

**STUDI PROSES PIROLISIS CAMPURAN BAGAS TEBU DAN MINYAK BIJI
KARET MENJADI *LIQUID FUEL* MENGGUNAKAN ZEOLIT- X
SEBAGAI KATALIS**

(Tesis)

Oleh

AGUSTINA SIMANJUNTAK



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2020**

ABSTRACT

STUDY OF PYROLYSIS OF SUGARCANE BAGASSE TO RUBBER SEED OIL RATIOS TO BECOME LIQUID FUELS PRODUCED BY ZEOLITE-X AS CATALYST

BY

AGUSTINA SIMANJUNTAK

Research about study of pyrolysis has been carried out on processing biomass a mixture of sugarcane bagasse and rubber seed oils was converted into liquid fuel (LF) as alternative fuels using zeolite-X as catalyst was carried out. Zeolite-X was obtained thorough silica synthesis of rice husk and aluminum foil by sol-gel and hydrothermal method at 100 °C for 96 hours with ratio of Si/Al = 2.4. Zeolite-X was then tested as catalyst in the pyrolysis of sugarcane bagasse and rubber seed oil with different composition and amount of raw materials. In the research, pyrolysis of sugarcane bagasse and rubber seed oil carried out with a raw materials composition of 1 : 1 until 1 : 4.

Liquid fuel produced from the raw materials with the ratio of 1 : 3 contains hydrocarbon as main component with relative percentage 87.74 % with several additional component include alcohols, ketones, aldehydes, acids and esters. Furthermore, liquid fuel with raw materials composition of 1 : 3 is used as a

reference for the pyrolysis process with variations in the amount of raw materials sugarcane bagasse and rubber seed oil of 100 : 300; 150 : 450; 200 : 600.

Pyrolysis by comparing the amount of raw materials was carried out and relative percentage of hydrocarbon is not too much different is around 86-89 %. Liquid fuel with ratio of 100 : 300 is purified through a distillation and were analyzed by GC-MS was found to contain hydrocarbon with percentage 92.08 % and alcohol 7.92 %.

Keywords : pyrolysis, sugarcane bagasse, rubber seed oil, zeolite-X, rice husk

ABSTRAK

STUDI PROSES PIROLISIS CAMPURAN BAGAS TEBU DAN MINYAK BIJI KARET MENJADI *LIQUID FUEL* MENGGUNAKAN ZEOLIT-X SEBAGAI KATALIS

Oleh

Agustina Simanjuntak

Penelitian studi pirolisis ini telah dilakukan pada pengolahan biomassa campuran bagas tebu dan minyak biji karet menjadi *liquid fuel* sebagai bahan bakar alternatif dengan menggunakan zeolit-X sebagai katalis. Zeolit-X diperoleh melalui sintesis silika sekam padi dan aluminium foil dengan metode sol-gel dan hidrotermal pada suhu 100 °C selama 96 jam dengan nisbah Si/Al = 2,4. Selanjutnya, dilakukan uji aktivitas katalitik zeolit-X dalam proses pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan komposisi dan jumlah bahan baku yang berbeda.

Pada pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dilakukan dengan komposisi bahan baku 1 : 1 sampai 1 : 4. Perbandingan dengan komposisi bahan baku 1 : 3 memiliki kandungan hidrokarbon yang optimum yaitu 87,74 % dan terdapat senyawa kimia lainnya seperti alkohol, keton, aldehid, asam dan ester. Selanjutnya, komposisi bahan baku awal yaitu 1 : 3 ini digunakan sebagai

acuan untuk proses pirolisis dengan variasi jumlah bahan baku bagas tebu dan minyak biji karet 100 : 300 ; 150 : 450 ; 200 : 600. Dari proses pirolisis dengan perbandingan jumlah bahan baku yang telah dilakukan diperoleh persentase kandungan hidrokarbon yang tidak terlalu jauh berbeda berkisar 86-89 %. *Liquid fuel* dengan perbandingan jumlah bahan baku 100 : 300 dimurnikan melalui proses destilasi dan dikarktersiasi dengan analisis GCMS, diperoleh persentase hidrokarbon berkisar 92,08 % dan alkohol 7,92 %.

Kata Kunci : pirolisis, bagas tebu, minyak biji karet, zeolit-X, sekam padi.

**STUDI PROSES PIROLISIS CAMPURAN BAGAS TEBU DAN MINYAK
BIJI KARET MENJADI *LIQUID FUEL* MENGGUNAKAN ZEOLIT-X
SEBAGAI KATALIS**

Oleh

Agustina Simanjuntak

Tesis

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar
MAGISTER SAINS

Pada

Program Pascasarjana Magister Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2020**

Judul Tesis : **STUDI PROSES PIROLISIS CAMPURAN BAGAS
TEBU DAN MINYAK BIJI KARET MENJADI
LIQUID FUEL MENGGUNAKAN ZEOLIT-X
SEBAGAI KATALIS**

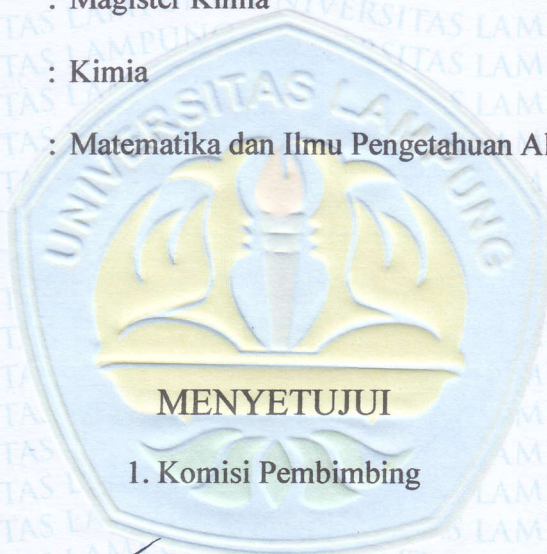
Nama Mahasiswa : **Agustina Simanjuntak**

No. Pokok Mahasiswa : 1627011003

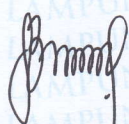
Program Studi : Magister Kimia

Jurusan : Kimia

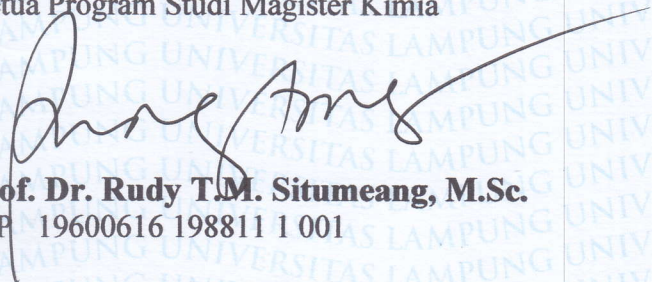
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam




Prof. Wasinton Simanjuntak, Ph.D.
NIP 19590706 198811 1 001


Dr. Kamisah Delilawati Pandiangan, M.Si.
NIP 19721205 199703 2 001

2. Ketua Program Studi Magister Kimia


Prof. Dr. Rudy T.M. Situmeang, M.Sc.
NIP 19600616 198811 1 001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua : **Prof. Wasinton Simanjuntak, Ph.D.**

Sekretaris : **Dr. Kamisah Delilawati Pandiangan, M.Si.**

Penguji Bukan Pembimbing

Anggota : **Prof. Dr. Rudy T.M. Situmeang, M.Sc.**

Anggota : **Prof. Dr. Tati Suhartati, M.S.**

Anggota : **Prof. Dr. Buhani, M.Si.**

2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Dr. Eng. Supto Dwi Yuwono, S.Si., M.T.

NIP 19740705 200003 1 001

3. Direktur Program Pascasarjana

Prof. Dr. Ir. Wan Abbas Zakaria, M.S.

NIP 19610826 198702 1 001

Tanggal Lulus Ujian Tesis: **25 Juni 2020**

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan dengan sebenarnya bahwa :

1. Tesis dengan judul “Studi Proses Pirolisis Campuran Bagas Tebu dan Minyak Biji Karet Menjadi *Liquid Fuel* Menggunakan Zeolit-X Sebagai Katalis” adalah karya saya sendiri dan saya tidak melakukan penjiplakan atas karya penulisan dengan cara yang tidak sesuai dengan tata etika ilmunan yang berlaku dalam masyarakat akademik atau yang disebut plagiarisme.
2. Hak intelektual atas karya ilmiah ini diserahkan kepada Universitas Lampung.

Atas pernyataan ini, saya bersedia menanggung akibat dan sanksi yang diberikan kepada saya apabila ditemukan adanya ketidakbenaran, serta bersedia dan sanggup dituntut sesuai dengan hukum yang berlaku.

Bandar Lampung, Juli 2020
Pembuat Pernyataan,



Agustina Simanjuntak
NPM. 1627011003

RIWAYAT HIDUP



Penulis bernama Agustina Simanjuntak, lahir di Branti Raya, Kabupaten Lampung Selatan pada tanggal 24 Agustus 1992 merupakan anak tunggal, putri dari Bapak T.P Simanjuntak dan Ibu E.R. Sianipar (Alm). Penulis saat ini bertempat

tinggal di Dusun II Sindang Sari Natar RT/RW 009/004 Natar, Lampung Selatan.

Penulis mengawali pendidikan formal di TK Dharma Wanita Sub Unit PTPN VII PPKR. Pewa, Natar, Lampung Selatan dan selesai pada tahun 1998. Pada tahun yang sama melanjutkan ke Sekolah Dasar Swasta Sejahtera IV, Kedaton, Bandar Lampung, dan menyelesaikan studi pada tahun 2004, lalu melanjutkan jenjang pendidikan menengah pertama di SMP Negeri 22 Bandar Lampung dan lulus pada tahun 2007. Selanjutnya, penulis menjalani pendidikan menengah atas di SMA Negeri 1 Natar dan menyelesaikan masa pendidikan tersebut pada tahun 2010.

Pada tahun 2010 terdaftar sebagai Mahasiswa Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Lampung dan menyelesaikan studi S1 pada tahun 2014. Tahun 2016 penulis melanjutkan pendidikan di Program Pascasarjana Magister Kimia FMIPA Universitas Lampung hingga lulus pada tahun 2020.

PERSEMBAHAN

*Salam Sejahtera dan Damai Kasih dalam Tuhan Yesus Kristus...
Puji syukur kepada Tuhan yang senantiasa melimpahkan berkat Anugerah-Nya
serta Kasih-Nya dan senantiasa membimbing dan memberkati dalam setiap
langkah perjalanan hidup dan studiku. Dengan segala kerendahan hati
kupersembahkan karya ini sebagai wujud bakti, ucapan terima kasih dan
tanggung jawabku kepada :*

- ✍ Bapakku dan Teruntuk Mamaku tersayang yang telah tenang bersama Bapa di Surga yang telah membesarkan dan mendidik aku. Segala pengorbanan, waktu, kasih sayang, motivasi, doa dan segala sesuatunya yang telah bapak dan mama berikan mungkin tak mampu aku balas. Hanya sebuah doa yang kutujukan kepada Tuhan agar senantiasa Tuhan menjaga, melindungi, memberi kesehatan dan memberkati bapak dan mama di Surga. Kiranya restu dan doa kalian senantiasa mengiringi perjalanan hidup dan masa depanku.
- ✍ Pembimbing penelitianku Bapak Prof. Wasinton Simanjuntak, Ph.D dan Ibu Dr. Kamisah Delilawati Pandiangan, M.Si yang telah banyak memberikan waktu dalam membantu, memberikan arahan dan bimbingan selama ini. Doa yang tulus semoga Tuhan senantiasa memberikan kesehatan dan perlindunganNya agar Bapak dan Ibu senantiasa menjadi berkat bagi semua orang dalam menciptakan generasi muda yang berintelektual, berdedikasi, kreatif dan beretika.
- ✍ Sahabat, teman hidup terbaik yang boleh Tuhan perkenalkan untuk menemani kehidupan masa depan selanjutnya Fransisco Laberto Hutapea, S.TP. Terima kasih telah mendukung dengan penuh kesabaran dan mendoakan setiap proses yang dilalui dalam penyelesaian studi ini.
- ✍ Orang terkasih, keluarga, sahabat, rekan seangkatan 2016, keluarga besar Lab. Polimer, teman.
- ✍ Almamater tercinta.

MOTTO

Akan selalu ada keajaiban dan pertolongan Tuhan ketika kita percaya dan menyerahkan semuanya kepada Tuhan. Tuhan membuat segala sesuatunya indah pada waktuNya.

(Agustina Simanjuntak)

Serahkanlah segala perbuatanmu kepada Tuhan, maka terlaksanalah semua rencanamu.

(Amsal 16 : 3)

Orang yang bercita-cita tinggi adalah orang yang menganggap teguran-teguran keras baginya lembut, daripada sanjungan merdu dari penjilat yang berlebih-lebihan.

(Thales)

If you can dream it, you can do it.

All our dreams can come true, if we have the courage to pursue them.

(Walt Disney)

SANWACANA

Puji dan syukur penulis haturkan kepada Tuhan Yang Maha Esa dan Pengasih yang telah melimpahkan kasih dan karuniaNya, sehingga tesis ini dapat diselesaikan.

Tesis dengan judul “Studi Proses Pirolisis Campuran Bagas Tebu dan Minyak Biji Karet Menjadi *Liquid Fuel* Menggunakan Zeolit-X sebagai Katalis ” sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Sains pada Program Pascasarjana Magister Kimia FMIPA Unila. Tidak sedikit kendala yang dihadapi penulis dalam pelaksanaan penelitian sampai penulisan tesis ini, namun Puji Syukur Tuhan memberikan kemudahan melalui orang-orang terdekat untuk membantu penulis, sehingga kendala tersebut dapat dihadapi. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak dan Alm. Mamak yang sudah bahagia bersama Bapa di Surga sebelum melihat aku menyelesaikan tugas ini. Terima kasih atas segala sesuatunya, dukungan, dan senantiasa menjadi pendoa yang setia yang tak hentinya mendoakan untuk kelancaran dan keberhasilanku dalam menyelesaikan studi ini.

2. Bapak Prof. Wasinton Simanjuntak, Ph.D., selaku pembimbing utama penelitian dan pembimbing akademik, guru, dan teladan bagi penulis, yang telah banyak membantu memberikan motivasi, dukungan, bimbingan, bantuan, nasihat, dan saran dengan penuh kesabaran dalam menyelesaikan penelitian dan penulisan tesis ini.
3. Ibu Dr. Kamisah Delilawati Pandiangan, M.Si., selaku pembimbing kedua dan guru bagi penulis, terima kasih atas kesabaran dalam membimbing, memberi saran dan nasihat kepada penulis dalam penyelesaian penelitian dan penulisan tesis ini.
4. Bapak Prof. Dr. Rudy.T.M. Situmeang, M.Sc., selaku Ketua Program Studi Magister Kimia sekaligus pembahas yang telah membimbing dengan penuh kesabaran, memberikan nasihat dan saran kepada penulis.
5. Ibu Prof. Dr. Tati Suhartati, M.S., selaku pembahas dan guru dalam penulisan tesis ini yang telah membimbing, dan memberikan masukan, saran dan nasihat bagi penulis.
6. Ibu Prof. Dr. Buhani, M.Si., selaku pembahas dan guru dalam penulisan tesis ini yang telah membimbing, dan memberikan masukan, saran dan nasihat bagi penulis.
7. Bapak Mulyono, Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung.
8. Bapak Dr. Eng. Suropto Dwi Yuwono, M.T., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung.
9. Segenap staf dosen pengajar dan karyawan khususnya Jurusan Kimia dan FMIPA Universitas Lampung.

10. Fransisco Laberto Hutapea, S.TP selaku partner setia yang selalu memberikan dukungan, masukan, nasihat dan doa bagi penulis.
11. Bang Erich Simanjuntak, Nury Siagian yang telah membantu dan mendukung penulis untuk tetap semangat menyelesaikan studi ini
12. Amang dan inang simatua, Tante Hotma, Uda / Nanguda Benny, Tulang dan Nantulangku, Abang, Kakak, Mak Tua dan Pak Tua yang selalu mendoakan dan memberikan dukungan.
13. Adik-adik Widy, Maria, Ebi. Adik-adik RNHKBP Hajimena yang selalu memberikan support dan doa Accel, Gabby, Ezra, Erik, Rio, Riko, Agung dan teman-teman lainnya.
14. Partner penelitian penulis khususnya Gege, Hanif, Anton, Yudha, Ruli, Vero, Yusry yang banyak memberikan dukungan, motivasi, masukan dan bantuan kepada penulis dari awal penelitian.
15. Adik-adik yang telah banyak sekali membantu terkhusus untuk Gesa, Diska, Ponco, Putri, Gilang, RGG, Dira, Arik, Gita, Daus, Nico, Ian, Leo, Yosephine, Ruli, adik-adik yang sedang melakukan penelitian di Lab. Polimer semoga selalu kompak dan semangat penelitiannya.
16. Rekan-rekan seperjuangan Magister Kimia angkatan 2016 dan 2017: Mbak Dwi, Kak Rohni, Pak Helda, Mbak Surtini, Puput, Mbak Helvira, Annisa Siti Zulaicha, Mbak Tria dan Nova.
17. Adik-adik baru di Laboratorium angkatan 2016, 2017 bimbingan Pak Ton, ibu Kamisah, dan bu Ilim.
18. Kakak tingkat FKIP Kimia Unila Kak Mahfudz yang sudah banyak membantu dalam peminjaman buku-buku referensi.

19. Keluarga Besar dan teman-teman seperjuangan di SMKN SPP Lampung :
Mbak Evi, Mbak Hanna, Kak Renta, Kak Ewis, Mery, Pak Suhendro, Donny, Nila, Christy, Dewan Guru dan Staf Karyawan yang telah membantu penulis.
20. Anak-anak didikku di SMKN SPP Lampung terkhusus XII ATPH B yang telah banyak mendoakan dan memberikan semangat serta menjadi inspirator bagi penulis.

Atas segala kebaikan, dukungan, nasihat dan doa orang-orang terkasih dan terdekat kiranya Tuhan Yang Maha Pengasih yang membalaskannya dengan berkat dan kebahagiaan yang berlimpah. Penulis menyadari bahwa tesis ini masih terdapat kekurangan, namun penulis berharap semoga tesis ini dapat bermanfaat rekan-rekan terkhusus mahasiswa kimia dan pembaca pada umumnya.

