfaatkan seperti buah, biji sekaligus kulitnya. kulit kakao merupakan salah satu bagian tanaman kakao yang jarang dimanfaatkan. Kandungan kimia yang dimiliki oleh kulit kakao membuat kulit kakao berpotensi sebagai bahan bakar padat melalui proses termokimia. Selain melalui proses termokimia, perlu dilakukan Perendaman dengan menggunakan larutan asam sulfat terhadap kulit kakao untuk memaksimalkan karakteristik produk karbon.

##### II.1.1 Biomassa

Biomassa didefinisikan sebagai material organik yang berasal dari hasil proses fotosintesis, yang mencakup baik produk utama maupun limbahnya. Keberadaannya dapat dijumpai dalam berbagai bentuk, seperti tanaman, pepohonan, rumput-rumputan, umbi-umbian, serta berbagai jenis limbah pertanian, kehutanan, dan bahkan kotoran hewan ternak. Pemanfaatan biomassa sangatlah beragam, tidak terbatas hanya untuk memenuhi kebutuhan pangan, pakan ternak, minyak nabati, dan bahan konstruksi, tetapi juga berperan penting dalam penyediaan energi. Secara khusus, jenis biomassa yang nilai ekonominya rendah atau yang berstatus sebagai limbah dari proses produksi primer merupakan jenis yang paling umum dikonversi menjadi bahan bakar. Salah satu keunggulan utama sumber energi biomassa adalah sifatnya yang terbarukan (*renewable*), sehingga menjamin ketersediaan pasokan energi yang berkelanjutan (*sustainable*) di masa depan (Panduri, 2020).



## II.1.2 Konversi Energi Biomassa

Prinsip dasar pemanfaatan biomassa untuk menghasilkan energi termal dapat dilakukan melalui teknik pembakaran sederhana, dimana material organik tersebut dibakar untuk melepaskan energi panas. Secara umum, terdapat tiga pendekatan teknologi utama dalam mengonversi biomassa menjadi berbagai bentuk bahan bakar, yaitu:

1. Pembakaran langsung, Metode ini merepresentasikan teknologi paling dasar dalam pemanfaatan biomassa, mengingat karakteristik alami kebanyakan material biomassa yang memang dapat langsung dibakar. Namun demikian, untuk optimasi proses, beberapa jenis biomassa tertentu memerlukan *pretreatment* melalui tahap pengeringan dan densifikasi guna meningkatkan kepraktisan dalam handling dan pemanfaatan.
2. Konversi termokimiawi, Kategori teknologi ini mengandalkan proses perlakuan thermal untuk menginisiasi dan mengendalikan reaksi kimia tertentu yang bertujuan mengubah biomassa menjadi produk bahan bakar. Proses-proses yang termasuk dalam kategori ini antara lain pirolisis, gasifikasi, dan torrefaksi.
3. Konversi biokimiawi, Pendekatan ini memanfaatkan aktivitas mikroorganisme atau enzim dalam mendegradasi material biomassa melalui proses biologis untuk menghasilkan bahan bakar. Contoh penerapannya meliputi proses fermentasi untuk memproduksi bioetanol dan digesti anaerobik untuk menghasilkan biogas (Parinduri, 2020).

## II.1.3 Kulit Kakao

Indonesia menempati posisi ketiga secara global sebagai produsen kakao terbesar, di bawah Pantai Gading dan Ghana. Data dari Badan Pusat Statistik (BPS) mencatat capaian produksi nasional pada tahun 2022 sebesar 667.300 ton. Volume produksi yang tinggi ini secara langsung berkorelasi dengan peningkatan limbah atau hasil samping yang dihasilkan. Secara anatomi, buah kakao tersusun atas tiga bagian utama, yaitu kulit buah yang mendominasi 75% dari total buah, diikuti kulit



biji sebesar 22%, dan plasenta sebesar 3%. Kulit buah kakao memiliki karakteristik fisik yang khas, antara lain teksturnya yang kasar, dengan struktur yang tebal dan keras yang berfungsi sebagai pelindung biji. Dari sisi komposisi kimia, kandungan lignin yang tinggi pada kulit kakao berkaitan langsung dengan kadar karbon terikat yang signifikan. Hal ini berpengaruh terhadap nilai kalor yang dihasilkan, mengingat karbon merupakan komponen utama penyusun lignin. Dalam konteks penyimpanan karbon, biomassa sering dijadikan acuan karena sekitar setengah dari biomassa tanaman terdiri atas unsur karbon (Lestari, 2020). Temuan penelitian lebih lanjut oleh Sena (2021) mengungkapkan komposisi kimia kulit kakao, yaitu 35,4% selulosa, 37% hemiselulosa, dan 14,7% lignin.