Bandar Lampung, Juli 2020

Agustina Simanjuntak

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	iii
DAFTAR GAMBAR	v
DAFTAR LAMPIRAN	viii
I. PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang	1
B. Tujuan Penelitian	5
C. Manfaat Penelitian	6
II. TINJAUAN PUSTAKA	7
A. Konversi Biomassa menjadi Energi Baru dan Terbarukan	7
B. Konversi Biomassa menjadi EBT dengan Metode Mikrobiologis	8
C. Konversi Biomassa menjadi EBT dengan Metode Kimia	11
D. Konversi Biomassa menjadi EBT dengan Metode Termokimia	12
1. Prinsip Dasar Pirolisis Biomassa	12
2. Aplikasi Metode Pirolisis	14
3. Katalis untuk Pirolisis Biomassa	15
E. Zeolit	16
1. Penggolongan Zeolit	16
2. Bahan Baku Zeolit Sintetik	19
3. Zeolit-X	21
F. Komposisi Kimia Bahan Bakar Cair Hasil Pirolisis Biomassa	24
G. Karakterisasi Zeolit-X	27
1. <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	27
2. <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	31
3. <i>Fourier Transform-InfraRed</i> (FTIR)	33
4. <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA)	35
H. Karakteristik Fisik <i>Liquid Fuel</i>	36
a) Densitas	37
b) Viskositas	38
c) Titik Nyala / <i>Flash Point</i>	40
I. Peningkatan Kualitas Bahan Bakar	41

III. METODE	48
A. Tempat dan Waktu Penelitian	48
B. <i>Road Map</i> Penelitian	48
C. Alat dan Bahan	49
D. Prosedur Penelitian	50
1. Preparasi Bagas Tebu	50
2. Preparasi Sekam Padi	50
3. Ekstraksi Silika dari Sekam Padi	50
4. Pembuatan Katalis Zeolit-X	51
a) Variasi Waktu Kristalisasi	51
b) Variasi Suhu Kristalisasi	52
c) Variasi Suhu Kalsinasi	52
d) Variasi Komposisi Bahan Baku / Nisbah Si/Al	52
E. Karakterisasi Zeolit	52
a) <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	53
b) <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	54
c) <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA)	54
d) <i>Fourier Transform-InfraRed</i> (FTIR)	55
F. Uji Perengkahan dengan Metode Pirolisis	55
G. Analisis <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (GC-MS)	56
H. Karakterisasi Fisik <i>Liquid Fuel</i>	57
I. Fraksinasi Destilasi	58
 IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	 61
A. Pengantar	61
B. Ekstraksi Silika Sekam Padi	61
C. Sintesis Zeolit-X	62
1. Sintesis Zeolit dengan Waktu Kristalisasi yang Berbeda	63
2. Sintesis Zeolit dengan Suhu Kristalisasi yang Berbeda	66
3. Sintesis Zeolit dengan Suhu Kalsinasi yang Berbeda	69
4. Sintesis Zeolit dengan Nisbah Si/Al yang Berbeda	70
D. Karakterisasi Zeolit Dengan <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	77
E. Karakterisasi Zeolit Dengan <i>Particle Size Analyser</i> (PSA)	79
F. Karakterisasi Zeolit Dengan Spektroskopi <i>Fourier Transform InfraRed</i> (FTIR)	80
G. Ekstraksi Minyak Biji Karet dan Preparasi Bagas Tebu	82
H. Hasil Percobaan Pirolisis	83
1. Percobaan Pirolisis dengan Komposisi Bahan Baku yang Berbeda	85
2. Percobaan Pirolisis dengan Jumlah Bahan Baku yang ditingkatkan	92
3. Karakteristik Fisik <i>Liquid Fuel</i>	94
4. Pemurnian <i>Liquid Fuel</i> dengan Proses Destilasi	95
 V. SIMPULAN DAN SARAN	 98
a. Simpulan	98
b. Saran	99
 DAFTAR PUSTAKA	 100

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Contoh zeolit alam dan komposisinya	17
2. Jenis zeolit sintetis yang telah dikembangkan secara komersial	19
3. Densitas minyak dari serbuk pinus, mesquite dan kulit gandum	38
4. Viskositas dari <i>bio oil</i> hasil pirolisis dan terdehidrasi	40
5. Titik Nyala / <i>Flash point</i> minyak dari sekam padi dan serbuk pohon jati	40
6. Fraksi tunggal dari minyak mentah	46
7. Jumlah bahan baku untuk uji perengkakan	56
8. Perbandingan data difraksi zeolit-X hasil sintesis dengan data standar IZA	76
9. Perbandingan data difraksi zeolit-X hasil sintesis dengan data standar PCPDF-win 1997	76
10. Komposisi bahan baku dan volume <i>liquid fuel</i> dan fasa air yang dihasilkan	85
11. Hasil analisis GC-MS <i>liquid fuel</i> hasil pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan perbandingan 1: 1	86
12. Hasil percobaan pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan jumlah bahan baku yang berbeda	92

13. Karakteristik fisik <i>liquid fuel</i> hasil <i>scaling up</i> campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan perbandingan 100 : 300	94
14. Karakteristik fisik <i>liquid fuel</i> hasil destilasi	97

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Unit sel TO_4	17
2. Pola difraktogram sinar-X zeolit sintetik dan standar Faujasit	23
3. Unit Struktur zeolit A, sodalit dan faujasit	24
4. Pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada struktur zeolit pada proses hidrotermal suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 8 jam	28
5. Pola Difraktogram sinar-X dari (a) Na-X komersial standar, (b) NaX sintesis dan (c) kaolin	29
6. Pemantulan cahaya pada bidang Kristal	30
7. Mikrograf SEM dari zeolit Na-X	31
8. SEM dari Zeolit-X yang disintesis pada suhu $95\text{ }^\circ\text{C}$	32
9. SEM zeolit Na-X murni dari abu layang bagas tebu	32
10. Spektrum IR Zeolit-X	34
11. Spektrum FTIR zeolit Na-A dan Zeolit Na-X	35
12. Skema Alat PSA	36

13. <i>Road Map</i> Penelitian	49
14. Alat Pirolisis	56
15. Rangkaian Alat Destilasi	60
16. Sekam padi yang telah direndam HNO_3 dan siap diekstraksi dan serbuk silika bersih	62
17. Difraktogram sinar-X sampel yang disintesis dengan waktu kristalisasi 48 jam	64
18. Difraktogram sampel yang disintesis dengan waktu kristalisasi 72, 96 dan 120 jam.....	65
19. Difraktogram sinar-X dan komposisi fasa sampel yang disintesis dengan suhu kristalisasi yang berbeda 125, 150, 175 dan 200 °C.....	67
20. Difraktogram sinar-X dan komposisi fasa sampel yang dikalsinasi pada suhu yang berbeda 650 dan 750 °C.....	69
21. Difraktogram sinar-X sampel yang disintesis dengan nisbah Si/Al yang berbeda 1,8 dan 2,4	71
22. Analisis XRD Zeolit-X dengan suhu hidrotermal 120 °C Na-A, Na-X dan Na-P1	73
23. Difraktogram sinar-X zeolit sintesis dari abu layang hasil penggilingan minyak kelapa dan standar zeolit-13X	74
24. Difraktogram sinar-X zeolit yang disintesis dengan pengaruh rasio molar $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ menggunakan proses hidrotermal dengan suhu 100 °C selama 8 jam	74

25. Mikrograf zeolit-X hasil sintesis dengan perbesaran 5.000, 10.000 dan 20.000 kali	78
26. Distribusi ukuran partikel zeolit-X nisbah Si/Al = 2,4	79
27. Spektrum FTIR sampel zeolit-X nisbah Si/Al = 2,4.....	81
28. Preparasi minyak biji karet	82
29. Bagas tebu halus	83
30. <i>Liquid fuel</i> hasil pirolisis dan uji nyala	84
31. Kromatogram GC <i>liquid fuel</i> yang dihasilkan dari pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan perbandingan 1:1	86
32. Komposisi relatif <i>liquid fuel</i> hasil pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan perbandingan 1: 1	88
33. Kromatogram dan komposisi relatif <i>liquid fuel</i> hasil pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan perbandingan yang berbeda (1: 2; 1: 3; 1: 4)	90
34. Rangkuman komposisi senyawa kimia <i>liquid fuel</i> yang dihasilkan dari pirolisis bahan baku dengan perbandingan yang berbeda	91
35. Kromatograam GC <i>liquid fuel</i> hasil pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan jumlah bahan baku yang berbeda.....	93
36. <i>Liquid fuel</i> hasil pirolisis dengan perbandingan bahan baku 100 : 300 dan <i>liquid fuel</i> hasil destilasi	95
37. Kromatogram GC <i>liquid fuel</i> hasil destilasi	96

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> dengan Komposisi Bahan Baku 1:2	120
2. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> dengan Komposisi Bahan Baku 1:3	121
3. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> dengan Komposisi Bahan Baku 1:4	122
4. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> dengan Jumlah Bahan Baku Bagas Tebu : Minyak Biji Karet 100 : 300	123
5. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> dengan Jumlah Bahan Baku Bagas Tebu : Minyak Biji Karet 150 : 450	124
6. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> dengan Jumlah Bahan Baku Bagas Tebu : Minyak Biji Karet 200 : 600	125
7. Komposisi Senyawa Kimia <i>Liquid Fuel</i> Hasil Destilasi	126
8. Syarat Mutu <i>Liquid Fuel</i> SNI 7431: 2015	127
9. Perhitungan Densitas <i>Liquid Fuel</i> Campuran Bagas Tebu : Minyak Biji Karet	128

10.	Perhitungan Viskositas <i>Liquid fuel</i> Campuran Bagas Tebu : Minyak Biji Karet	129
11.	Hasil Perhitungan Viskositas, Uji Titik Nyala dan Analisis FTIR.....	130
12.	Difraktogram sinar-X zeolit-X nisbah Si/Al = 2,4	131
13.	Data Referensi JCPDF dalam PCPDF-win 1997	134
14.	Referensi Puncak 2 θ dalam JCPDS	135

BAB I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Penggunaan bahan bakar fosil yang semakin meningkat membuat ketersediaan bahan bakar tersebut semakin berkurang dan menipis. Untuk mengurangi ketergantungan terhadap penggunaan sumber energi fosil tersebut, upaya yang terus dilakukan adalah pengembangan sumber energi baru dan terbarukan (EBT). Salah satu EBT yang mendapat perhatian dan terus dikembangkan adalah bahan bakar cair dari biomassa dengan metode pirolisis.

Pirolisis merupakan proses perengkahan molekul organik berukuran besar menjadi molekul-molekul yang lebih sederhana dengan bantuan panas. Proses pirolisis umumnya dilakukan pada suhu 300 – 450 °C, baik tanpa maupun dengan penggunaan katalis, menghasilkan tiga jenis produk, yakni gas, cairan, dan padatan. Produk cair tersebut dikenal secara umum sebagai bahan bakar cair pirolitik, atau *liquid fuel*, dan terdiri dari berbagai senyawa organik, seperti hidrokarbon, asam, aldehid, keton, dan ester (Kumar *et al.*, 2017). Meskipun semua komponen *liquid fuel* di atas dapat terbakar, namun komponen yang paling baik sebagai bahan bakar adalah hidrokarbon, karena komponen lain terutama

asam bersifat korosif sehingga akan merusak perangkat yang terbuat dari logam jika digunakan.

Secara umum telah diketahui bahwa komposisi kimia dari *liquid fuel* sangat dipengaruhi oleh dua faktor utama, yakni katalis yang digunakan dan jenis bahan baku yang diolah. Atas dasar ini, fokus utama penelitian dalam bidang pirolisis adalah pengembangan katalis yang sesuai untuk bahan baku tertentu. Katalis merupakan faktor penting dalam proses pirolisis karena memiliki dua fungsi, yakni menurunkan suhu pirolisis dan menentukan komposisi *liquid fuel* yang dihasilkan. Fungsi yang dimiliki katalis tersebut membuat banyak peneliti telah mengembangkan berbagai jenis katalis untuk percobaan pirolisis seperti Pt/Al₂O₃ (Abu-Laban *et al.*, 2017), ZrO₂ dan TiO₂ (Lu, Q *et al.*, 2014), MgO (Stefanidis *et al.*, 2016) dan zeolit (Eleni *et al.*, 2019; Jacek, *et al.*, 2017). Salah satu dari katalis tersebut yaitu zeolit merupakan katalis yang paling umum digunakan karena diketahui jenis katalis ini memiliki kemampuan yang baik untuk reaksi deoksigenasi atau menghilangkan kadar oksigen dalam sampel melalui tiga mekanisme, yakni (1) pelepasan oksigen sebagai CO, atau dekarbonilasi, (2) pelepasan oksigen sebagai CO₂, atau dekarboksilasi, dan (3) pelepasan oksigen sebagai H₂O, atau hidrideoksigenasi (Mortensen *et al.*, 2011) selama proses pirolisis, sehingga kadar hidrokarbon dalam *liquid fuel* yang dihasilkan lebih tinggi dibanding dengan kadar dalam *liquid fuel* yang dihasilkan dengan katalis lain.

Zeolit merupakan senyawa aluminosilikat yang dapat ditemukan di alam sebagai mineral terhidrat (zeolit alam), dengan rumus umum $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$,

dengan M adalah kation alkali atau alkali tanah, n adalah jumlah valensi kation, w adalah banyaknya molekul air per satuan unit sel, x dan y adalah jumlah molekul AlO_2 dan SiO_2 per unit sel, dengan nisbah y/x biasanya dari 1 hingga sampai 5, meskipun ditemukan juga zeolit dengan nisbah y/x antara 10 sampai 100 (Bekkum *et al.*, 1991). Salah satu sifat yang bermanfaat dari zeolit alam adalah aktivitas katalitiknya, karena sifat yang dimiliki tersebut sehingga zeolit alam sudah digunakan sejak lama sebagai katalis. Namun demikian, zeolit alam memiliki kekurangan, antara lain komposisinya yang tidak pasti dan kandungan pengotor alami yang menghambat aktivitasnya. Adanya kekurangan zeolit alam itu telah mendorong pengembangan zeolit sintetis dari bahan baku berupa senyawa murni dengan komposisi tertentu, sehingga pada prinsipnya tidak mengandung pengotor. Karena kelebihan tersebut, zeolit sintetis lebih umum digunakan sebagai katalis dibanding zeolit alam.

Salah satu zeolit sintetis yang diketahui memiliki aktivitas katalitik yang baik adalah zeolit-X. Dalam bidang pengembangan EBT, zeolit ini telah dimanfaatkan sebagai katalis reaksi transesterifikasi untuk pembuatan biodiesel dari berbagai bahan baku seperti minyak kedelai/soybean oil (Di Serio *et al.*, 2008), minyak kelapa sawit (Pandiangan *et al.*, 2017). Pemanfaatan lain dari zeolit ini adalah sebagai katalis pirolisis untuk menghasilkan *liquid fuel* dari beragam biomassa seperti serbuk kayu pinus dengan katalis Na-faujasit (Nguyen *et al.*, 2013).

Zeolit-X memiliki aktivitas katalitik yang baik, oleh karena itu zeolit-X telah dibuat dari berbagai bahan baku. Pada awalnya, zeolit-X dibuat menggunakan senyawa silika terutama *tetraethylorthosilicate* (TEOS) dan

tetramethylorthosilicate (TMOS) dengan alumina atau aluminium hidroksida. Namun karena bahan baku tersebut, terutama TEOS dan TMOS tergolong senyawa yang mahal, pembuatan zeolit-X dari bahan baku yang lebih murah terus diteliti, antara lain dengan bahan baku yang bersumber dari abu layang bagas tebu sebagai sumber silika (Purnomo *et al.*, 2012), silika dari sekam padi (Chandrasekhar *et al.*, 2003 ; Melo *et al.*, 2014) dan sebagai sumber aluminium yang digunakan yaitu aluminium dari kaleng (Terzano *et al.*, 2014).

Dalam penelitian ini digagas untuk mempelajari pembuatan zeolit-X menggunakan silika sekam padi dan aluminium foil kualitas pangan (*food grade*) sebagai bahan baku. Silika sekam padi dipilih karena sekam padi mengandung diketahui mengandung silika dengan kadar yang cukup tinggi, yakni 18 hingga 20% (Simanjuntak *et al.*, 2016). Silika sekam padi juga memiliki kelarutan yang tinggi dalam larutan alkalis sehingga dapat diekstraksi menggunakan larutan alkalis, seperti NaOH (Pandiangan *et al.*, 2016). Silika sekam padi juga bersifat amorf sehingga masih dapat bereaksi dengan senyawa lain.

Pemilihan silika sekam padi dan pemilihan aluminium foil juga didasarkan pada beberapa alasan yakni aluminium foil memiliki kandungan aluminium yang sangat tinggi, yakni mencapai 99 % (Oster, 2015), harganya relatif murah, mudah diperoleh, dan mudah larut dalam larutan alkali. Dengan demikian, pembuatan zeolit-X dari silika sekam padi dan aluminium foil dapat dilakukan dengan metode sol-gel dilanjutkan dengan perlakuan hidrotermal untuk proses kristalisasi.

Zeolit-X yang dihasilkan dikarakterisasi dengan beberapa metode, yakni *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), dan *Particle Size Analyzer* (PSA), selanjutnya digunakan sebagai katalis untuk mengolah campuran bagas tebu dan minyak biji karet menjadi *liquid fuel* dengan metode pirolisis. *Liquid fuel* yang dihasilkan dianalisis dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) untuk mengetahui komposisi kimianya, sebagai dasar untuk mengevaluasi apakah zeolit-X yang disintesis berpotensi untuk menghasilkan *liquid fuel* dengan kandungan hidrokarbon yang tinggi, sehingga berpeluang untuk ditingkatkan menjadi bahan bakar praktis.

B. Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mensintesis zeolit-X dari silika sekam padi dan aluminium foil dan mengkaraktisasinya dengan FTIR, XRD, SEM, dan PSA.
2. Menggunakan zeolit-X hasil sintesis sebagai katalis untuk mengolah campuran bagas tebu dan minyak biji karet menjadi *liquid fuel* dengan metode pirolisis.
3. Menganalisis *liquid fuel* yang dihasilkan dari proses pirolisis.

C. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberi manfaat sebagai berikut :

1. Meningkatkan pemanfaatan silika sekam padi untuk mendapatkan nilai tambah dari sektor pertanian.
2. Meningkatkan pemanfaatan bagas tebu dan minyak biji karet sebagai bahan baku pembuatan energi baru terbarukan (EBT).

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Konversi Biomassa Menjadi Energi Baru dan Terbarukan

Secara alami biomassa sudah merupakan bahan bakar yang dapat digunakan langsung, namun dengan pemanfaatan yang terbatas untuk keperluan tradisional, misalnya sebagai kayu bakar atau briket arang. Untuk keperluan yang lebih modern, terutama yang berkaitan dengan transportasi dan industri, penggunaan biomassa secara langsung seringkali tidak dapat dilakukan. Karena keterbatasan tersebut, teknologi untuk konversi biomassa menjadi bentuk energi yang lebih sesuai dengan kebutuhan modern, yang secara luas dikenal juga sebagai energi baru dan terbarukan (EBT) terus dikembangkan. Selain menopang ketersediaan energi, keuntungan penting lainnya dari konversi biomassa menjadi EBT adalah penanggulangan masalah lingkungan secara simultan, karena residu organik, misalnya sampah maupun limbah pertanian yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku.

Secara garis besar, metode konversi biomassa yang sudah dikenal dan terus dikembangkan didasarkan pada tiga proses yang berbeda, yakni proses mikrobiologis, kimia dan termokimia. Ketiga proses di atas memiliki karakteristik

yang khas, bukan hanya dalam hal proses yang berlangsung, tetapi juga bahan baku yang dibutuhkan, dan EBT yang dihasilkan.

B. Konversi Biomassa Menjadi EBT dengan Metode Mikrobiologis

Metode mikrobiologis dimanfaatkan untuk mengubah biomassa dengan dua metode, yakni metode anaerobik untuk menghasilkan biogas, dan metode fermentasi untuk menghasilkan bioetanol. Proses anaerobik untuk mengolah biomassa menjadi biogas dilakukan dengan memanfaatkan mikroba metanogenesis dan pada umumnya diterapkan untuk mengolah limbah organik maupun residu pertanian. Dengan demikian, metode ini berperan ganda sebagai penghasil EBT dan pelestarian lingkungan dari dampak negatif yang ditimbulkan oleh limbah organik.

Penerapan metode anaerobik untuk menghasilkan biogas sudah dilakukan untuk mengolah berbagai jenis bahan organik, antara lain residu pertanian seperti kulit nanas, kulit singkong, kulit pisang (Ilaboya *et al.*, 2010), biogas yang berasal dari bahan baku bagas tebu dan sekam padi (Usman and Mbanefo, 2013), penelitian yang dilakukan Al-zuahiri *et al.*, (2015) peneliti menggunakan sampah atau limbah rumah tangga untuk menghasilkan biogas yaitu limbah berupa 20% sampah kering tanaman, 10% limbah sayuran, 5% sisa-sisa makanan, 5% selulosa yang berasal dari kayu, ranting, 20% kertas yang diinkubasi pada suhu 37 °C selama 192 jam. Pemanfaatan limbah rumah tangga dan sampah organik juga dimanfaatkan dan diteliti oleh Getahun *et al.*, (2014) berupa 15% limbah buah-buahan yang membusuk (kulit buah), 12% limbah makanan, 23% sampah kering

baik berupa rumput, dedaunan, dan 4% kertas. Velghe *et al.*, (2011) memanfaatkan limbah rumah tangga yang berasal dari limbah pencucian karpet, pembungkus/pelapis wadah minuman seperti karton/ plastik/ logam, sampah-sampah kertas. Selain itu, bahan baku untuk membuat biogas dapat berasal dari kotoran hewan seperti kotoran sapi, ayam atau unggas yang dilakukan oleh Recebli *et al.*, (2015) kotoran hewan ini dicampur dengan air dan difermentasi pada suhu 25 – 40 °C. Onwumelu *et al.*, (2009) menggunakan kotoran hewan yang berasal dari kambing dan domba yang dicampur dengan air dan difermentasi dalam *batch* selama 14 hari. Metode anaerobik ini, merupakan teknologi yang murah dan biogas yang dihasilkan dapat digunakan sebagai pengganti gas alam, misalnya untuk keperluan rumah tangga. Di samping itu, residu pengolahannya dapat dimanfaatkan sebagai pupuk organik, baik pupuk organik cair maupun pupuk organik padat.

Jenis EBT lainnya dihasilkan dengan metode mikrobiologis adalah bioetanol, yang merupakan produk fermentasi gula reduksi dengan enzim dari berbagai jenis mikroba, antara lain *Saccharomyces cerevisiae*, *Zymomonas mobilis*, *Escherichia coli* untuk menghasilkan bioetanol dari biomassa yang mengandung lignoselulosa, mengubah gula pereduksi menjadi bioetanol (Saha and Michael, 2012). *E.coli* diidentifikasi merupakan salah satu mikroorganisme yang dapat digunakan untuk proses fermentasi gliserol menjadi hidrogen dan etanol (Soo *et al.*, 2017). *Klebsiella oxytoca* dan *Erwinia herbicola* ((Hinkova and Zdenek, 2001; Senthilkumar and Gunasekaran, 2005). Perkembangan paling mutakhir dalam industri bioetanol adalah produksi bioetanol generasi kedua, yakni bioetanol yang dihasilkan dari polisakarida, terutama pati yang dihidrolisis menjadi glukosa

menggunakan enzim α -amilase dan glukoamilase. Zat pati yang dihidrolisis mengandung glukosa yang selanjutnya difermentasi menjadi etanol. Selain itu, bioetanol generasi kedua dikembangkan berasal dari lignoselulosa, yang tersusun atas selulosa dan hemiselulosa dan dihidrolisis secara enzimatik menjadi glukosa dan pentosa yang selanjutnya difermentasi menjadi bioetanol (Naik *et al.*, 2010). Dengan bioetanol generasi kedua ini, persaingan penggunaan gula sederhana/gula reduksi antara keperluan pangan dan energi dapat dihindari. Namun demikian, produksi bioetanol generasi kedua memerlukan tahapan yang lebih panjang karena polisakarida harus dihidrolisis terlebih dahulu untuk mengurainya menjadi gula reduksi yang selanjutnya dapat difermentasi.

Dalam prakteknya, proses hidrolisis polisakarida dapat dilakukan dengan bantuan katalis berupa H_2SO_4 dan H_3PO_4 digunakan sebagai katalisator asam (Pitarelo *et al.*, 2016), NaOH, KOH, $NaNH_2$ (natrium amida), KNH_2 (kalium amida) dapat digunakan sebagai katalis basa (Vasudevan *et al.*, 2005), serta hidrolisis secara enzimatik misalnya dengan enzim selulolitik yang bekerja memecah selulosa menjadi gula (Taherzadeh and Karimi, 2007).

Seperti halnya dengan biogas, bioetanol juga memiliki kelebihan dan kekurangan dalam pemanfaatannya. Kendala dalam memproduksi bioetanol di antaranya adalah penggunaan karbohidrat non gula pereduksi memerlukan perlakuan hidrolisis untuk mengubah karbohidrat tersebut menjadi gula pereduksi yang selanjutnya dapat difermentasi. Proses fermentasi tersebut memerlukan mikroba dan substrat tambahan untuk mendukung pertumbuhan mikroba agar menghasilkan enzim yang cukup selama proses fermentasi berlangsung. Selain

itu, fermentasi memerlukan waktu yang relatif panjang untuk menghasilkan bioetanol secara optimal.

C. Konversi Biomassa Menjadi EBT dengan Metode Kimia

Jenis EBT yang dihasilkan dari biomassa dengan metode kimia adalah biodiesel. Secara kimia, biodiesel adalah ester asam lemak dengan gugus alkil sederhana, umumnya metil atau etil. EBT ini dihasilkan dengan reaksi esterifikasi asam lemak bebas atau transesterifikasi gliserida yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewan dengan alkohol sederhana, terutama metanol dan etanol. Biodiesel yang dihasilkan dengan menggunakan metanol dikenal juga dengan nama metil ester asam lemak (*fatty acid methyl ester*, FAME).

Hingga sekarang bahan baku utama yang digunakan dalam skala industri untuk produksi biodiesel adalah minyak kelapa dan minyak kelapa sawit. Namun demikian, karena kedua minyak nabati di atas juga merupakan bahan pangan utama, keduanya tidak mungkin digunakan seluruhnya untuk produksi biodiesel. Dengan alasan tersebut, dewasa ini bahan baku alternatif, terutama minyak nabati non-pangan terus diteliti. Minyak nabati non-pangan yang potensinya sebagai bahan baku biodiesel terus digali antara lain adalah, minyak jarak pagar (Onyia, 2015), minyak jarak kaliki (Singh, 2011; Pratiwi, 2018) di mana tanaman jarak kaliki merupakan tanaman yang mengandung 40-64 % minyak (Olivares *et al.*, 2012) , minyak biji karet (Chaiya and Reubroycharoen, 2013; Damanik, 2018), minyak kelapa (Pandiangan *et al.*, 2016).

Biodiesel telah dimanfaatkan sebagai bahan bakar komersil, meskipun masih dalam bentuk bauran dengan diesel petrokimia. Terlepas dari kenyataan ini, produksi biodiesel masih terkendala oleh biaya produksi yang cukup besar, sehingga secara industri, harga biodiesel belum mampu bersaing dengan diesel petrokimia. Selain itu, produksi biodiesel memiliki beberapa kelemahan lain seperti, keterbatasan bahan baku yang digunakan untuk diubah/konversi menjadi biodiesel, jumlah minyak dari tanaman yang digunakan terbatas dan meningkatnya produksi biodiesel berdampak pada meningkatnya gliserol sebagai produk samping yang dihasilkan (Giannakopoulou *et al.*, 2010).

D. Konversi Biomassa Menjadi EBT Dengan Metode Termokimia (Pirolisis)

1. Prinsip Dasar Proses Pirolisis Biomassa

Pirolisis berasal dari dua suku kata yaitu *pyro* yang berarti panas dan *lysis* berarti penguraian atau degradasi, sehingga pirolisis dapat diartikan sebagai proses penguraian suatu bahan akibat perlakuan termal. Dalam konteks pengolahan biomassa menjadi EBT, pirolisis diartikan sebagai proses penguraian senyawa organik berukuran besar dengan bantuan panas dalam suasana oksigen yang terbatas atau tanpa oksigen menjadi senyawa organik dengan bobot molekul yang lebih kecil, berupa gas, zat cair, dan residu padat.

Dalam prakteknya, proses pirolisis dapat dilakukan dengan tiga cara, yakni pirolisis lambat (*slow pyrolysis*), pirolisis cepat (*fast pyrolysis*), dan pirolisis sekejap (*flash pyrolysis*). Dalam pirolisis lambat, pemanasan dilakukan dengan kenaikan suhu yang kecil (sekitar 5 °C / menit) hingga mencapai suhu berkisar

120 – 200 °C (Bridgewater *et al.*, 2007; Tippayawong, 2008). Proses ini biasanya menghasilkan produk dengan komposisi gas sebanyak 35%, cairan 30%, dan residu padat (*biochar*) 35% (Basu, 2010). Dalam pirolisis cepat, pemanasan dilakukan dengan kenaikan suhu yang cukup besar, yakni sekitar 10 – 15 °C / menit hingga mencapai suhu antara 300 – 550 °C (Bridgewater and Peacocke, 2000). Selain prosesnya yang lebih cepat, perbedaan lain dari pirolisis cepat dibanding pirolisis lambat adalah jumlah produk cair yang relatif lebih besar dari produk cair yang dihasilkan dengan pirolisis lambat, meskipun hasilnya sangat bervariasi tergantung pada berbagai faktor selain suhu (Demirbas *et al.*, 2002).

Dalam pirolisis sekejap, bahan baku dialirkan ke dalam reaktor yang sudah dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 600 – 650 °C, sehingga bahan baku akan terurai dengan sangat cepat (Chhiti and Kemiha, 2013; Bimbela, 2014; Aguado *et al.*, 2002). Kelebihan utama dari metode ini adalah kemampuan untuk menghasilkan produk cair yang bisa mencapai 75% (Demirbas, 2000), namun metode ini membutuhkan perangkat dengan teknologi yang khusus, sehingga menjadi sangat mahal dan pemanfaatannya masih sangat terbatas.

Dari tiga jenis produk pirolisis di atas, produk cair atau *liquid fuel* merupakan produk yang menjadi target utama, karena berpeluang untuk dimanfaatkan sebagai pengganti gasolin petrokimia. Peluang ini didasarkan pada komposisi kimia *liquid fuel* yang salah satu komponennya adalah hidrokarbon. Komponen hidrokarbon ini pada umumnya terdiri dari senyawa dengan panjang rantai karbon yang sama dengan gasolin, sehingga dikenal sebagai biogasolin, dan senyawa dengan rantai

yang lebih panjang dari gasolin. Komponen terakhir ini dapat juga diolah lebih lanjut menjadi biogasolin.

2. Aplikasi Metode Pirolisis

Dalam perspektif pengembangan EBT berbentuk cair, salah satu keunggulan metode pirolisis dibanding dengan metode transesterifikasi untuk pembuatan biodiesel dan metode fermentasi untuk pembuatan bioetanol adalah dimungkinkannya untuk mengolah semua jenis biomassa. Karena kelebihan tersebut, metode pirolisis telah diterapkan untuk mengolah berbagai jenis biomassa, baik berbentuk padat, maupun cair, atau campuran kedua jenis bahan baku tersebut. Beberapa contoh biomassa padat yang telah diolah dengan metode pirolisis adalah biji kranji (Shadangi and Mohanty, 2013), ilalang (Yoo *et al.*, 2016), sekam padi (Zheng., 2010), rumput (Mohammed *et al.*, 2016), dan lignin (Mullen *et al.*, 2010). Untuk biomassa cair, bahan baku yang digunakan pada umumnya adalah minyak nabati seperti minyak kelapa sawit (Abdullah *et al.*, 2019), minyak biji jarak (Lima *et al.*, 2004), dan minyak jelantah (Chiaramonti *et al.*, 2015).

Pengolahan biomassa sebagai reaktan tunggal diketahui memiliki kelemahan dalam menghasilkan produk cair. Biomassa padat diketahui cenderung menghasilkan residu padat (*biochar*) sebagai produk utama, sementara biomassa cair cenderung menghasilkan gas sebagai produk utama sehingga mengurangi jumlah produk cair yang dihasilkan (Abnisa *et al.*, 2014). Karena kelemahan tersebut, dewasa ini penerapannya pirolisis yang lebih banyak dikembangkan adalah

untuk pengolahan campuran bahan baku padat dan cair. Beberapa contoh campuran minyak nabati yang telah diteliti adalah campuran minyak bunga matahari dengan polietilen (Wang *et al.*, 2017a), campuran minyak goreng bekas dengan plastik polietilen (Wang *et al.*, 2017b), minyak goreng bekas dengan limbah plastik (Mahari *et al.*, 2018).

Selain untuk mengolah campuran minyak nabati dengan plastik, proses pirolisis juga telah dilakukan untuk mengolah campuran minyak nabati dengan beberapa jenis biomassa padat, antara lain campuran minyak goreng bekas dengan tongkol jagung (Chen *et al.*, 2004), campuran minyak goreng bekas dengan karet remah (Dong *et al.*, 2018), campuran bagas tebu dengan minyak biji karet (Simanjuntak *et al.*, 2019), campuran bagas tebu dan CPO parit (Supriyanto *et al.*, 2018), dan campuran onggok dengan minyak biji karet (Simanjuntak *et al.*, 2019). Berkaitan dengan campuran bahan baku ini, dalam beberapa penelitian dilaporkan penggunaan campuran dengan perbandingan biomassa padat terhadap minyak nabati antara 1 - 4, namun pada umumnya komposisi yang dianggap paling optimal adalah perbandingan 1 : 3 (Abnisa *et al.*, 2014).

3. Katalis Untuk Pirolisis Biomassa

Secara umum telah diketahui bahwa komposisi kimia dari *liquid fuel* sangat tergantung pada dua faktor utama, yakni jenis bahan baku yang diolah dan katalis yang digunakan. Pada umumnya telah diketahui bahwa penggunaan katalis yang berbeda untuk bahan baku tertentu akan menghasilkan *liquid fuel* dengan komposisi yang berbeda. Atas dasar ini, pengembangan teknologi pirolisis

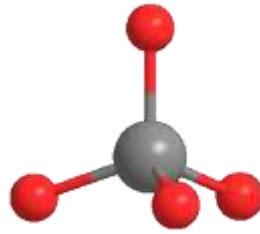
dewasa ini pada umumnya difokuskan pada pengembangan katalis yang tepat untuk digunakan dalam pengolahan bahan baku tertentu.

Berbagai jenis katalis telah dikembangkan dan digunakan untuk percobaan pirolisis, antara lain adalah Pt/Al₂O₃ (Abu Laban *et al.*, 2017), ZrO₂ dan TiO₂ (Lu *et al.*, 2014), MgO (Stefanidis *et al.*, 2016) dan zeolit (Eleni *et al.*, 2019); (Grams *et al.*, 2017). Dari berbagai jenis katalis yang dikembangkan di atas, zeolit merupakan katalis yang paling umum digunakan karena diketahui jenis katalis ini memiliki kemampuan yang baik untuk menghilangkan oksigen melalui tiga mekanisme, yakni (1) pelepasan oksigen sebagai CO, atau dekarbonisasi (2) pelepasan oksigen sebagai CO₂, atau dekarboksilasi, dan (3) pelepasan oksigen sebagai H₂O, atau hidrideoksigenasi (Mortensena *et al.*, 2011; Dutta *et al.*, 2016). Dengan demikian, penggunaan zeolit sebagai katalis menghasilkan *liquid fuel* dengan kandungan hidrokarbon yang tinggi. Kemampuan tersebut menjadi dasar pemilihan zeolit-X dalam penelitian ini.

E. Zeolit

1. Penggolongan Zeolit

Zeolit merupakan senyawa alumino silikat berstruktur tiga dimensi, yang terbentuk dari tetrahedral alumina dan silika dengan rongga-rongga di dalam yang berisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Umumnya, struktur zeolit adalah suatu polimer anorganik berbentuk tetrahedral unit TO₄, dimana T adalah ion Si⁴⁺ atau Al³⁺ dengan atom O berada di antara atom T, seperti ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Unit sel TO_4

Zeolit memiliki rumus umum $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$, M adalah kation alkali atau alkali tanah, n adalah jumlah valensi kation, w adalah banyaknya molekul air per satuan unit sel, x dan y adalah angka total tetrahedral per satuan unit sel, dan nisbah y/x biasanya bernilai 1 sampai 5, meskipun ditemukan juga zeolit dengan nisbah y/x antara 10 sampai 100 (Bekkum *et al.*, 1991).

Pada awalnya, zeolit ditemukan sebagai mineral yang terbentuk secara alami, sehingga dikenal juga sebagai zeolit alam. Zeolit alam dapat ditemukan tersebar di berbagai tempat dengan komposisi yang beragam sehingga diberi nama yang berbeda, seperti beberapa contoh zeolit alam yang banyak ditemukan yang disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Contoh zeolit alam dan komposisinya (Subagio, 1993)

No	Nama zeolite	Komposisi
1	Kabasit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$
2	Klipnotilolit	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
3	Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
4	Heulandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
5	Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}_5\text{K})(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
6	Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
7	Natrolit	$\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	Laumontit	$\text{Ca}(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
9	Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
10	Filipsit	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
11	Wairali	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Pemanfaatan zeolit alam sejak ditemukan terus dikembangkan untuk berbagai tujuan salah satunya adalah sebagai katalis yang digunakan dalam proses konversi etanol menjadi bahan bakar gasolin (Kristiani *et al.*, 2017) selain itu, penelitian lain terkait pengembangan dan manfaat zeolit alam digunakan sebagai katalis untuk membuat bahan bakar minyak dari limbah plastik rumah tangga dengan proses pirolisis (Suhartono *et al.*, 2018) dan digunakan sebagai katalis untuk menurunkan viskositas/laju alir dari minyak / *heavy oil* (Merissa dkk., 2013).

Zeolit alam meskipun memiliki aktivitas katalitik dan harganya murah, namun diketahui mengandung pengotor alami yang mengurangi aktivitasnya serta memiliki komposisi yang sangat beragam tergantung pada daerah dimana zeolite tersebut ditemukan. Oleh karena kelemahan tersebut, dewasa ini zeolit sintetis lebih banyak dimanfaatkan. Zeolit sintetis banyak dibuat dari bahan baku yang merupakan senyawa murni, sehingga tidak mengandung pengotor seperti halnya dengan zeolit alam. Di samping itu, komposisinya dapat diatur dengan mengatur komposisi bahan baku yang digunakan, sehingga zeolit sintetis memiliki karakteristik yang lebih konsisten.

Salah satu acuan yang digunakan dalam menghasilkan zeolit sintetis adalah perbandingan molar antara Si dan Al, yang secara umum dikenal dengan istilah nisbah Si/Al. Berdasarkan acuan ini, zeolit sintetis dikelompokkan ke dalam tiga golongan yakni:

1. Zeolit sintetis dengan kadar Si rendah, yakni zeolit sintetis dengan nisbah Si/Al lebih kecil dari 1. Contoh zeolit A yang termasuk dalam kelompok ini adalah zeolit-A.

2. Zeolit sintetis dengan kadar Si sedang, yakni zeolit dengan nisbah Si/Al antara 1- 3. Contoh zeolit sintetis jenis ini meliputi adalah zeolit X dan zeolit Y.
3. Zeolit sintetis dengan kadar Si tinggi, yakni zeolite dengan nisbah Si/Al >10. Contoh zeolit jenis ini adalah ZSM-5 / Zeolite Socony Mobil-5.

Sekarang ini berbagai jenis zeolit sintetis telah berhasil dikembangkan, dan beberapa contohnya disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Beberapa jenis zeolit sintetis yang dikembangkan secara komersial (Georgiev, 2009; Treacy, 2001)

Nama Zeolit	Rumus Oksida
Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ TMA- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2-5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit O	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ TMA- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit Ω	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TMA- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15(\text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit ZK-5	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ZSM-5	$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}]_4 [\text{Si}_{95,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{192}]$

2. Bahan Baku Zeolit Sintetik

Pada awalnya, zeolit sintetis dibuat menggunakan senyawa organik silikat terutama TEOS atau TMOS sebagai sumber silika, sementara senyawa aluminium yang umum digunakan adalah alumina atau aluminium hidroksida. Untuk logam, senyawa yang paling umum digunakan adalah NaOH karena TEOS dan TMOS serta senyawa aluminium mudah larut dalam larutan NaOH, sehingga pembuatan zeolit sintetis pada umumnya dilakukan dengan metode sol-gel.