**Tabel II. 1 Kandungan Kimia Kulit Kakao**

Komponen	Proporsi, %
Ca	25,8
K	66,4
P	1,7
Mg	1

## II.2 Landasan Teori

Pada proses penelitian yang dilakukan terdapat proses berupa preparasi bahan baku, yaitu kulit buah kakao. Perendaman kulit kakao dengan asam sulfat merupakan langkah penting dalam proses *pretreatment* untuk meningkatkan karakteristik karbon bahan baku. Proses Perendaman dengan larutan asam diharapkan dapat menurunkan kadar abu pada produk karbon. Setelah proses Perendaman, biomassa kulit kakao yang telah dipreparasi dilanjutkan dengan proses torefaksi. Torefaksi merupakan proses pemanasan tanpa oksigen pada suhu tertentu. Proses ini meningkatkan reaktivitas karbon, mengurangi kadar air, dan menghasilkan bahan bakar padat yang lebih stabil dan efisien dalam pembakaran. Kombinasi Perendaman dengan asam sulfat dan torefaksi diharapkan dapat mengoptimalkan kualitas karbon dari kulit kakao untuk aplikasi industri energi dengan mengurangi pengotor yang dapat mengganggu proses pembakaran.



---

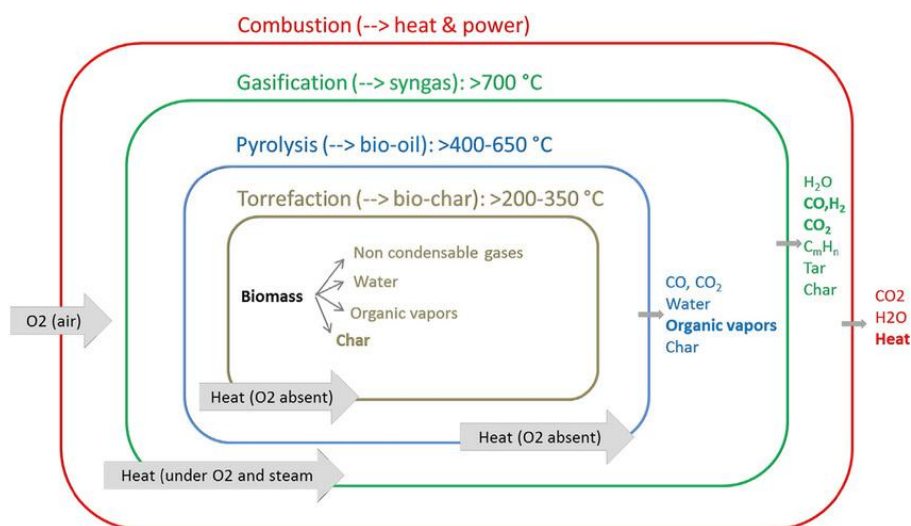
### II.2.1 Pengaruh Perendaman dengan Larutan Asam

Penerapan *pretreatment* pada biomassa memegang peran krusial dalam menentukan kualitas produk akhir yang dihasilkan untuk keperluan bahan bakar. Salah satu metode *pretreatment* yang umum diaplikasikan adalah perendaman, yang dirancang untuk mencapai beberapa tujuan, termasuk reduksi kadar abu. Abu sendiri didefinisikan sebagai residu berjenis anorganik sisa dari proses pembakaran. Upaya menekan kadar abu ini dapat dilakukan melalui pendekatan kimiawi, yaitu dengan mengurangi kandungan logam berat dalam abu hasil pembakaran. Mekanismenya adalah dengan melarutkan unsur-unsur logam tersebut ke dalam larutan asam. Dalam proses ini, senyawa logam oksida yang terikat dalam struktur abu akan mengalami transformasi menjadi ion logam yang terlepas dan terlarut dalam medium asam. Keunggulan tambahan dari penggunaan larutan asam anorganik adalah kemampuannya dalam mereduksi kadar sulfur yang terdapat dalam bahan baku. Hal ini penting mengingat adanya korelasi negatif antara kadar abu dengan nilai kalor, dimana peningkatan kadar abu akan menurunkan kualitas pembakaran (Pratama, 2021). (Mardina et al., 2016)