Masalah utama dengan penggunaan TEOS atau TMOS adalah harga kedua senyawa tersebut yang sangat mahal. Karena alasan tersebut, sekarang ini salah satu fokus utama dalam bidang zeolit sintetik adalah pengembangan metode sintesis untuk pemanfaatan bahan baku yang lebih murah dan dapat diperoleh dengan mudah. Sebagai pengganti TEOS dan TMOS, beberapa jenis bahan baku sebagai sumber silika telah diteliti, antara lain adalah abu batu bara (Hu *et al.*, 2017), kaolin (Iftitahiyah *et al.*, 2018), dan silika sekam padi (Chandrasekhar *et al.*, 2003 ; Melo *et al.*, 2014).

Dari berbagai bahan baku alternatif yang sudah diteliti, silika sekam padi merupakan bahan baku yang sangat berpotensi karena didukung oleh sejumlah faktor. Sekam padi merupakan residu pertanian yang terdapat dalam jumlah melimpah dan dapat diperbarui dengan sangat cepat, karena masa panen padi sudah dicapai dalam umur tiga bulan. Sekam padi sampai sekarang belum memiliki nilai ekonomis, sehingga dapat diperoleh dengan biaya yang sangat murah. Sekam padi diketahui memiliki kandungan yang cukup tinggi, yakni berkisar antara 18-20% dengan kemurnian hingga 97% (Simanjuntak *et al.*, 2016; Sharifnasab and Mohammad, 2017), dan Melo *et al.*, (2014) menyatakan dalam penelitiannya kandungan silika dalam abu sekam padi mencapai 92%. Sifat lain dari silika sekam padi adalah keberadaannya sebagai senyawa amorf dan sangat mudah larut dalam larutan alkalis, sehingga dapat diekstraksi dengan mudah menggunakan larutan alkalis misalnya larutan NaOH (Pandiangan *et al.*, 2016); (Fernandes *et al.*, 2017); (Kalapathy *et al.*, 2002). Silika sekam padi terlarut dapat dengan mudah diubah menjadi silika padat dengan menetralkan larutan alkalis

yang mengandung silika menggunakan asam, misalnya asam nitrat (Pandiangnan *et al.*, 2017) atau asap cair (Avista, 2019). Karakteristik silika sekam padi tersebutlah yang menjadi dasar penggunaan silika nabati ini sebagai bahan baku pembuatan zeolit-X yang dilakukan dalam penelitian ini.

3. Zeolit-X

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, zeolit-X adalah salah satu zeolit sintetis yang telah dikembangkan. Zeolit ini mempunyai nisbah Si/Al dari 1-3 dan disintesis dengan menggunakan NaOH sebagai sumber logam, sehingga zeolit-X dikenal juga sebagai zeolit Na-X. Dari berbagai jenis zeolit sintetis yang sudah dihasilkan, zeolit-X merupakan salah satu zeolit dengan aplikasi yang cukup beragam, termasuk sebagai katalis. Beberapa contoh aplikasi zeolit-X sebagai katalis antara lain adalah proses transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metanol untuk menghasilkan biodiesel (Pandiangnan *et al.*, 2017), digunakan untuk menghasilkan *liquid fuel* dari beragam biomassa seperti serbuk kayu pinus dengan katalis Na-faujasit (Nguyen *et al.*, 2013) selain sebagai katalis, zeolit-X ini di bidang industri digunakan sebagai adsorben dalam proses pemisahan dan penyerapan limbah (Hu *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2014).

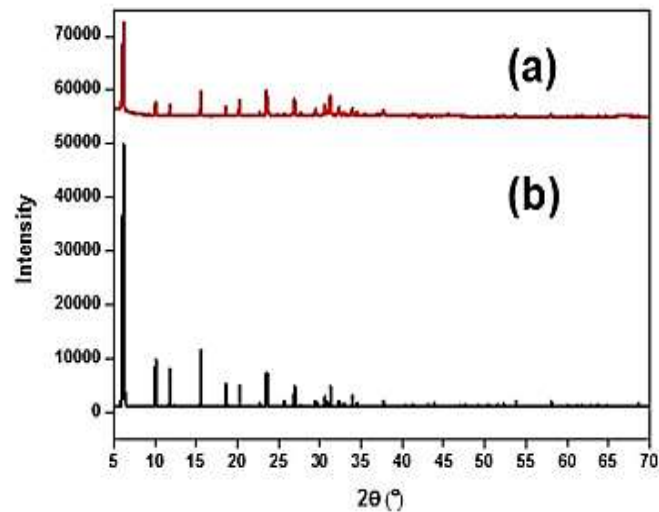
Karena potensinya yang besar sebagai katalis, zeolit-X terus dikembangkan dengan fokus pada bahan baku yang lebih murah dan proses sintesis yang optimal untuk bahan baku yang digunakan. Sebagai pengganti senyawa silika organik (TEOS dan TMOS), beberapa contoh bahan baku alternatif yang telah diteliti silika yang berasal dari abu layang bagas tebu (Purnomo *et al.*, 2012), silika dari

sekam padi (Chandrasekhar *et al.*, 2003; Melo *et al.*, 2014) , silika yang diperoleh dari daun bambu yang memiliki kandungan silika berkisar 50,2 % (Rangaraj and Rajendran, 2017).

Prinsip dasar produksi zeolit sintetis adalah komponennya yang terdiri dari silika dan aluminium. Berdasarkan komponen tersebut, berbagai penelitian untuk menghasilkan zeolit sintetis telah dilakukan dan difokuskan pada dua aspek, yakni bahan baku, rasio Si/Al dan metode preparasi. Salah satu zeolit sintetis yang dimanfaatkan sebagai katalis adalah zeolit-X, yang memiliki rumus molekul $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Georgiev, 2009). Zeolit-X memiliki ukuran pori kecil/mikropori yang luas, inilah salah satu alasannya zeolit-X banyak digunakan untuk proses pemurnian dan pemisahan gas dan senyawa organik, dan memiliki kemampuan sebagai penukar ion yang baik sebagai adsorben untuk penyerapan kation logam (Ozdemir and Sabriye, 2013).

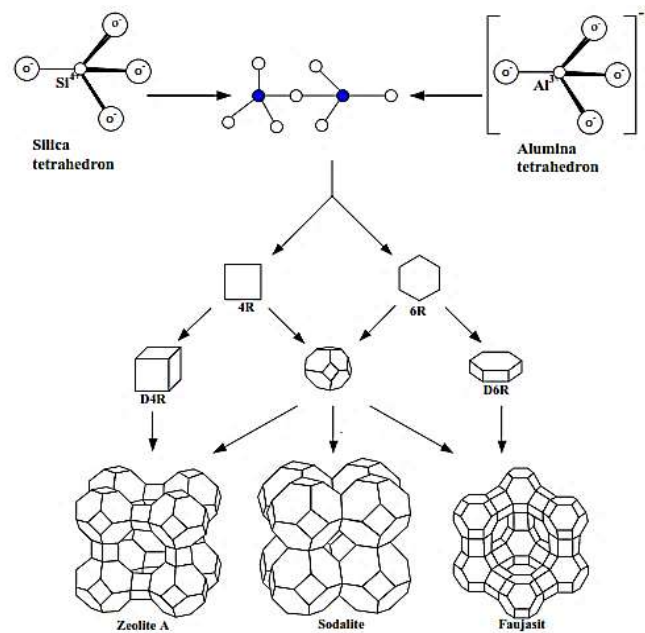
Zeolit-X telah banyak digunakan secara komersial, seperti katalis untuk pemecahan rantai hidrokarbon, pembuatan deterjen, penukar ion logam berat, dan adsorben untuk proses pemisahan dan pemurnian (Thammavong, 2003). Dalam penelitian sebelumnya (Manalu, 2017) zeolit-X ini telah digunakan sebagai katalis untuk pirolisis campuran bagas tebu dan minyak biji karet dan ditemukan bahwa bahan bakar cair yang dihasilkan mengandung hidrokarbon sebagai komponen utama. Selain itu, zeolit-X ini juga telah digunakan sebagai salah satu katalis untuk menghasilkan biodiesel melalui proses transesterifikasi minyak kelapa sawit yang disintesis dari silika sekam padi dan logam aluminium (Pandiangan *et al.*, 2017).

Zeolit-X yang disintesis oleh Pandiangan *et al.*, (2017) dari silika sekam padi dan logam aluminium dikarakterisasi dengan XRD ditunjukkan dengan hasil difraktogram sinar X di bawah ini :



Gambar 2. Pola difraktogram sinar X dari a) zeolit sintetis dari silika sekam padi dan logam aluminium dan b) standar dari faujasit

Dari hasil difraktogram sinar-X zeolit-X di atas ditunjukkan terdapat empat puncak dengan nilai relatif intensitas tertinggi pada sudut 2θ (°) yaitu 6.18; 15.60; 23.56; 31.26 yang menunjukkan bahwa terbentuknya fasa faujasit pada zeolit-X yang disintesis tersebut (Pandiangan *et al.*, 2017). Unit struktur dari faujasit ditunjukkan seperti gambar di bawah ini :



Gambar 3. Unit Struktur zeolit A, sodalit dan faujasit (Masoudian, 2013)

Pada penelitian ini pembuatan zeolit sintetis yaitu zeolit-X digagas menggunakan bahan baku silika dari sekam padi dan sebagai sumber alumina menggunakan aluminium hidroksida dengan metode sol-gel, dengan waktu kristalisasi yang berbeda untuk mendapatkan katalis dengan unjuk kerja terbaik yang pada nantinya akan diujikan pada sampel biomassa yang akan digunakan.

F. Komposisi Kimia Bahan Bakar Cair Hasil Pirolisis Biomassa

Salah satu faktor penentu sifat dan kelayakan *liquid fuel* hasil pirolisis biomassa sebagai bahan bakar adalah komposisi kimia. Pada umumnya komposisi kimia *liquid fuel* ditentukan dengan metode kromatografi gas yang ditandem dengan spektrometri massa (GC-MS). Dalam teknik ini, perangkat *Gas Chromatography* berperan untuk memisahkan komponen yang ada dalam *liquid fuel* dan menghasilkan kromatogram yang berisi dua informasi penting, yakni waktu

retensi dan luas puncak dari masing-masing komponen yang terpisah. Komponen selanjutnya menuju perangkat MS di mana komponen akan mengalami fragmentasi dan menghasilkan spektrum MS yang bermanfaat untuk identifikasi komponen, sehingga komposisi *liquid fuel* dapat diketahui. Dalam praktiknya, sekarang telah tersedia sistem kepustakaan senyawa berdasarkan analisis GC-MS, dan dapat digunakan untuk mengidentifikasi komponen dalam sebuah sampel dengan cara membandingkan spektrum massa sampel dengan spektrum massa standar yang ada dalam sistem kepustakaan. Sejumlah besar senyawa sudah dirangkum dalam suatu sistem kepustakaan yang sudah tersedia dalam bentuk perangkat lunak komputer, diantaranya sistem kepustakaan Willey229 LIB, dan Nist12 LIB. Dengan bantuan sistem kepustakaan ini identifikasi senyawa dalam suatu sampel dapat dilakukan dengan membandingkan spektrum MS dari sampel dengan spektrum MS senyawa yang sudah ada dalam sistem kepustakaan.

Data luas puncak dari masing-masing komponen yang terdapat dalam kromatogram GC dapat dimanfaatkan untuk menghitung komposisi *liquid fuel* secara semi kuantitatif. Jumlah relatif (% relatif) suatu komponen dapat dihitung dengan persamaan sederhana:

$$\% i = \frac{A_i}{A_t} \times 100$$

Dimana i = komponen i , A_i = luas puncak dalam kromatogram yang menunjukkan komponen i , dan A_t = luas puncak total seluruh komponen yang teridentifikasi. Manfaat lain dari data GC-MS *liquid fuel* adalah untuk membandingkan suatu sampel dengan sampel lainnya, yakni jenis komponen dan juga komposisi relatif sampel. Oleh karena jumlah komponen dalam *liquid fuel*

pada umumnya sangat banyak, perbandingan antar sampel tidak mungkin dilakukan berdasarkan senyawa tunggal. Untuk mengatasi masalah tersebut, cara yang umum dilakukan adalah dengan mengelompokkan senyawa penyusun *liquid fuel* ke dalam golongan/kategori senyawa organik yang lebih umum. Pada umumnya golongan yang digunakan adalah hidrokarbon, keton, aldehid, asam, dan alkohol.

GC-MS merupakan suatu metode gabungan dari kromatografi gas dan spektrometri massa. Kromatografi gas berfungsi untuk memisahkan komponen-komponen sampel dan spektrometri massa sebagai detektor, yang akan memberi informasi tentang bobot molekul dan fragmen molekul sesuai dengan struktur komponen yang terdeteksi oleh MS. Prinsip kerja dari GC-MS yaitu molekul – molekul gas bermuatan akan diseleksi berdasarkan massa dan beratnya, spektrum yang didapat dari pengubahan sampel menjadi ion – ion yang bergerak, kemudian dipisahkan berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/e). Ionisasi menghasilkan fragmen – fragmen yang akan menghasilkan spektrum. Spektrum massa merupakan gambar antara limpahan relatif dengan perbandingan massa per muatan (m/e) (McLafferty, 1988).

Spektra massa disajikan dari puncak-puncak utama yang diperoleh dengan memuat harga massa per muatan (m/e) terhadap kelimpahan relatif. Kelimpahan tersebut disebut puncak dasar (*base peak*) dari spektra dan dinyatakan sebagai 100%, yang menunjukkan bobot molekul senyawa. Puncak – puncak lain, yang secara umum dikenal sebagai fragmen molekul, memiliki harga relatif terhadap

puncak dasar. Dengan data tersebut maka dapat diperkirakan bagaimana struktur molekul dari senyawa yang dianalisis (Cresswell *et al.*, 1982).

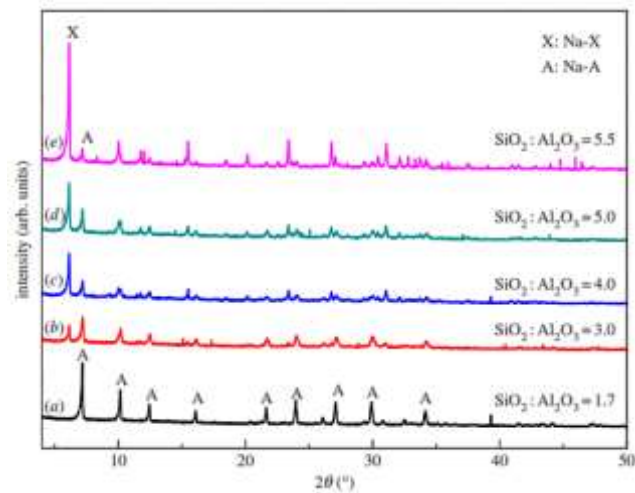
G. Karakterisasi Zeolit-X

1. *X-Ray Diffraction (XRD)*

X-Ray Diffraction merupakan metode analisa yang memanfaatkan dan menggunakan interaksi sinar-X dengan atom yang tersusun dalam sebuah sistem kristal. *X-ray diffraction* juga merupakan salah satu teknik analisis yang penting dalam menentukan struktur kristalin maupun amorf dari suatu sampel polimer, dan untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal dan ukuran kristal (Leofanti *et al.*, 1997).

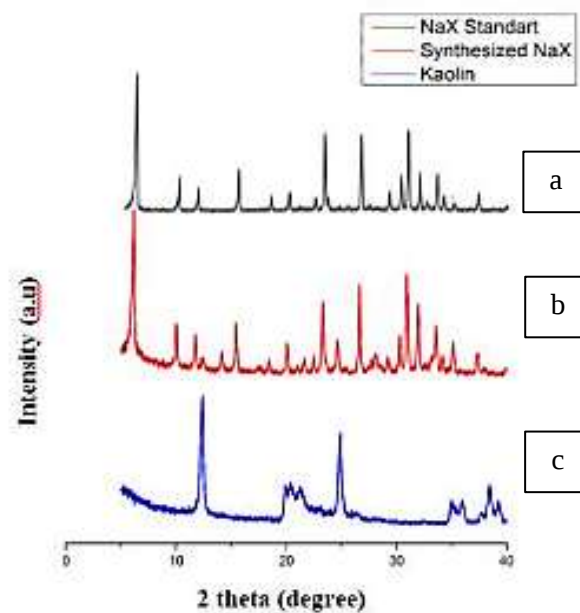
Hu *et al.*, (2017) dalam penelitiannya sintesis zeolit Na-X dari abu batu bara (*coal fly ash*) yang dikalsinasi. Dimana *coal fly ash* menjadi sumber SiO_2 dan Al_2O_3 dalam proses sintesis zeolit Na-X. Zeolit Na-X disintesis dengan komposisi $2.2\text{Na}_2\text{O} : 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2 : 88\text{H}_2\text{O}$ dengan proses hidrotermal pada suhu 100°C selama 8 jam. Pada sintesis zeolit Na-X ini yang menjadi parameter terbentuknya fasa zeolit Na-X murni adalah rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fasa kristalin dari zeolit Na-X diidentifikasi dan dikarakterisasi dengan analisis XRD.



Gambar 4. Pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada struktur zeolit pada proses hidrotermal suhu 100 °C selama 8 jam

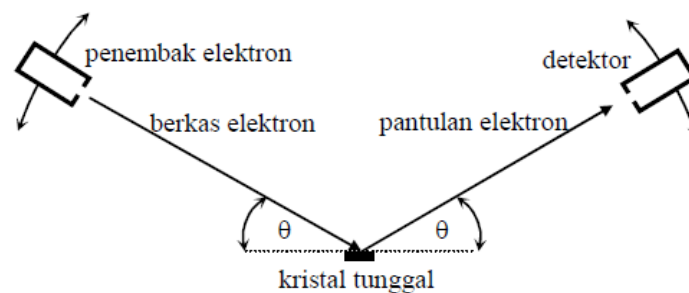
Dari pola difraktogram di atas ditunjukkan bahwa semakin tinggi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maka terbentuk fasa murni dari zeolit Na-X. Puncak karakteristik zeolit Na-X terbentuk pada 2θ sekitar 6°, 10°, 15°, 24°. Pada penelitian Iftitahiyah *et al* (2018) zeolit NaX disintesis dari kaolin dengan proses hidrotermal pada suhu 105 °C selama 12 jam. Analisis XRD digunakan untuk mengetahui pembentukan fasa murni zeolit NaX. Pola difraktogram zeolit sintetik dicocokkan dengan pola difraktogram standar zeolit-X.



Gambar 5. Pola Difraktogram sinar-X dari (a) Na-X komersial standar, (b) NaX sintesis dan (c) kaolin.

Dari pola difraktogram di atas fasa zeolit Na-X sintetik dicocokkan dengan NaX standar dan puncak karakteristik zeolit Na-X terbentuk pada sudut $2\theta = 6,15^\circ$; $10,02^\circ$; $23,28^\circ$; $26,64^\circ$ dan $31,95^\circ$ yang sesuai dengan standar berdasarkan IZA. Prinsip dari karakterisasi XRD didasarkan pada kristal katalis memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Setiap senyawa terdiri dari susunan atom-atom yang membentuk bidang tertentu. Jika sebuah bidang memiliki bentuk tertentu, maka partikel cahaya (foton) yang datang dengan sudut tertentu akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan yang khas bukan pembiasan yang bermacam-macam. Sebagai gambaran, bayangan sebuah objek akan membentuk pola yang sama seandainya cahaya yang berasal dari sudut datang yang sama. Kekhasan pola difraksi ini yang dijadikan landasan dalam analisa kualitatif untuk membedakan suatu senyawa dengan senyawa yang lain menggunakan instrumen XRD.

Hukum Bragg merupakan perumusan matematik mengenai proses difraksi yang terjadi sebagai hasil interaksi antara sinar-X yang dipantulkan oleh material. Bragg menunjukkan bahwa bidang yang berisi tom-atom di dalam kristal akan memantulkan radiasi dengan cara yang sama dengan peristiwa pemantulan cahaya di bidang cermin seperti gambar yang ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Pemantulan cahaya pada bidang kristal (Setiabudi dkk., 2012)

Deskripsi dari sinar-X yang terdifraksi ini dinyatakan pada persamaan Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Dimana d menyatakan jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan, λ yang menyatakan panjang gelombang radiasi sinar-X, dan n adalah urutan pantulan (Cassetta, 2014).

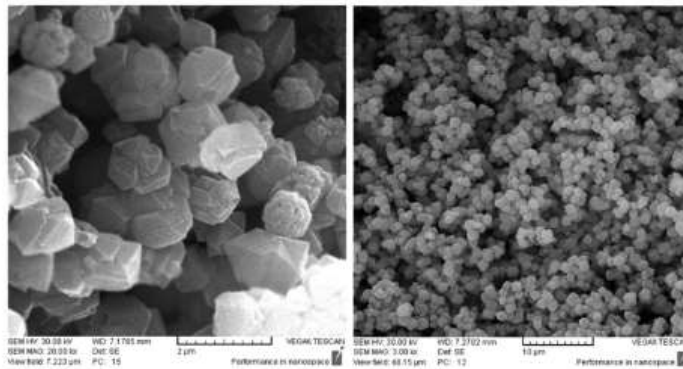
Secara kualitatif, kristalinitas dari katalis dapat ditentukan dengan XRD melalui perbandingan intensitas sampel dengan standar yang ditunjukkan pada persamaan di bawah ini (Kongnoo *et al*, 2017) :

$$\% \text{ kristalinitas} = \frac{\sum \text{intensitas puncak hkl zeolit sintetis}}{\sum \text{intensitas puncak hkl zeolit standar}} \times 100$$

2. Scanning Electron Microscope (SEM)

SEM merupakan alat yang sangat kuat untuk menguji, menginterpretasikan mikro-struktur dari suatu material, dan secara luas digunakan dalam ilmu material. SEM biasa digunakan untuk melihat morfologi permukaan. Mikroskop ini digunakan untuk mempelajari struktur permukaan objek, yang secara umum diperbesar antara 1.000 - 40.000 kali. Prinsip dasar dari SEM adalah interaksi antara berkas elektron dengan spesimen padatan. Mikrograf yang dihasilkan dari analisis dengan SEM memberikan beberapa informasi yang berkaitan dengan morfologi permukaan sampel, yakni ukuran butir, distribusi butir, dan porositas permukaan.

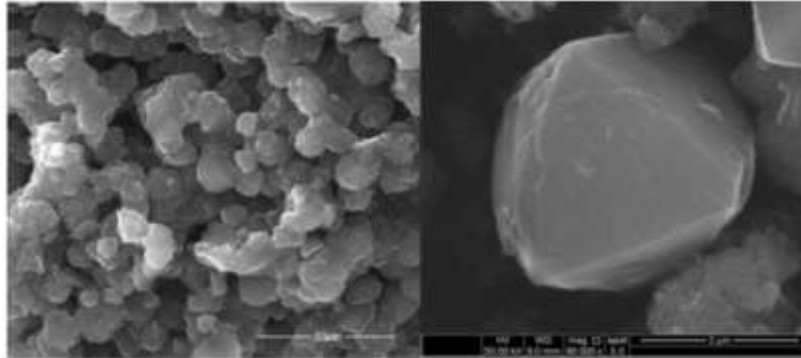
Anbia *et al.*, (2015) telah melakukan analisis zeolit-X dengan SEM yang dibuat dari natrium silikat dan natrium aluminat standar dengan metode hidrotermal. Hasil dari analisis SEM, zeolit-X memiliki bentuk morfologi permukaan yaitu oktahedral dengan ukuran kristal 0,75 – 1,51 μm ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Mikrograf SEM dari zeolit Na-X (Anbia *et al.*, 2015)

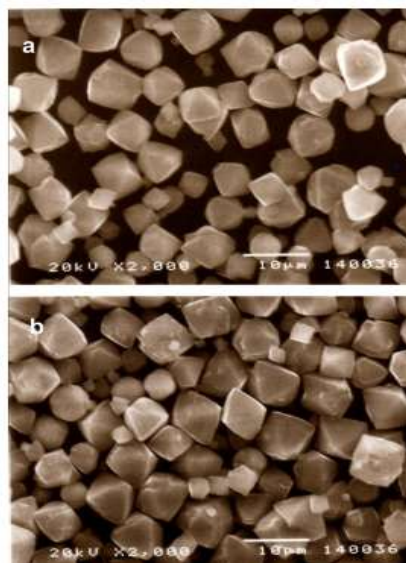
Wang *et al.*, (2012) dalam penelitiannya yaitu mensintesis zeolit-X dari bauksit dengan metode hidrotermal pada suhu 90 – 100 °C selama 0,5 – 24 jam. Zeolit-X

hasil sintesis kemudian dianalisis dengan SEM. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. SEM dari Zeolit-X yang disintesis pada suhu 95 °C (Wang *et al.*, 2012)

Gambar 8 menunjukkan gambar SEM dari zeolit-X yang memiliki morfologi kristal berbentuk oktahedral dengan ukuran kristal berkisar 1 – 2 μm . Morfologi permukaan zeolit-X dari analisis SEM memiliki bentuk yaitu oktahedral, seperti hasil SEM pada penelitian Purnomo dkk (2012) mensintesis zeolit Na-X murni dari abu layang bagas tebu.



Gambar 9. SEM zeolit Na-X murni dari abu layang bagas tebu (Purnomo dkk., 2012)

3. *Fourier Transform-InfraRed (FTIR)*

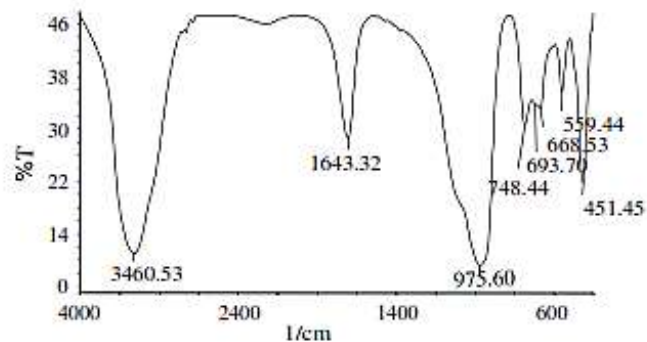
FTIR merupakan salah satu teknik analisis yang digunakan dalam penelitian ini untuk mengetahui jenis ikatan kimia dan gugus fungsi yang mengadsorpsi basa piridin. Untuk mengetahui jenis ikatan kimia dalam sampel diperlukan suatu spektrum IR yang diperoleh dengan cara menembakkan radiasi sinar infra merah ke sampel menentukan fraksi apa yang terjadi saat melewati radiasi yang teradsorpsi dengan energi khusus. Energi yang terdapat pada beberapa puncak dalam sebuah spektrum absorpsi menunjukkan kecocokan terhadap frekuensi pada vibrasi dari sebagian molekul sampel (Ayyad, 2011).

Prinsip dasar dari analisis spektrofotometri IR adalah penyerapan radiasi elektromagnetik oleh gugus-gugus fungsi tertentu, sehingga dari spektrum serapan yang terbaca kita mampu mengetahui gugus fungsi apa saja yang terdapat pada suatu senyawa. Bila sinar inframerah dilewatkan melalui sebuah cuplikan, maka sejumlah frekuensi diserap oleh cuplikan tersebut dan frekuensi lainnya diteruskan atau ditransmisikan tanpa adanya penyerapan. Hubungan antara persen absorbansi dengan frekuensi akan dihasilkan sebuah spektrum inframerah (Hardjono, 1990). Beberapa hal yang istimewa yang pada umumnya teramati oleh spektrofotometri FTIR ini adalah ikatan stretching asimetris dan simetris, ikatan T-O, vibrasi *double ring*, dan vibrasi lainnya yang pada umumnya terdapat pada struktur zeolit (Ojha *et al.*, 2014).

Analisis FTIR dengan sampel zeolit dilakukan mulai dari bilangan gelombang 400 – 4000 cm^{-1} gugus fungsi yang dapat dideteksi dengan FTIR adalah pita serapan dengan bilangan gelombang $\sim 468 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi Si-O-Al,

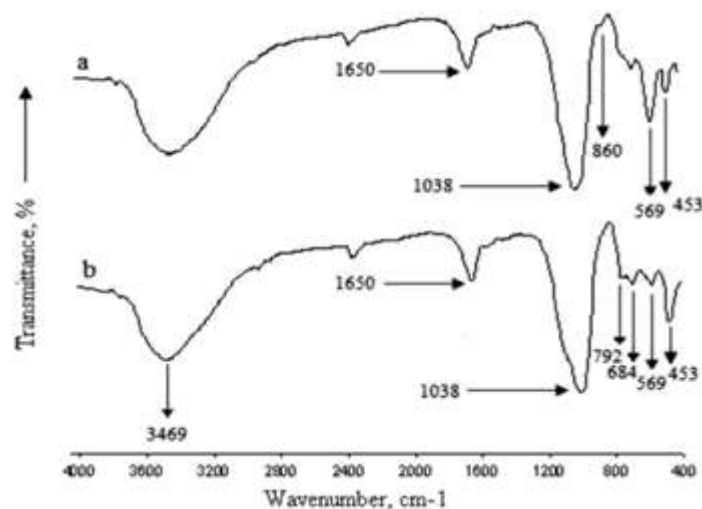
daerah serapan pada bilangan gelombang 715 cm^{-1} merupakan vibrasi simetris dari O-T-O, selain itu pada daerah serapan pada bilangan gelombang 1010 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi asimetris dari ikatan Si-O-Si dan dapat juga didefinisikan ikatan dari T-O. Pada bilangan gelombang sekitar 3450 cm^{-1} menunjukkan adanya pita serapan gugus fungsi dari OH (Song *et al.*, 2017).

Dalam penelitian Yusof (2009) daerah serapan yang menjadi ciri dari zeolit-X ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 3460 cm^{-1} adanya serapan dari vibrasi asimetris gugus -OH, 975 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan simetris Si-O-Si. Selain itu, adanya serapan dengan intensitas yang kuat pada bilangan gelombang sekitar 1000 cm^{-1} menunjukkan terdapat pita serapan dari vibrasi ikatan asimetris Si-O-Si dan Si-O-Al, vibrasi ikatan *double ring* sekitar bilangan gelombang 560 cm^{-1} . Gambar spektrum IR disajikan pada Gambar 10.



Gambar 10. Spektrum IR Zeolit-X (Yusof, 2009)

Selain itu, hasil penelitian lain dengan analisis FTIR dihasilkan spektrum FTIR dari zeolit Na-X yang dianalisis dari rentang $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ yang ditunjukkan pada Gambar 11.



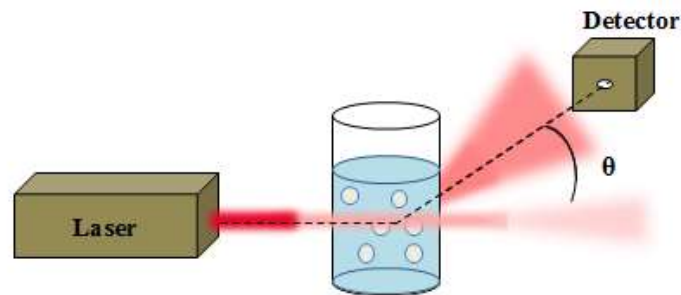
Gambar 11. Spektrum FTIR (a) zeolit Na-A dan (b) Zeolit Na-X

Gambar 11 menunjukkan pada bilangan gelombang 453 cm^{-1} adanya pita serapan yang menunjukkan karakteristik dari vibrasi T-O dari SiO_4 dan AlO_4 tetrahedral. Bilangan gelombang sekitar 792 cm^{-1} dan 1038 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan simetris T-O-T dan asimetris T-O-T (T = Si, Al), vibrasi double ring pada bilangan gelombang $569 - 684\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan fase Na-X telah terbentuk. Pita serapan pada bilangan gelombang 3469 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksi (ikatan hidrogen pada Si-OH) dari faujasit, dan pada bilangan gelombang 1650 cm^{-1} adanya vibrasi serapan gugus OH. Hasil spektrum FTIR dari zeolit Na-X ditunjukkan pada Gambar 11 (Ghasemi and Habibollah, 2012).

4. Particle Size Analyzer

Karakterisasi menggunakan PSA dimaksudkan untuk mengetahui ukuran dan distribusi partikel dari suatu sampel. Metode pengukuran partikel dengan PSA dapat dilakukan dengan mendispersikan sampel dengan dua cara yaitu dengan metode basah dan metode kering. Sinar ditembakkan mengarah ke sampel dan

terbentuk sudut dari sinar yang dipantulkan. Sudut yang terbentuk akan diteruskan melewati satu dari dua detektor (*back angle detector* dan *right angle detector*), dan selanjutnya diteruskan ke pengolahan data, menghasilkan kurva yang menunjukkan distribusi ukuran partikel sampel. Skema alat PSA disajikan dalam Gambar 12.



Gambar 12. Skema Alat PSA

Dalam praktiknya, analisis PSA metode basah dilakukan pelarut sebagai media pendispersi. Apabila digunakan sampel yang larut air maka digunakan pelarut organik, sedangkan untuk sampel yang larut pada pelarut organik, maka bisa digunakan air sebagai medium pendispersinya. Hal ini dimaksudkan agar partikel tidak saling menyatu hingga menggumpal. Dalam metode kering memanfaatkan aliran udara untuk mendispersikan partikel. Metode ini baik digunakan untuk partikel yang bobotnya tidak terlalu ringan.

H. Karakteristik Fisik *Liquid Fuel*

Selain komponen kimia, kelayakan *liquid fuel* juga dianalisis berdasarkan beberapa parameter fisik. Berdasarkan Standar Nasional Indonesia (SNI) 7431:2015, beberapa parameter fisik sebagai acuan kelayakan *liquid fuel* untuk digunakan adalah densitas, viskositas, dan titik nyala.

a) Densitas

Salah satu parameter fisik dari kelayakan *liquid fuel* adalah densitas. Densitas adalah perbandingan antara berat persatuan volume minyak. Karakteristik ini sangat berhubungan erat dengan nilai panas kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin *diesel* per satuan bahan bakar yang digunakan. Densitas merupakan salah satu sifat yang penting pada bahan bakar, di mana sifat ini sensitif terhadap suhu yang tinggi dan dijadikan sebagai parameter fisik suatu bahan bakar. Cara pengukuran densitas dapat dilakukan dengan menggunakan piknometer. Densitas dari *liquid fuel* / *bio oil* akan cenderung menurun apabila suhu dinaikkan. Densitas yang disarankan untuk *liquid fuel* berdasarkan SNI 7431: 2015 yaitu 870-910 kg/m³. Penentuan densitas dilakukan berdasarkan prinsip kerja yaitu perbandingan massa sampel tanpa udara pada suhu dan volume tertentu dengan massa air pada suhu dan volume yang sama. Densitas sampel dapat dihitung dengan menggunakan rumus :

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V}$$

Keterangan :

ρ = densitas sampel (g/mL)

W_2 = berat piknometer kosong (g)

W_1 = berat piknometer yang berisi sampel (g)

V = volume piknometer (mL)

Dalam uji karakteristik fisik suatu *liquid fuel* / *bio oil* densitas menjadi salah satu sifat fisik yang banyak diujikan. Salah satunya pada penelitian yang dilakukan untuk menghasilkan *bio oil* dari sumber biomassa yang berbeda dengan kondisi

termal. Biomassa yang digunakan adalah serbuk pohon pinus, serbuk kayu dan kulit gandum, dengan biomasa ini diubah menjadi *bio oil* dengan metode pirolisis. Minyak atau *bio oil* yang dihasilkan tersebut diuji fisik, salah satunya adalah mengukur densitas minyak tersebut dan diperoleh data yang disajikan pada Tabel 3, (Bertero, 2012) :

Tabel 3. Densitas minyak dari serbuk pinus, serbuk kayu dan kulit gandum

Sifat Fisik	Serbuk pinus	Serbuk Kayu	Kulit gandum
pH	3	3	6
Densitas (kg/dm ³)	1,07	1,07	1,06
Kandungan air (%wt)	49,60	67,60	84,40

b) Viskositas

Viskositas adalah suatu nilai yang menyatakan besarnya hambatan aliran suatu bahan cair. Viskositas disebabkan adanya gaya kohesi atau gaya tarik menarik antara molekul sejenis. Pengukuran viskositas suatu cairan dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain, metode bola jatuh, silinder konsentrik, metode *plate and cone*, piringan sejajar, dan metode kapilaritas (Hananto, 2011).

Semakin tinggi viskositas, semakin kental maka semakin sukar bahan cair untuk mengalir (Wardan dan Zainal, 2003). Viskositas merupakan parameter penting dalam menentukan mutu suatu bahan bakar. Pada dasarnya, bahan bakar harus memiliki viskositas yang relatif rendah agar mudah mengalir dan teratomisasi. Jika nilai viskositas terlalu tinggi akan menyebabkan gesekan di dalam pipa semakin besar, kerja pompa akan berat, penyaringannya akan sulit dan kemungkinan besar kotoran ikut terendap (Dyah, 2011). Nilai viskositas yang

disarankan untuk *liquid fuel* berdasarkan SNI 7431 : 2015 yaitu maksimum 36 mm²/s (cSt).

Minyak hasil esterifikasi dari minyak lobak diteliti ternyata dapat dijadikan sebagai bahan bakar diesel, untuk mengetahui lebih lanjut maka dilakukan penelitian terhadap sifat fisik dari minyak lobak tersebut yaitu dengan mengukur densitas dan viskositas minyak tersebut. Viskositas kinematis merupakan salah satu karakteristik atau sifat fisik yang penting dari bahan bakar yang mempengaruhi tampilan dan efisiensi dari mesin kendaraan. Viskositas kinematis adalah hasil perbandingan dari viskositas dinamis dan densitas. Dalam penelitian yang telah dilakukan untuk menghitung atau melakukan konversi perhitungan viskositas dapat dihitung dengan cara berikut (Kumbar, 2015).

$$V = \frac{\eta}{\rho}$$

Di mana V = viskositas kinetis (mm²/s)

η = viskositas dinamis (mPa.s)

ρ = densitas (g.cm⁻³)

Uji viskositas minyak hasil pirolisis yang berasal dari biomassa berbeda seperti sekam gandum, pinus, dan bagian kayu/pohon yang keras, diperoleh hasil viskositas dari ketiga minyak itu adalah 11 cSt (sentistokes), 46 cSt, dan 50 cSt pada suhu 50 °C. Minyak dari biomassa berupa bagian kayu yang keras memiliki viskositas paling tinggi dari yang lain, memiliki kadar metanol yang rendah sehingga memiliki hasil viskositas yang lebih tinggi (Sipila *et al.*, 1998).

Viskositas pun menjadi salah satu karakteristik fisik yang diuji pada *bio oil* hasil pirolisis dari sampah tebu dan *bio oil* terdehidrasi. *Bio oil* terdehidrasi ini

diperoleh dengan cara memanaskan *bio oil* hasil pirolisis pada suhu 100 °C untuk memperoleh cairan dengan fraksi dengan titik didih rendah yang disajikan pada Tabel 4 (Rotliwala *et al.*, 2014).

Tabel 4. Viskositas dari *Bio oil* hasil pirolisis dan terdehidrasi

Hasil pirolisis	pH	Densitas (g/mL)	Viskositas (cSt pada suhu 40 °C)	Air (% berat)	Nilai kalor (MJ/Kg)
<i>Bio oil</i> dari sampah tebu	3,0	1,04	4,50	15	15,25
<i>Bio oil</i> terdehidrasi	4,0	1,25	60,50	3 ppm	18,60

c) Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan suhu terendah dari bahan bakar minyak yang akan timbul penyalaan api sesaat, apabila pada permukaan minyak didekatkan pada nyala api. Titik nyala ini diperlukan sehubungan dengan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran. Titik nyala yang disarankan untuk *liquid fuel* berdasarkan SNI 7431 : 2015 yaitu minimal 100 °C.