### II.2.2 Torefaksi

Torefaksi merupakan salah satu metode konversi termokimia yang diaplikasikan pada material berkarbon, termasuk di dalamnya berbagai jenis biomassa. Proses ini dinilai sangat sesuai untuk diaplikasikan pada bahan baku berbasis lignoselulosa, mengingat dekomposisi senyawa lignoselulosa terjadi pada kisaran suhu yang sama dengan kondisi operasi torefaksi. Secara operasional, torefaksi berlangsung dalam tekanan atmosfer (1 atm) dengan kisaran suhu 200-350°C dalam lingkungan non-oksidatif, dimana kadar oksigen dijaga pada tingkat minimal atau bahkan nihil. Beberapa parameter proses memegang peranan penting dalam menentukan hasil torefaksi, dengan suhu dan waktu tinggal (*residence time*) sebagai faktor paling kritis. Suhu operasi secara langsung berhubungan dengan tingkat dekomposisi termal yang berlangsung - peningkatan suhu akan mengakibatkan intensitas dekomposisi yang lebih besar. Sementara itu, durasi

waktu tinggal menentukan lamanya material mengalami perlakuan termal; semakin panjang waktu tinggal, maka semakin banyak pula dekomposisi termal yang terjadi. Sebagai hasil dari proses ini, dihasilkan padatan karbon dengan densitas energi yang tinggi, membuatnya cocok untuk berbagai aplikasi industri energi, termasuk sebagai bahan co-firing dalam Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) batubara. Di samping torefaksi, terdapat beberapa alternatif proses termokimia lain untuk pengolahan biomassa, seperti pirolisis, gasifikasi, dan pembakaran langsung. Masing-masing proses ini memiliki karakteristik dan mekanisme yang berbeda, sebagaimana diilustrasikan dalam gambar berikut:



**Gambar II. 1 Skema Perbedaan Perlakuan Thermokimia pada Biomassa**

Torefaksi merupakan proses yang secara umum berlangsung pada suhu 200-350oC dengan kondisi inert untuk mencegah oksidasi dan pembakaran bahan baku. Proses ini diawali dengan penguapan air, diikuti dengan devolatilisasi parsial. Arang, yang merupakan produk utama, mempunyai kepadatan energi yang tinggi. Pirolisis merupakan proses dekomposisi termokimia dengan kondisi kekurangan oksigen dengan suhu berkisar 400-650°C. Produk utama dari proses pirolisis terhadap biomassa merupakan cairan yang merupakan akibat dari kondensasi zat-zat pada biomassa yang mudah menguap, cairan ini dapat diolah menjadi *bio-oil*. Gasifikasi merupakan proses oksidasi parsial terhadap biomassa dengan suplai oksigen yang rendah (dengan Batasan tertentu) sehingga terjadi pembakaran, dengan kisaran suhu operasi 800-1200°C. Produk utama gasifikasi adalah gas (biasa



disebut syngas) yang merupakan campuran karbon monoksida, hidrogen, karbon dioksida, metana. Selain gas, produk gasifikasi mengandung sejumlah komponen yang tidak diinginkan seperti partikulat materi, tar, logam alkali, klorin, dan sulfida. Pembakaran atau *combustion* merupakan proses termokimia dengan suplai oksigen untuk menghasilkan energi dari proses pembakaran (Matsakas et al., 2017) .