Untuk uji nyala ini telah dilakukan sebagai analisis karakterisasi fisik dari suatu bahan bakar, salah satunya uji titik nyala pada minyak hasil pirolisis dari beberapa biomassa sebagai berikut :

Tabel 5. *Flash Point* minyak hasil pirolisis (sekam padi dan serbuk pohon jati)

Sampel (% berat)							
Kulit gandum	Sorgum bagas	Sekam padi	Jerami	Bagas tebu	Serbuk pohon jati	<i>Rape seed cake</i>	Kedelai
-	-	72	-	<90	70	83	63

Dari data hasil uji titik nyala di atas minyak hasil pirolisis dari sekam padi memiliki suhu titik nyala 72 °C dan minyak pirolisis dari biomassa serbuk pohon jati memiliki titik nyala 70 °C. Dari data tersebut titik nyala minyak pirolisis dari biomassa sekam padi dan serbuk pohon jati tidak terlalu jauh. Namun, dibandingkan dengan biomassa lain yang telah diteliti bagas tebu memiliki titik nyala yang lebih tinggi dibandingkan biomassa yang lain (Bardalai, 2018).

I. Peningkatan Kualitas Bahan Bakar

Metode pirolisis merupakan salah satu metode yang telah banyak digunakan peneliti dalam pengolahan biomassa menjadi *liquid fuel*, namun mutu bahan bakar yang dihasilkan belum optimal. Untuk menghasilkan *liquid fuel* dengan mutu yang baik salah satu upaya yang dilakukan adalah dengan mengembangkan metode *upgrading*. Metode *upgrading* ini dilakukan untuk mengurangi kadar oksigen dan meningkatkan kestabilan kualitas dari *bio oil* (Lindfors *et al.*, 2014). *Upgrading* adalah salah satu proses untuk memperoleh *liquid fuel* lebih banyak dan dilakukan untuk memperbaiki kualitas dan meningkatkan mutu dari suatu bahan bakar dengan menggunakan reaksi kimia untuk menghilangkan komponen kimia yang ada dengan jumlah yang sedikit. *Upgrading* yang pada umumnya dilakukan pada bahan bakar dengan melalui beberapa proses yaitu *hydrocracking*, perengkahan secara katalitik (*catalytic cracking*), dan fermentasi. Salah satu proses *upgrading* yang telah dilakukan pada bahan bakar diesel secara *hydrotreating* untuk menghilangkan sulfur. Proses ini berlangsung untuk menghilangkan senyawa reaktif seperti olefin, sulfur, nitrogen dan oksigen (Chevron Corp. 2007 ; Lindfors *et al.*, 2014).

Upgrading katalitik mengubah senyawa dengan berat molekul besar dari *bio oil* menjadi senyawa dengan berat molekul yang lebih kecil. Salah satu penerapan metode *upgrading* katalitik ini adalah pengoptimalan hasil pirolisis seperti *bio oil*. *Bio oil* merupakan campuran yang kompleks terdiri dari air dan beberapa senyawa hidrokarbon seperti asam, alkohol, keton, aldehid, fenol, ester, gula, furan dan hidrokarbon dan beberapa molekul oligomer. Air, asam, aldehid dan molekul oligomer besar merupakan senyawa yang tidak diinginkan dari bahan bakar karena akan membuat buruk dan rendah kualitas dari suatu bahan bakar. Sifat bahan bakar yang kurang baik tersebut, membuat *bio oil* memungkinkan untuk digunakan pada *boiler* dan tanur, tetapi sulit untuk digunakan pada mesin diesel dan turbin gas. *Bio oil* tersebut dapat dilakukan proses *upgrading* untuk menghasilkan bahan bakar /*bio oil* dengan kualitas yang lebih baik.

Hasil dari *bio oil* yang telah diupgrading dengan cara meningkatkan fraksi dari hidrokarbon dan menurunkan fraksi dari senyawa yang mengandung oksigen yang ditandai dengan reaksi penghilangan karbon melalui reaksi dekarboksilasi dan dekarbonisasi pada situs asam dari katalis zeolit. Dengan meningkatnya suhu, jumlah *bio oil* akan meningkat. Pada suhu paling tinggi ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasil *bio oil* menurun dengan dilanjutkan perengkahan secara termal dan bertambah jumlah gas yang dihasilkan. Hasil *bio oil* menurun dengan menggunakan katalis, selama pembentukan katalis memecah senyawa dalam *bio oil* dari senyawa dengan berat molekul besar menjadi senyawa dengan berat molekul kecil. Perengkahan katalitik ini meningkatkan hasil gas yang tak terembunkan (*non condensable gases*) yang terdapat pada *bio oil*. Arang juga terbentuk sebagai hasil samping dari

perengkahan katalitik dan mengendap di atas permukaan katalis (Baniasadi, 2016).

Proses *upgrading* adalah salah satu metode yang dapat dipilih untuk mengubah biomassa menjadi *bio oil* secara termokimia dengan mengurangi kadar oksigen di dalamnya. Produk yang diharapkan dari proses ini adalah hidrokarbon, meskipun terdapat produk-produk lain yang dihasilkan yang memiliki konsentrasi oksigen yang rendah seperti eter, alkohol namun senyawa tersebut cocok sebagai komponen reformulasi bensin/*gasoline*.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Sharma and Narendra, (1993) *upgrading* telah dilakukan yaitu dari *bio oil* yang diperoleh melalui proses *fast pyrolysis* dilakukan pada suhu 340-410 °C dalam *fixed bed microreactor*. Terdapat 3 sampel yang digunakan, sampel pertama adalah *bio oil* hasil pirolisis, sampel kedua adalah fraksi lignin pirolitik dari *bio oil* dan yang ketiga adalah fraksi residu dari *bio oil*, masing-masing sampel ditambahkan katalisis HZSM-5 sebagai katalis *upgrading* dan diperoleh bahwa hasil *upgrading* dari sampel pertama yaitu *bio oil* hasil pirolisis memiliki kandungan hidrokarbon yang tinggi dibandingkan dua sampel lainnya.

Upgrading ini juga telah dilakukan oleh Pacific Northwest National laboratory (PNNL) dan National Renewable Energy Laboratory (NREL) tahun 2009 untuk mengubah biomassa (kayu) menjadi *gasoline* dan bahan bakar diesel. Salah satu keuntungan dari proses *upgrading* meningkatkan kualitas dari suatu bahan bakar. Dari hasil *upgrading* diperoleh ternyata *gasoline* memiliki bilangan oktan yang lebih bagus, dibandingkan dengan diesel. *Diesel* memiliki nilai cetana rendah

karena mengandung senyawa aromatik yang tinggi. Proses ini dipilih untuk menyeimbangkan jumlah produksi *gasoline* dengan bilangan oktan yang baik dan bahan bakar diesel dengan bilangan setana yang baik karena kualitas bahan bakar itu sangatlah penting (Jones *et al.*, 2012).

Terdapat beberapa jenis proses *upgrading* yang dapat dilakukan seperti metode fisika, metode kimia, metode ko-pirolisi dan penyulingan secara kimia fisik.

1) Metode fisika

Metode fisika ini meliputi beberapa cara yaitu emulsi, filtrasi, penambahan pelarut, dan distilasi.

2) Metode kimia meliputi hidrogenasi katalitik (*catalytic hydrogenation*), perengkahan katalitik (*fluidized catalytic cracking*), esterifikasi katalitik (*catalytic esterification*), pembentukan uap (*steam reforming*).

3) Metode ko-pirolisis.

4) Penyulingan secara kimia fisik.

Sifat bahan bakar yang kurang baik seperti viskositas yang tinggi, suhu yang tidak stabil dan sifat korosif ini menjadi penghambat dalam bahan bakar yang dapat mengakibatkan kerusakan terhadap penggunaan bahan bakar tersebut. Proses *upgrading* merupakan salah satu metode yang dapat dilakukan untuk mengurangi hal-hal tersebut. *Bio oil* yang mengandung oksigen dapat diuraikan secara katalitik untuk diubah menjadi hidrokarbon dengan menghilangkan oksigen yang terkandung di dalam senyawa berupa H_2O , CO_2 dan CO , untuk memperoleh produk minyak dengan kualitas tinggi (Yang *et al.*, 2014).

Salah satu cara untuk meningkatkan kualitas bahan bakar dapat dilakukan dengan fraksinasi destilasi. Fraksinasi destilasi adalah salah satu proses pemisahan senyawa-senyawa berdasarkan berat molekul dan titik didih contohnya adalah pada proses pengilangan minyak bumi. Fraksinasi dari minyak bumi merupakan proses yang terjadi secara kimia. Proses fraksinasi yang dilalui dengan tahapan destilasi dan secara kimia ini dilakukan untuk memurnikan dan menghilangkan pengotor yang ada dalam senyawa minyak bumi tersebut dan merupakan salah satu teknik pemisahan yang dapat digunakan dalam proses *upgrading* yang dilakukan untuk tujuan memperbaiki kualitas dan meningkatkan mutu dari suatu bahan bakar.

Liquid fuel atau bahan bakar cair dapat dipisahkan berdasarkan berat molekul dan titik didihnya. *Liquid fuel* mengandung hidrokarbon sebagai senyawa kimia terbanyak, dengan fraksinasi destilasi dapat dipisahkan melalui proses ini. Dalam destilasi minyak mentah, minyak panas dipompa ke dalam kolom destilasi dan terdapat hidrokarbon ringan seperti propana dan butana akan naik ke kolom destilasi bagian atas dan dihilangkan. *Gasoline* memiliki berat molekul yang sedikit lebih berat, tidak akan naik ke kolom yang lebih tinggi, *gasoline* akan mengalir melalui celah kolom. Untuk kerosin dan diesel merupakan hidrokarbon dengan berat molekul yang lebih berat, dan akan turun ke kolom bagian yang rendah. Minyak mentah ini akan terpisah berdasarkan berat molekulnya (Chevron, 2007).

Pemurnian bahan bakar menggunakan berbagai metode salah satunya proses pemanasan yang disebut destilasi, diperoleh produk minyak dengan titik didih berbeda yang selanjutnya produk tersebut didestilasi dan dipisahkan. Adapun

langkah-langkah yang dilakukan pada proses pemurnian minyak/bahan bakar yaitu :

1. Memanaskan campuran dari dua atau lebih cairan / *liquid* yang memiliki titik didih berbeda hingga mendidih dan mencapai titik didihnya.
2. Uap yang memiliki fraksi mol besar dan titik didih rendah dari *liquid* selanjutnya akan mengalami kondensasi
3. Cairan yang kaya akan senyawa volatil akan masuk terlebih dulu ke *batch* fraksinasi destilasi.
4. Dalam kolom destilasi akan terjadi pemisahan cairan. Fraksi yang berada di atas memiliki fraksi mol yang lebih kecil dibandingkan fasa yang ada di bagian bawah.

Fraksi-fraksi dari minyak mentah / bahan bakar yang diperoleh setelah dilakukannya fraksinasi destilasi (Kinsara, 2016) dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Fraksi tunggal dari minyak mentah

Fraksi	Rentang titik didih (K)
Nafta (td = -1 – 50 °C)	272 – 323
<i>Gasoline</i> (td = -1 – 180 °C)	272 – 453
Nafta berat (td = 150 – 205 °C)	423 – 478
Kerosin (td = 205 – 260 °C)	478 – 523
Minyak gas ringan (td = 260 - 315 °C)	523 – 558
Minyak gas berat (td = 315 – 425 °C)	558 – 698
Minyak pelumas (td = >400 °C)	>673
Minyak gas vakum (td = 425 - 600 °C)	698 – 873

Metode fraksinasi destilasi telah digunakan pada penentuan *gasoline* dan kerosin.

Dalam penelitian yang telah dilakukan dengan menerapkan metode tersebut, diperoleh ternyata titik didih *gasoline* mendekati 36 °C, dan pada proses fraksinasi destilasi, *gasoline* pertama kali menetes pada 5 – 7 menit setelah pemanasan

dilakukan. Proses destilasi terus berlangsung mencapai suhu 139 °C. Setelah proses destilasi dari *gasoline* regular selesai, cairan minyak kuning gelap tertinggal dalam labu dengan volume 2 mL. Untuk kerosin dihasilkan dari metode fraksinasi destilasi saat titik didih berkisar 140 -280 °C (Dahadha, 2013).

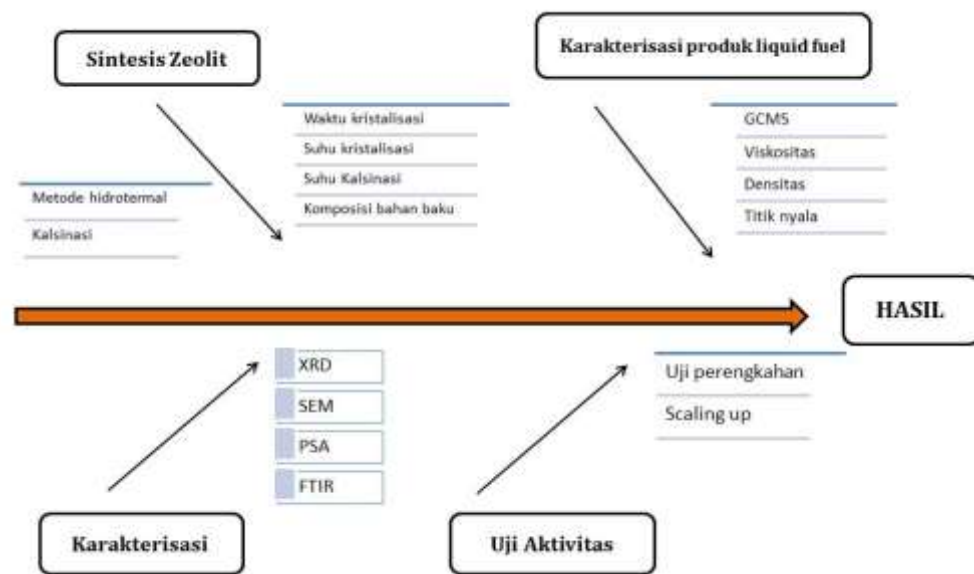
III. METODE PENELITIAN

A. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari - November 2019 bertempat di Laboratorium Polimer, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung. Analisis sampel dan karakterisasi zeolit akan dilakukan di Universitas Islam Indonesia untuk analisis FTIR, untuk analisis XRD dilakukan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya, analisis SEM dilakukan di Laboratorium LTSIT, Universitas Lampung, analisis PSA dilakukan di Laboratorium Sentral Universitas Padjadjaran, Bandung, dan analisis GC-MS dilakukan di Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

B. Road Map Penelitian

Rangkaian proses penelitian dirangkum dalam gambar *road map* di bawah ini yang meliputi sintesis zeolit, karakterisasi, uji aktivitas dan karakterisasi produk *liquid fuel*.



Gambar 13. Road Map Penelitian

C. Alat dan Bahan

1. Alat-Alat yang Digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain, perangkat pirolisis, penangas, *magnetic stirrer*, hot plate stirrer, oven, *thermometer*, saringan, alat penggiling bagas tebu, gerinda, *blender*, dan peralatan gelas, *Scanning Electron Microscope* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform InfraRed* (FTIR), *Particle Size Analyzer* (PSA), *Gas Chromathography-Mass Spectrometry* (GC-MS), viskometer, dan piknometer.

2. Bahan-Bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain sekam padi, bagas tebu, aluminium hidroksida, larutan NaOH 1,5 %, larutan HNO₃ 1M, akuades, indikator pH, kertas saring.

D. Prosedur Penelitian

1. Preparasi Bagas Tebu

Mengeringkan ampas tebu atau bagas tebu kemudian memotongnya hingga kecil, selanjutnya menggiling ampas tebu hingga halus. Bagas tebu halus siap untuk proses pirolisis.

2. Preparasi Sekam Padi

Memilih atau mensortir sekam padi terlebih dahulu sebelum menggunakannya sebagai sumber silika, untuk mendapatkan sekam dengan kandungan silika yang tinggi. Merendam sekam padi dalam air panas selama 2 jam untuk menghilangkan pengotor seperti debu, pasir, dan tanah. Membilas sekam padi beberapa kali menggunakan air panas untuk menghilangkan bahan organik yang larut dalam air yang masih menempel pada sekam. Membuang sekam padi yang mengapung (kandungan silika rendah) dan memisahkan dan mengumpulkan sekam padi sementara yang tenggelam (kandungan silika tinggi). Merendam sekam padi yang sudah kering dalam larutan HNO_3 1M selama 24 jam untuk menghilangkan logam dan menghilangkan komponen organik yang mudah larut dalam asam. Mencuci sekam padi dengan air untuk menghilangkan asam, lalu mengeringkan sekam.

3. Ekstraksi Silika dari Sekam Padi

Sekam padi yang telah direndam HNO_3 1M dan telah kering selanjutnya siap untuk diekstraksi. Merendam 100 gram sekam padi dalam 300 mL NaOH 1,5% , kemudian memanaskannya hingga mendidih selama 30 menit. Membiarkan /

memeramkan campuran pada suhu kamar selama 24 jam untuk mengoptimalkan pelarutan silika, lalu campuran disaring untuk mendapatkan filtrat yang mengandung silika (sol silika). Menambahkan HNO_3 10% ke dalam sol silika untuk mengubah silika dari fasa sol menjadi gel. Mendinginkan gel silika selama 24 jam pada suhu kamar untuk proses pengagingan. Selanjutnya, menyaring dan mencuci gel silika dengan akuades panas hingga pH gel mencapai pH netral. Mengeringkan silika pada oven dengan suhu 80°C dan menghaluskan dan menyaring silika yang telah kering hingga diperoleh serbuk silika (Suka *et al.*, 2008 ; Pandiangan *et al.*, 2010).

4. Pembuatan Katalis Zeolit X

a. Variasi Waktu Kristalisasi

Pembuatan zeolit-X dengan rumus oksida $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2,5\text{SiO}_2 : 6\text{H}_2\text{O}$ (Georgiev, 2009), melarutkan 37,5 gram silika dalam 250 mL larutan NaOH dan mengaduk / menstirer campuran dan memanaskannya selama 4 jam. Membiarkan campuran selama kurang lebih 12 jam dalam suhu kamar hingga dingin, selanjutnya, menyaring campuran natrium silikat dan memasukkan 2,7 gram aluminium foil ke dalam larutan natrium silikat, menstirer campuran tersebut selama 3 jam. Setelah itu, melakukan proses sintesis zeolit secara hidrotermal. Memasukkan campuran tersebut ke dalam *autoclave* dan aging selama 24 jam (Jolanta *et al.*, 2010) lalu memasukkan *autoclave* ke dalam oven (Mgbemere *et al.*, 2017) dengan waktu kristalisasi yang berbeda yaitu 48, 72, 96 dan 120 jam (Zhang *et al.*, 2013) dengan suhu 100°C , selanjutnya menyaring dan mencuci zeolit hingga pH campuran mencapai $\text{pH} = 7 / 8$. Mengeringkan zeolit dalam oven

dengan suhu 80 °C, lalu menghaluskan dan menyaringnya, dan diperoleh serbuk zeolit-X.

b. Variasi Suhu Kristalisasi

Pembuatan zeolit-X selanjutnya adalah dengan memvariasi suhu kristalisasi, dengan menggunakan komposisi yang sama pada pembuatan zeolit-X sebelumnya, namun memvariasi suhu kristalisasi yaitu suhu 125, 150, 175 dan 200 °C pada sampel zeolit-X yang diharapkan dapat memberikan hasil optimum dari puncak karakteristik zeolit-X (Georgiev *et al.*, 2009).

c. Variasi Suhu Kalsinasi

Mensintesis zeolit dengan nisbah Si/Al 1,2 dengan suhu kristalisasi 100 °C selama 96 jam. Kalsinasi zeolit dilakukan pada suhu 650 dan 750 °C selama 6 jam.

d. Variasi Komposisi Bahan Baku / Nisbah Si/Al

Sintesis zeolit-X dilakukan dengan memvariasi komposisi bahan baku atau nisbah Si/Al yaitu 1,8 dan 2,4 (Hu *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2014). Suhu kristalisasi yang digunakan 100 °C selama 96 jam dan mengkalsinasinya pada suhu 550 °C.

E. Karakterisasi Zeolit-X

Karakterisasi zeolit-X dilakukan dengan menggunakan beberapa analisis yaitu *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui fasa kristalin dan menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari zeolit, apakah sampel bersifat amorf atau kristalin. Analisis *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk memberi informasi tentang

morfologi permukaan zeolit, *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran dan distribusi partikel dari zeolit, dan *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi penyusun zeolit.

a. *X-Ray Diffraction* (XRD)

Karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui fasa dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari sampel. Langkah – langkah yang dilakukan dalam analisis menggunakan XRD adalah sebagai berikut :

1. Menyiapkan dan merekatkan sampel pada kaca, kemudian memasang pada tempat berupa lempeng tipis berbentuk persegi panjang (*sample holder*) dengan bantuan lilin perekat.
2. Menyimpan sampel yang dipasang pada *sample holder* kemudian meletakkannya pada *sample stand* di bagian goniometer.
3. Parameter pengukuran dimasukan pada *software* melalui komputer pengontrol meliputi penentuan *scan mode*, penentuan rentang sudut, kecepatan *scan* cuplikan, memberi nama cuplikan dan memberi nomor urut file data.
4. Menjalankan alat difraktometer dimulai dengan *start* pada menu komputer, dimana sinar-X akan meradiasi sampel yang terpancar dari target Cu dengan panjang gelombang 1,5406 Å.
5. Hasil difraksi dapat dilihat pada komputer dan intensitas difraksi pada sudut 2θ tertentu dan dapat dicetak oleh mesin printer.
6. Sampel dari *sample holder* diambil setelah pengukuran cuplikan selesai.

b. *Scanning Electron Microscope (SEM)*

Analisis menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* digunakan untuk memberi informasi tentang morfologi permukaan sampel. Adapun langkah – langkah dalam uji SEM ini adalah sebagai berikut :

1. Menyiapkan dan merekatkan sampel pada mesin *holder (dolite, double sticy tape)*.
2. Membersihkan sampel yang telah dipasang pada *holder* dengan *hand blower*.
3. Memasukkan sampel dalam mesin *coating* untuk diberi lapisan tipis yang berupa *gold-poladinum* selama 4 menit sehingga menghasilkan lapisan dengan ketebalan 200-400 Å.
4. Menasukkan sampel ke dalam *Specimen Chamber*.
5. Pengamatan dan pengambilan gambar pada layer SEM dengan mengatur pembesaran yang diinginkan.
6. Menentukan spot untuk analisis pada layer SEM.
7. Memotret gambar SEM.

c. *Particle Size Analyzer (PSA)*

Karakterisasi menggunakan *Particle Size Analyzer (PSA)* untuk mengetahui distribusi ukuran partikel dari suatu sampel. PSA merupakan salah satu instrumen nanoteknologi yang menggunakan *Laser Diffraction (LAS)* dalam aplikasinya. Metode ini juga dikenal sebagai *Quasi-Elastic Light Scattering (QELS)*. Alat ini berbasis *Photon Correlation Spectroscopy (PCS)*. Alat PSA ini menggunakan metode LAS dibagi menjadi 2 metode aplikasi sebagai berikut :

1. Metode basah. Metode ini menggunakan media pendispersi untuk dapat mendispersikan material uji.
2. Metode kering. Metode ini memanfaatkan dan menggunakan udara atau aliran udara untuk melarutkan partikel dan membawanya ke *sensing zone*. Metode ini baik digunakan untuk partikel dengan ukuran yang kasar, karena hubungan antar partikel yang lemah dan kemungkinan untuk beraglomerasi kecil.

d. *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Analisis *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi dan jenis situs asam dari sampel. Langkah – langkah yang dilakukan untuk uji ini adalah sebagai berikut :

1. Menyiapkan sampel yang akan diuji, kemudian meletakkan sampel pada sampel *holder* dan menempatkannya pada lintasan sinar alat FTIR.
2. Menyambungkan pada sumber listrik, lalu komputer dan alat dihidupkan.
3. Melakukan pengukuran dengan alat FTIR dan grafik yang terbentuk diamati.
4. Menyimpan data yang dihasilkan dan dilakukan pembacaan terhadap puncak-puncak yang terbentuk.

F. Uji Perengkahan dengan Metode Pirolisis

Uji perengkahan dilakukan melalui metode pirolisis dengan bahan baku campuran bagas tebu dan minyak biji karet dengan perbandingan jumlah bahan baku sebagai berikut :

Tabel 7. Jumlah bahan baku yang digunakan pada uji perengkahan

Sampel	Bagas Tebu (gram)	Minyak Biji Karet (mL)	Zeolit-X (5%) (gram)
1	50	150	9,2
2	100	300	18,4
3	150	450	27,6
4	200	600	36,8

Campuran tersebut dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis dan dilakukan proses pirolisis dengan memanaskan reaktor menggunakan *furnace* elektrik, sampai suhu yang ditentukan. Mengalirkan uap yang terbentuk dari hasil kondensasi pada reaktor ke kondensor. Menampung destilat yang dihasilkan dalam botol. Percobaan dianggap berakhir jika tidak ada lagi destilat yang menetes dari kondensor (waktu dimaksimalkan sampai 3 jam).

**Gambar 14.** Alat Pirolisis

G. Analisis Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Untuk mengidentifikasi komponen kimia yang terkandung dalam *liquid fuel*, sampel dianalisis dengan GC-MS. Analisis ini menggunakan perangkat GC-MS model QP2010S SHIMADZU, untuk mengidentifikasi komponen kimia *liquid fuel* yang dihasilkan sumber kepustakaan berdasarkan Wiley 229. Lib dan

NIST12.Lib. Instrumen GC-MS yang digunakan dilengkapi dengan kolom AGILENTJ%W DB-1, yang memiliki panjang 30 meter dan diameter dalam 0,25 mm. Analisis dilakukan dengan menggunakan helium sebagai gas pembawa dan pengion elektron (EI), suhu kolom: 50 °C, dan suhu injektor 300 °C.

H. Karakterisasi Fisik *Liquid Fuel*

Karakterisasi *liquid fuel* menggunakan *Gas Chromatogtap-Mass Spectrometry* (GC-MS) dilakukan untuk mengidentifikasi komponen-komponen penyusun sampel dan uji fisik sebagai acuan kelayakan *liquid fuel* adalah densitas, viskositas, dan titik nyala (*flash point*). Tahapan proses untuk uji densitas sebagai berikut :

- 1) Mengeringkan piknometer kosong di dalam oven
- 2) Menimbang piknometer kosong
- 3) Memasukkan sampel *liquid fuel* ke dalam piknometer sampai tanda batas
- 4) Menutup tabung piknometer sampai sampel sedikit mengalir dari tanda batas
- 5) Menimbang piknometer yang berisi sampel
- 6) Menghitung densitas sampel dengan menggunakan rumus :

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V}$$

Keterangan :

ρ = densitas sampel (g/mL)

W_2 = berat piknometer kosong (g)

W_1 = berat piknometer yang berisi sampel (g)

V = volume piknometer (mL)

Tahapan proses untuk uji viskositas sebagai berikut :

- 1) Menyiapkan sampel dan akuades yang akan diukur.
- 2) Memasukkan akuades ke dalam viskometer ostwald.
- 3) Mengukur waktu laju alir akuades menggunakan stopwatch bersamaan dengan menekan bulmp sampai mencapai garis batas.
- 4) Mengeringkan viskometer ostwald sebelum digunakan mengukur laju alir sampel / *liquid fuel*.
- 5) Memasukkan sampel liquid fuel ke dalam viskomter ostwald hingga garis batas.
- 6) Menekan bulmp hingga sampel mencapai garis batas.
- 7) Mengukur waktu laju alir liquid fuel dengan menggunakan stopwatch bersamaan dengan menekan bulmp sampai mencapai garis batas.
- 8) Hasil pengukuran dicatat sebagai viskositas sampel.

Tahapan proses untuk uji titik nyala (*flash point*) sebagai berikut :

- 1) Membersihkan dan mengeringkan cawan sebelum digunakan.
- 2) Memasukkan sampel ke dalam cawan hingga batas yang telah ditentukan.
- 3) Memanaskan cawan dengan bunsen dan membakar bibir cawan perlahan dan mengukur temperatur sampel.
- 4) Mencatat suhu titik nyala sampel ketika terjadi nyala api yang konstan.

I. Fraksinasi Destilasi

Untuk memisahkan dan memperoleh *liquid fuel* yang lebih jernih dan komposisi kimia yang terkandung dapat dimurnikan melalui proses fraksinasi destilasi.

Memurnikan dan memisahkan bahan bakar mentah (*crude oil*) menjadi berbagai jenis bahan bakar salah satunya adalah *gasoline*. Pemurnian bahan bakar menggunakan berbagai metode yaitu proses pemanasan yang disebut destilasi, diperoleh produk minyak dengan titik didih berbeda yang selanjutnya produk tersebut didestilasi dan dipisahkan.

Adapun langkah-langkah yang dilakukan pada proses pemurnian minyak / bahan bakar yaitu :

1. Memanaskan campuran dari dua atau lebih cairan / *liquid* yang memiliki titik didih berbeda hingga mendidih dan mencapai titik didihnya.
2. Uap yang memiliki fraksi mol besar dan titik didih rendah dari *liquid fuel* akan terkondensasi
3. Cairan yang kaya akan senyawa volatil akan masuk terlebih dulu ke batch fraksinasi destilasi.
4. Dalam kolom destilasi akan terjadi pemisahan cairan. Fraksi yang berada di atas memiliki fraksi mol yang lebih kecil dibandingkan fasa yang ada di bagian bawah.

Adapun fraksi-fraksi dari minyak mentah / bahan bakar yang diperoleh setelah dilakukannya fraksinasi destilasi untuk memisahkan dan memurnikan bahan bakar. Proses pemurnian dengan cara destilasi dilakukan di Laboratorium Polimer, Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Lampung. Tahapan yang dilalui pada proses fraksinasi destilasi adalah sebagai berikut :

1. Memanaskan campuran *liquid fuel* dan suhu teramati melalui termometer.

2. Setelah campuran mendidih, uap yang terbentuk masuk ke kolom destilasi.
3. Sebagian uap yang tertampung dalam kolom terkondensasi menjadi zat cair.
4. Senyawa yang memiliki titik didih rendah terkondensasi pada kolom yang tinggi dan yang memiliki titik didih tinggi terkondensasi pada kolom yang rendah (Ashraf, 2012).

Rangkaian alat destilasi yang digunakan pada penelitian ini disajikan pada Gambar 15 yang terdiri dari *hot plate*, labu didih, termometer, kondensor.



Gambar 15. Rangkaian Alat Destilasi

Liquid fuel hasil pirolisis didestilasi selama kurang lebih 2-3 jam. Sampel dimasukkan ke dalam labu didih dan dipanaskan, uap yang dihasilkan terkondensasi berubah menjadi zat cair yang akan mengalir melalui kolom kondensor dan tertampung sebagai *liquid fuel* hasil destilasi.

V. SIMPULAN DAN SARAN

A. Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Hasil percobaan menunjukkan zeolit-X dapat disintesis dari silika sekam padi dan aluminium foil, dimana kondisi terbaik adalah nisbah Si/Al = 2,4 dengan suhu kristalisasi 100 °C selama 96 jam dan suhu kalsinasi 550 °C.
2. Komposisi yang digunakan dalam mensintesis zeolit-X adalah $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1 : 1,2$ dan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 4,8$.
3. Uji pirolisis dengan komposisi bahan baku (bagas tebu dan minyak biji karet) yang berbeda menunjukkan *liquid fuel* dengan kandungan hidrokarbon tertinggi diperoleh dari bahan baku bagas tebu : minyak biji karet 1 : 3.
4. Komposisi bahan baku bagas tebu dan minyak biji karet 1 : 3 menghasilkan *liquid fuel* dengan kandungan hidrokarbon sebesar 87,74 %.
5. Percobaan dengan jumlah bahan baku yang berbeda menunjukkan tidak adanya perbedaan komposisi yang signifikan untuk komposisi hidrokarbon yang diperoleh sekitar 86 – 89 %.

6. Karakteristik fisik *liquid fuel* hasil pirolisis dan destilasi dalam penelitian ini secara umum belum memenuhi persyaratan berdasarkan SNI 7431:2015.

B. Saran

Beberapa hal yang disarankan pada penelitian selanjutnya antara lain :

1. Menggunakan zeolit-X untuk pengolahan bahan baku lain yang berpotensi sebagai bahan baku pembuatan *liquid fuel*.
2. Mengolah *liquid fuel* yang dihasilkan menjadi *biogasoline* sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar aplikasi.
3. Mempelajari pengaruh jumlah katalis (zeolit-X) dan suhu pirolisis terhadap karakteristik *liquid fuel* yang dihasilkan dari berbagai bahan baku.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah., M. Apriyanti., Sunardi., Urippto, T.S., Ahmad. B.J., Dessy, A., Utami,I. 2019. Pyrolysis of Palm Oil Using Zeolite Catalyts and Characterization of the Bio-oil. *Green Process Synthesis*. **8** : 649-658.
- Abnisa, F and Wan Daud, W.M.A. 2014. A Review on Co-pyrolysis of Biomass: An Optional Technique to Obtain a High-grade Pyrolysis Oil. *Energy Conversion and Management*. **87** : 71-85.
- Abu-Laban, M., Muley, P. D., Hayes, D. J., and Boldor, D. 2017. Ex-situ up-Conversion of Biomass Pyrolysis Bio-oil Vapors Using Pt/Al₂O₃ Nanostructured Catalyst Synergistically Heated with Steelballs via Induction. *Catalysis Today*. **291**. 3–12.
- Aguado, J., Serrano, D., Escola, J., and Garagorri, E. 2002. Catalytic Conversion of Low Density Polyethylene Using a Continuous Screw Kiln Reactor. *Catalytic Today*. **75** (1-4) : 257-262.
- Agulanna, A.C., Christian, O.A., and Mark, A.A. 2018. Synthesis of Zeolite by Thermal Treatment Using Locally Sourced Ugwaka Clay/Black Clay. *Journal of Materials Science Research and Reviews*. **1** : 1-12.
- Agung, G. F., Hanafie, M.R. dan Mardina, P. 2013. Ekstraksi Silika dari Abu Sekam Padi dengan Pelarut KOH. *Jurnal Konversi*. **2** (1) : 28-30.
- Ajav, E.A and Akingbehin, O. 2002. A Study some of Fuel properties of Local Ethanol Blended With Diesel Fuel. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development Manuscript EE 01 003.4*.

- Al Sofy, S.A. 2018. Fourier Transformation Infrared Spectroscopic Studies of Acidity of NaH-13 X Zeolites. *Al-Nahrain Journal for Engineering Sciences*. **21** : 428-435.
- Al-Zuahiri, F., Domenico, P., Angelo, A. Ciro, F., Maria, F., Luca, M., Gaetano, Z., Giuseppe, T. 2015. Biogas Production from Solid State Anaerobic Digestion for Municipal Solid Waste. *The Italian Association of Chemical Engineering*. **43** : 2407-2412.
- Anbia, M., Mohammadi, N.F., Jahangiri, M., Eskandari, A., and Garshasbi. 2015. Optimization of Synthesis Procedure for NaX Zeolite by Taguchi Experimental Design and its Application in CO₂ Adsorption. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*. **26** (3) : 213 – 222.
- Ashraf, Al Abdullah, and Al Aftab, Abdullah. 2012. Distillation Process of CrudeOil. *Thesis*. Qatar University.
- Ates, F.M., and M.A. Isikdag. 2009. Influence of Temperature and Alumina Catalyst on Pyrolysis of Corncob. *Fuel*. **88** : 1991–1997.
- Avista, D. 2019. Produksi Bahan Bakar Cair Dari Campuran Onggok Dan Minyak Kelapa Sawit Dengan Metode Pirolisis Menggunakan Zeolit-A Sebagai Katalis. (Skripsi). Univeristas Lampung. 1-105.
- Ayyad, O.D. 2011. Novel Strategies The Synthesis of Metal Nanoparticle and Nanostructure. (*Thesis*). Universitat de Barcelona. Barcelona : 1991-1997.
- Baniasadi, M., Alessandro, T and Valeri, C. 2016. Optimization of Catalytic Upgrading of Pyrolysis Products. *Chemical Engineering Transactions*. **49** : 265-270.
- Bardalai, M and D.K. Mahanta. 2018. Characterisation of Pyrolysis Oil Derived from Teak Tree Saw Dust and Rice Husk. *Journal Of Engineering Science and Technology*. **13** : 242 – 253

- Basu, P. 2010. Biomassa Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory. *Elsevier*.
- Bekkum, H. V., E.M. Flanigen, and J.C. Jansen. 1991. Intoduction to Zeolite Science and Practice. *Surface Science and Catalysis*. **58** : 153-173.
- Bertero, M, Gabriela, P., and Ulises, S. 2012. Fuels from bio-oils : Bio-oil Production from Different Residual Sources, Characterization and Thermal Conditioning. *Fuel*. **95** : 263-271.
- Bhardwaj, S and Payal, D. 2017. Advantages and Disadvantages of Biogas. *IRJET*. **04** : 890-893.
- Bimbela. F., Abrego, J., Gonzalo, A., Sanchez, J.L., Arauzo, J. 2014. Biomass Pyrolysis liquids. Fundamentals, Technologies, and New Strategies. Universidad de Zaragoza, Spain. Bol. Group Espanol Carbon.
- Bridgewater, A.V., and Peacocke, G.V.C. 2000. Fast Pyrolysis Processes of Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Review*. **4** : 1-73.
- Bridgwater, A.V. 2007. The Production of Biofuels And Renewable Chemicals by fast Pyrolysis of Biomass. *International Journal Global Energy Issues*. **27** : 160-203.
- Bridgwater, A.V., Carson, P and Coulson, M. 2007. A Comparison of Fast And Slow Pyrolysis Liquids From Mallee. *International Journal Global Energy Issues*. **27** : 204-216.
- Bridgwater, A.V., S. Czernik, and J. Piskorz. 2001. An Overview of Fast Pyrolysis. *Program Thermochemical Biomass Conversion*. **2** : 977–997.
- Casetta, A. 2014. X-Ray Diffraction (XRD). *Encyclopedia of Membranes* : 1-3.

- Chaiya, C., Reubroycharoen, P. 2013. Production of Bio Oil from Para Rubber Seed Using Pyrolysis Process. *Energy Procedia*. **34** : 905-911.
- Chang, R. 1998. *Chemistry Sixth Edition*. Boston: McGraw Hill.
- Chevron.Corp. 2007. Diesel Fuels Technical Review.
- Chhiti, Y., and M. Kemiha. 2013. Thermal Conversion of Biomass, Pyrolysis and Gasification: A Review. *The International Journal of Engineering and Science*. **2** (3) : 75-85.
- Cornelissen, T., Y. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer. 2008. Flash Co-Pyrolysis of Biomass with Polylactic Acid. Part 1: Influence on Bio-Oil Yield and Heating Value. *Fuel* 2008. **87** : 1031–1041.
- Cresswell, C.J., Runquist, A.O., Campbel, and Malcom, M. 1982. Analisis Spektrum Senyawa Organik Edisi ke-2. ITB Press. Bandung. Hlm. 120-145.
- Dahadha, A and Salem, B. 2013. Determination of Kerosene in Gasoline Fractional Distillation Technique. *Pelagia Research Library*. **4** (3) : 170-175.
- Damanik, R. 2018. *Pengolahan Campuran Bagas Tebu dan Minyak Biji Karet Menjadi Bahan Bakar Cair (Liquid Fuel) Dengan Metode Pirolisis Menggunakan Zeolit-A Berbasis Silika Sekam Padi Sebagai Katalis*. (Skripsi). Universitas Lampung. Bandar Lampung. 1-82.
- Demirbas, A. 2000. Conversion of Biomass Using Glycerine to Liquid Fuel for Blending Gasoline as Alternative Engine Fuel. *Energy Conversion and Management*. **41** : 1741-1748.
- Dewangan, A., Debalaxmi, P, and Singh,R.K. 2016. Co-Pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Low Density Polyethylene: Influence of Plastic on Pyrolysis Product Yield. *Fuel*. **185** : 508-516. Elsevier.