### II.2.3 Mekanisme Dekomposisi Biomassa

Torefaksi merupakan teknik konversi termal yang mengaplikasikan pemanasan dalam kisaran suhu 250-350°C terhadap material organik dalam atmosfer dengan kandungan oksigen minimal. Selama proses pemanasan berlangsung, energi panas yang diberikan akan memicu reaksi oksidasi terbatas, menyebabkan terurainya molekul karbon kompleks menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana, dengan produk dominan berupa arang atau karbon padat. Hasil keluaran dari proses torefaksi terdiri atas tiga bentuk, yaitu arang (karbon padat), tar (fraksi minyak), serta gas-gas permanen seperti metana ( $\text{CH}_4$ ), hidrogen ( $\text{H}_2$ ), karbon monoksida ( $\text{CO}$ ), dan karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ). Secara mekanistik, proses torefaksi dapat dijelaskan melalui tiga tahapan fundamental. Tahap pertama adalah depolimerisasi, dimana biomassa mengalami pemutusan rantai polimer menjadi struktur yang lebih sederhana. Perubahan ini menyebabkan modifikasi komposisi kimia biomassa secara signifikan, yang dapat mencakup pembentukan ikatan baru maupun reduksi komponen kimia tertentu. Tahap berikutnya adalah devolatilisasi, yaitu mekanisme pelepasan komponen volatil atau zat terbang dari struktur biomassa. Tahap akhir adalah karbonisasi, yang ditandai dengan peningkatan rasio karbon tetap dalam padatan setelah melalui proses penyederhanaan struktur dan pelepasan komponen volatil (Wenas, 2021)

### II.2.4 Karakteristik Bahan Bakar

Dalam konteks pemanfaatan biomassa sebagai sumber energi, terdapat sejumlah parameter kualitas yang harus memenuhi standar tertentu berdasarkan karakteristik penyusunnya. Analisis proksimat menjadi salah satu pendekatan



evaluasi yang mengukur beberapa parameter kritikal, mencakup nilai kalor, kadar air (moisture content), kadar abu (ash content), kadar zat terbang (volatile matter), dan kadar karbon terikat (fixed carbon) (Lestari, 2020). Evaluasi lebih lanjut dapat dilakukan melalui serangkaian pengujian karakteristik terhadap komponen-komponen penyusun bahan bakar tersebut. Sebagai langkah awal dalam menilai kualitas produk padatan karbon, analisis proksimat berfokus pada pengujian sifat-sifat fisik material. Hasil pengujian ini kemudian dibandingkan dengan acuan standar mutu yang ditetapkan dalam SNI 8675-2018 untuk padatan karbon, sebagaimana tercantum dalam tabel di bawah ini :

**Tabel II. 2 Standar Biomassa untuk Energi**

Parameter	SNI 8675-2018
Kadar Air (%)	Maks. 12
Kadar Abu (%)	Maks. 5
Kadar Zat Terbang (%)	Maks. 80
Karbon Terikat (%)	Min. 14
Nilai Kalor (kal/gr)	Min. 4000

a. *Total Moisture* (Kadar Air)

Rendahnya kadar air dalam bahan bakar padat berkorelasi positif dengan peningkatan nilai kalor, suatu fenomena yang dipengaruhi oleh sifat higroskopis material tersebut. Sifat ini memungkinkan bahan bakar padat secara alami menyerap dan melepas kelembapan dari lingkungan sekitarnya. Dalam proses pembakaran, kandungan air mempengaruhi karakteristik penyalan, dimana waktu penyalan yang lebih lama justru mengindikasikan kualitas bahan bakar yang lebih baik. Hal ini disebabkan oleh proses penguapan air yang harus terjadi terlebih dahulu sebelum pembakaran utama berlangsung.

b. *Volatile matter* (Kadar Zat Terbang)

Kandungan zat terbang merujuk pada fraksi material yang mudah menguap ketika dipanaskan. Tingginya kadar zat terbang menyebabkan pembakaran berlangsung terlalu cepat sehingga tidak efisien dalam penggunaan bahan bakar.





Sebaliknya, kadar zat terbang yang rendah menghasilkan kualitas padatan karbon yang lebih unggul dengan emisi asap yang minimal saat pembakaran. Komponen zat terbang terdiri dari gas mudah terbakar ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ), uap terkondensasi (tar), serta gas non-flammable ( $CO_2$  dan  $H_2O$ ).

c. *Ash Content* (Kadar Abu)

Abu merepresentasikan senyawa oksida logam anorganik yang tersisa setelah pembakaran sempurna, terutama terdiri dari mineral-mineral non-volatil. Komposisi abu umumnya didominasi senyawa silikon, aluminium, besi, dan kalsium, dengan trace element seperti Na, Ti, K, Mg, Mn dalam bentuk silikat, oksida, sulfat, dan fosfat. Keberadaan abu berbanding terbalik dengan kualitas bahan bakar karena menurunkan nilai kalor dan meningkatkan residu karbon yang tidak terbakar.

d. *Fixed carbon* (Karbon Tetap)

Persentase karbon tetap mengindikasikan proporsi karbon murni dalam padatan yang berperan sebagai penghasil energi utama selama pembakaran. Kualitas bahan bakar padat meningkat seiring dengan peningkatan persentase karbon tetap ini, karena karbon inilah yang secara aktual mengalami oksidasi eksotermik untuk menghasilkan energi kalor. Nilai fixed carbon diperoleh melalui perhitungan: 100% dikurangi total moisture, volatile matter, dan ash content.

e. Nilai Kalor

Nilai kalor merupakan parameter fundamental yang mencerminkan efisiensi energi suatu bahan bakar, di mana tingginya nilai ini mengindikasikan performa pembakaran yang optimal. Terdapat hubungan interdependensi yang kompleks antara nilai kalor dengan komposisi kimia bahan bakar - khususnya kadar karbon tetap dan abu. Peningkatan persentase karbon tetap tidak hanya memperpanjang durasi pembakaran tetapi juga meningkatkan intensitas nyala api secara signifikan, sementara keberadaan senyawa abu anorganik bertindak sebagai inhibitor kalor dengan menyerap sebagian energi panas yang dihasilkan. (Loppies, 2016).





---

### II.2.5 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Pembuatan Padatan Karbon

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi produk padatan karbon tertorefaksi, yaitu:

1. Suhu

Suhu proses torefaksi berperan krusial dalam menentukan kualitas dan sifat produk akhir. Peningkatan suhu menyebabkan konsentrasi karbon dalam biomassa meningkat, sekaligus menguraikan senyawa-senyawa kimia penyebab emisi asap selama pembakaran.

2. Waktu Torefaksi

Penambahan waktu proses torefaksi berbanding lurus dengan peningkatan nilai kalor produk. Fenomena ini terjadi karena perpanjangan waktu tinggal menyebabkan reduksi kadar air yang signifikan. Secara kimiawi, durasi yang lebih panjang memungkinkan konversi unsur  $O_2$  dan  $H_2$  yang lebih komplet menjadi uap air,  $CO$ , dan  $CO_2$  yang teremisi. Kondisi ini menghasilkan peningkatan rasio  $C/O$  dan  $C/H$  yang berpengaruh langsung terhadap kenaikan nilai kalor (Wenas, 2021).

3. Laju pemanasan

Kualitas produk torefaksi memiliki ketergantungan terhadap laju pemanasan, dimana laju yang lebih rendah umumnya menghasilkan kualitas produk yang lebih optimal. Laju pemanasan terkendali memungkinkan konversi biomassa yang lebih sempurna karena memberikan waktu cukup bagi dekomposisi material organik (Aridito, 2019). Kondisi ini particularly menguntungkan untuk meningkatkan yield padatan karbon terkonversi.

4. Ukuran partikel

Keseragaman ukuran partikel biomassa menjadi faktor penting untuk menjamin distribusi panas dan massa yang homogen selama proses torefaksi. Uniformitas dimensi partikel memfasilitasi proses perpindahan panas dan massa yang efektif, sehingga menghasilkan produk dengan karakteristik energi yang lebih konsisten dan unggul.



### II.3 Hipotesis

Pada penelitian ini diperoleh hasil dari perlakuan perendaman menggunakan asam dan proses torefaksi pada variabel yang telah ditentukan akan menghasilkan kadar air kurang dari 12%, kadar abu kurang dari 5%, kadar zat terbang kurang dari 80% dan kadar karbon terikat lebih besar dari 14%. Hasil tersebut sesuai dengan Standar Nasional Indonesia 8675-2018.