- Dhyani, V and Thallada, B. 2017. A comprehensive Review on The Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Renewable Energy*.
- Di Serio, M.G., Lanza, B., Mucciarella, M.R., Russi, F., Lannucci, E., Marfisi, P and Madeo, A. 2008. Effects of Olive Mill Wastewater Spreading on The Physicochemical and Microbiological Characteristics of Soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 62 : 403-407.
- Dyah, P. S. 2011. *Produksi Biodiesel dari Mikroalga Chlorella sp dengan Metode Esterifikasi In-Situ*. (Tesis). Universitas Diponegoro. Jawa Tengah. hlm. 42-45.
- Edward, D and Zeton. 2015. Scaling Up Bioenergy Technologies. SBE Supplement : Lignocellulosic Biofuels. *American Institute of Chemical Engineers*.
- Eleni F. Iliopoulou, Kostas S. Triantafyllidis, Angelos A. Lappas. 2019. Overview of Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors Toward The Production of Fuels and High-Value Chemicals. *WIREs Energy Environmental*. 8 : 1-29.
- Faber, J., Weth, C.A., and Bridge, J. 2003. A Plug-in Program To Perform Hanawalt or Fink Search Indexing Using Organics Entries in The ICCD PDF-4/Organics 2003 Database. West Chester University.
- Faizul, C.P., Abdullah, C and Fazlul, B., 2013. Review of extraction of silica from agricultural wastes using acid leaching treatment. *Advanced Materials Research*. 626 : 997-1000.
- Fernandes, I.J., Calheiro,D., Sanchez, F.A.L., Rocha, T.L.A. de.C., Moraes, C.A.M., and Sousa, V.C. de. 2017. Characterization of Silica Produced From Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. *Material Research*. 20 : 512-518.

- Georgiev,D.,B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, and Y. Hristov. 2009. Synthetic Zeolites-Structure, Clasification, Current Trends In Zeolite Synthesis Review. *Technical Studies*. **7** : 1-5.
- Getahun, T., Gebrehiwot, M., Ambelu, A., Van Gerven, T., and Van der Bruggen, B. 2014. The Potential of Biogas Production From Municipal Solid Waste in A Tropical Climate. *Environmental Monitoring and Assessment*. **186** : 4637-4646.
- Ghasemi, Z and Habibollah, Y. 2012. Preparation of Free-Template Nanometer-sized Na-A and X Zeolites From Rice Husk Ash. *Original Paper Waste Biomass Valor*. **3** : 1-74.
- Giannakoupoulou, K., Michael, L., Aleksey, V., Christoph, B., Hans, S. 2010. Low pressure catalytic co-conversion of biogenic waste (rapeseed cake) and vegetable oil. *Bioresource Technology*. **101** : 3209-3219.
- Grams, J and Ruppert, A. 2017. Development of Heterogeneous Catalysts for Thermo-Chemical Conversion of Lignocellulosic Biomass. *Review Energies*. **10** : 1-25.
- Grams, J., and Agnieszka, M.R. 2017. Development of Heterogeneous Catalyst For Thermo-Chemical Conversion of Lignocellulosic Biomass. *Energies*. **545** : 1-25.
- Gulab, H., Khadim, H., Shahi,M., Zahid, H., Zarbad, S. 2016. Co-pyrolysis of Eichhornia Crassipes biomass and polyethylene using waste Fe and CaCO₃ catalysts. *International Journal Of Energy Research*. **40** : 940-951.
- Hananto, F.S., D.R. Santoso, and Julius. 2011. Application of Piezoelectric Material Film PVDF (Polyvenylidene Flouride) as Liquid Viscosity Sensor. *Journal of Neutrino*. **3** (2) : 129-142.

- Hanawalt, J.D., and Rinn, H.W. 1936. Identification of Crystalline Materials; Classification and Use of X-Ray Diffraction Patterns. *Industrial and Engineering Chemistry*. **8** : 244-247.
- Hardjono, S. 1990. Spektroskopi Inframerah. Liberti. Yogyakarta : 1-146.
- Hartati, Satya, C.W.S., Putri, B.D.F., Chabibah, S. 2019. Optimization of Pretreatment and Hydrothermal Process of Na-X Zeolite From Kaolin and Metakaolin. *Jurnal Kimia Valensi*. **5** : 202-210.
- Hermiati, E., Djumali, M., Titi, T.C., Ono, S., dan Bambang, P. 2010. Pemanfaatan Biomassa Lignosellulosa Ampas Tebu Untuk Produksi Bioetanol. *Jurnal Litbang Pertanian*. **29** (4) : 121-130.
- Hinkova, A and Zdenek ,B. 2001. Sugar Beet as a Raw Material for Bioethanol Production. *Journal of Food Science and Technology*. **19** (6) : 224 -234.
- Hiraki, T., Atsushi, N., Noriyuki, O., and Tomohiro, A. 2009. Synthesis of Zeolite-X from Waste Metals. *The Iron and Steel Institute of Japan International*. **49** : 1644-1648.
- Hsu, H.W dan Luh, B.S. 1980. *Rice Hull Dalam Rice Product And Utilization*. Editor : Bor Shiun Luh. New York.
- Hu, T., Gao, W., Liu, X., Zhang, Y., & Meng, C. 2017. Synthesis of Zeolites Na-A and Na-X From Tablet Compressed and Calcinated Coal Fly Ash. *Royal Society Open Science*. **4** (10).
- Hugo, T.J. 2010. Pyrolysis of Sugarcane Bagasse. Thesis Submitted in Partial Fulfilment of The Requirements For The Degree. *Master of Science in Engineering (Chemical Engineering)*. Stellenbosch.

Hui. H, Gao.H, Wang.G., Liu. P, and Zhang. K. 2014. Effect Of Na and K ions on the rystallization of Low-Silica X Zeolite and Its Catalytic Performance for Alkylation of Toluene with Methanol. *Journal Of Brazilian Chemical Society*. **25** (1) : 65-74.

I.S, Ismael. 2010. Synthesis and Characterization of Zeolite X Obtained From Kaolin for Adsorption of Zn (II). *Chinese of Journal Geochemistry*. **29** : 130-136.

Iftitahiyah, V.N., Didik, P., Hadir, N., Hasliza, B., Hartati. 2018. Synthesis and Characterization of Zeolite NaX from Bangka Belitung Kaolin as Alternative Precursor. *Malaysian Journal Of Fundamental And Applied Sciences*. **14** (4) : 414-418.

Ikwuagwu, O.E. ononogbu, I.C., and Njoku. O.U. 2000. Production of Biodiesel Using Rubber [*hevea brasiliensis* (Kunth. Muell.)] Seed Oil. *Industrial Crops And Products*. **12** : 57-62.

Ilaboya, I.R., F.F. Asekhome., M.O. Ezugwu., A.A. Erameh and F.E. Omofuma. 2010. Studies on Biogas Generation from Agriculture Waste; Analysis of the Effects of Alkaline on Gas Generation. *World Applied Sciences Journal*. **9** (5) : 537-545.

Indian Institute of Science. 2008. Precipitated Silica from Rice Husk Ash IPSIT. *Precipitated Silica, Technology*.

Islam, M.R., Islam, N. Md., and Islam, M.N. 2003. Fixed Bed Pyrolysis Of Sugarcane Bagasse For Liquid Fuel Production. Bangladesh. *Department of Mechanical Engineering Rajshahi University of Engineering & Technology Rajshahi*. **620**.

Ismail, M.S., and Waliuddin, A. M. 1996. Effect of Rice Husk Ash on High Strength Concentrate. *Construction and Building Material*. **10** (7): 521-526.

- Jahirul, M., M.G. Rasul, A.A. Chowdhury, and N. Ashwath. 2012. Biofuels Production Through Biomass Pyrolysis-A Technological Review. *Energies*. **5** : 4952-5001.
- Jiang, J., Feng, L., Xu Gu., Qian, Y., Gu, Y., and Duanmu, C. 2012. Synthesis of Zeolite-A from Palygorskite Via Acid Activation. *Applied Clay Science*. **55** : 108-113.
- Jolanta, D., Danute, V., Aras, K. 2010. The Influence of Aluminosilicate Gel Aging On The Synthesis of NaX Zeolite. *Scientific Journal of Riga Technical University*. **22** : 30 -34.
- Jones, SB., Valkenburg, C., Walton, CW., Elliott, DC., Holladay, JE., Stevens, DJ., Kinchin, C., Czernik, S., 2012. Production Of Gasoline and Diesel From Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking : 2011 State of Technology and Projections to 2017. *Pacific Northwest National Laboratory*. Richland, Washington.
- Jung, S., B. Kang, and J. Kim. 2008. Production of Bio-Oil from Rice Straw and Bamboo Sawdust Under Various Reaction Condition in a Fast Pyrolysis Plant Equipped with a Fluidized Bed and a Char separation System. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **82** : 240-247.
- Jusuf, J. Nur, M.S. 2014. Biomassa Bahan Baku & Teknologi Konversi untuk Energi Terbarukan. Bogor. PT. Insan Fajar Mandiri Nusantara.
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. 2002. An Improved Method for Production of Silica From Rice Hull Ash. *Bioresource Technology*. **85** (3) : 285-289.
- Khemthong, P., Sanchai, P and Jatuporn, W., 2007. Synthesis and Characterization of Zeolite LSX From Rice Husk Silica. *Suranaree Journal Science Technology*. **14** (4) : 367 -379.
- Kinsara, R. A. and Ayhan. D. 2016. Upgrading of Crude Oil Via Distillation Process. *Petroleum Science and Technology*. **34** (14) : 1300 -1306.

- Kongnoo, A., Tontisirin, S., Worathanakul, P., and Phalakornkule, C. 2017. Surface Characteristics and CO₂ Adsorption Capacities of Acid-activated Zeolite 13X Prepared From Palm Oil Mill Fly Ash. *Fuel*. **193** : 385 – 394.
- Kristiani, A., Sudiyarmanto, Fauzan, A., Luthfiana, N.H., and Haznan, A. 2017. Metal Supported on Natural Zeolite as Catalysts for Conversion of Ethanol to Gasoline. *Conference on Engineering, Science and Technology*. **101** : 1-5.
- Kumar, S and Singh, R.K. 2011. Recovery Of Hydrocarbon Liquid From Waste High Density Polyethylene By Thermal Pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. **28** (04) : 659-667.
- Kumar,P., Rao,P. V.C, Choudary,V.N and Sriganesh, G. 2017. Saw Dust pyrolysis : Effect of Temperatur and Catalyst. *Fuel. Elsevier*. **199** : 339-345.
- Kumbar, V and Skrivanek, A. 2015. Temperature Dependence Viscosity And Density Of Different Biodeiesel Blends. *Acta Universitatis Agriculture Et Silviculturae Mendelianae Brunensis*. **63** : 1147-1151.
- Leofanti, G., Tozzola,G., Padovan, G. Bordiga, S.P, and Zecchina,A. 1997. Catalyst Characterization: Application. *Catalyst Today*. **34** : 329-352.
- Lestari, D.Y. 2010. Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia Universitas Muhammadiyah*. Yogyakarta.
- Li, Y., Sun, Q., Huang, S., Cheng, Z., Cai, K., Lv, J., Ma, X. 2018. Dimethyl ether Carbonylation Over Pyridine-Modified MOR : Enhanced Stability Influence by Acidit. *Catalysis Today*. **311** : 81-88.
- Lima, D.G., Valerio, C.D.S., Eric. B.R., Daniel, A.C., Erika, C.V.C., Flavia, C.R., Kleber, C.M., Joel, C.R., Paulo, A.Z.S. 2004. Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **71** : 987-996.

- Lindfors, C., Kuoppala, E., Oasmaa, A., Solantausta, Y., and Arpiainen, V. 2014. Fractionation of Bio Oil. *Energy and Fuels*. **28** : 5785-5791.
- Lio, T.H., and Yang, C.C. 2011. Synthesis and Surface Characteristics of Nanosilica Produced from Alkali-Extracted Rice Husk Ash. *Material Science and Engineering*. 176 (7) : 521-529.
- Liu, L., Tao, D., Gang, L., Fan, Y., Shuai, C. 2014. Using One Waste to Tackles Another : Preparation of a CO₂ Capture Material Zeolite X From Laterite Residue and Bauxite. *Journal of Hazardous Materials*. **278** : 551-558.
- Lu, Q., Zhang, Z., Wang, X., Dong, C., & Liu, Y. 2014. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors Using Ordered Mesoporous ZrO₂, TiO₂ and SiO₂. *Energy Procedia*. **61** : 1937–1941.
- Mahari, W.A., Chong, C.T., Cheng, C.K., Lee, C.L., Hendrata, K., Yuh Yek, P.N., Lam, S.S. 2018. Production of value-Added Liquid Fuel Via Microwave Co-Pyrolysis of Used Frying Oil and Plastic Waste. *Energy*. **162** : 309-317.
- Manalu, N. 2017. *Pengolahan Campuran Bagas Tebu dan Minyak Biji Karet Menjadi Bahan Bakar Cair (Liquid Fuel) Dengan Metode Pirolisis Menggunakan Zeolit-X Berbasis Silika Sekam Padi Sebagai Katalis*. (Skripsi). Universitas Lampung. Bandar Lampung. 1-82.
- Masoudian, S.K and Mohammad, A.A. 2006. Synthesis of High Aluminum Zeolite X with Domestic Resources. *Material Science An Indian Journal*. **2** (6) : 250 -253.
- Masoudian, S.K., Sepehr, S., and Ali, A. 2013. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalyst*. **8** (1) : 54-60.
- McLafferty. 1988. Interpretasi Spektra Massa. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta. 45 : 14-30.
- Mediasari, R. 2015. Pengembangan Zeolit Sintetik Berbasis Silika Sekam Padi dengan Metode Elektrokimia dan Aplikasinya sebagai Katalis untuk

Perengkahan Minyak Nabati secara Pirolisis. (Tesis). Universitas Lampung. Bandar Lampung. 102.

Meloni, S., Laforge,D., Martin, M., Guisnet,E., Rombi, Solinas. 2001. Acidic and Catalytic Properties of H-MCM-22 Zeolities-Characterization of the Acidity by Pyridine Adsorption. *Journal of Apllied Catalysis A: General*. 215 : 55-66.

Merissa, S., Pipit, F., Ferry, I., Mikrajuddin, A., dan Khairurrijal. 2013. Preliminary Study of Natural Zeolite as Catalyst forDecreasing the Viscosity of Heavy Oil. *Padjajaran International Physics Symposium*. 131-134.

Mgbemere, H.E., Ikenna, C.E., and Ganiyu, I.L. 2017. Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas : A Review. *International Research Journal of Environmental Sciences*. 6 (10) : 45-59.

Mirfendereski. 2019. Synthesis of Zeolite NaA Nano-Crystals: Effect of Synthesis Parameters on Crsyallinity and Crystal Size. *Irian Journal of Chemical Engineering*. 22 – 38.

Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D. 2011. A Review of Catalytic Upgrading of Bio Oil to Engine Fuels. *Applied Catalysis A ; General*. 407 : 1 – 19.

Mozgawa, W., M. Krol, and K. Barackz. 2011. FT-IR Studies of Zeolites from Different Structural Groups. *Chemik*. 65 (7) : 667-674.

Mullen, C.A., and Boateng, A.A. 2010. Catalytic Pyrolysis-GC/MS of Lignin From Several Sources. *Fuel Processing Technology*. 91 : 1446-1458.

Murayama, N., Yamamoto, H., and Shibata, J., 2002. Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction. *International of Journal Mineral Processing*. 64 : 1-17.

- Naik, S.N., Vaibhav , V.G., Prasant, K.R., Ajay, K.D. 2010. Production of First and Second Generation Biofuels : A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **14** : 578-597.
- Nguyen, T.S., Zabeti, M., Lefferts, L., Brem, G., and Seshan, K. 2013. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapours Using Faujasite Zeolite Catalyst. *Biomass and Bioenergy*. **48** : 100 -110.
- Ojha, K., Pradhan, N.C dan Sammata, A.N. 2004. Zeolite From Fly Ash : Synthesis and Characterization. *Bulletin of Materials Science*. **27** : 556-564.
- Oladeji, J.T. 2012. Pyrolytic Conversion of Poultry Litter Into Medium-Grade Biomass Fuel. *New York Science Journal*. **5** (8) : 18-21.
- Olivares, A.R., Gonzalez, R.K., Chavez, M. D. C.A.G. 2012. Potential of Castor Bean (*Ricinus communis* L.) for Phytoremediation of Mine Tailings and Oil Production. *Journal of Environmental Management*. **114** : 316-323.
- Olson, D.H. 1970. A Reinvestigation of The Crystal Structure of The Zeolite Hydrated NaX. *The Journal of Physical Chemistry*. **74** : 2758-2764.
- Onay, O. 2014. The Catalytic Co-Pyrolysis of Waste Tires and Pistachio Seeds. *Energy Sources, Part A*, **36** : 2070-2077.
- Onwumelu, Ikpeze, H.A., O.O and Uco, C.N. 2009. Turning Animal Dung to Biogas For Energy And Safe Environment. *Journal Of Physical Science and Safety Studies*. **1**. 36-41.
- Onyia, V.N., Offioah, F.U., Eze, E.I., Ilo, G.E., Onwubiko, N.C., 2015. Proximate and mineral composition of some Nigerian castor (*Ricinus communis*) accessions. *Academia of Journal Biotechnology*. **3**. (5) : 093-096.
- Oster.A.J. 2015. Standard Terms And Conditions Of Sale.

- Ozdemir, O.D and Sabriye, P. 2013. Zeolite X Synthesis with Different Sources. *International Journal of Chemical, Environment, & Biological Sciences*. **1** : 229-232.
- Pandiangan, K.D, W. Simanjuntak, S.Arief and N. Jamarun. 2017. Synthesis of Zeolite X from Rice Husk Silica and Aluminum Metal as a Catalyst for Transesterification of Palm Oil. *Journal of Material and Enviromental Sciences*. **8** : 1797-1802.
- Pandiangan, K.D. 2017. Sintesis Katalis CaO dan MgO Berpendukung Silika Sekam Padi Untuk Transesterifikasi Minyak Biji Karet. *Disertasi*. Universitas Andalas. 54-55.
- Pandiangan, K.D. dan W. Simanjuntak. 2016. Pengaruh Nisbah Si/Al Terhadap Aktivitas Aluminosilikat Sebagai Katalis Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit. *Prosiding Seminar Nasional Kimia-Lombok*. 201-210.
- Pandiangan, K.D., Novesar, J., Syukri, A., and Wasinton, S. 2016. Transesterification of Castrol Oil Using MgO/SiO₂ Catalyst and Coconut Oil as Co-Reactant. *Oriental Journal of Chemistry*. **32** : 385-390.
- Perez, G.M., Chaala, A., Roy, C. 2002. Vacuum pyrolysis of Sugarcane Bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **65** : 111-136.
- Pitarelo, A.P, Fransisco, M.G., Cesar, F., Luiz, P.R. 2016. Ethanol Production from sugarcane bagasse Using Phosporic Acid Catalyzed Steam Explosion. *Jornal of the Brazilian Chemical Society*. **27** : 1889-1898.
- Platon A., and J.W. Thomson. 2003. Quantitative Lewis/ Brønsted Ratios using DRIFTS. *Applied Catalysis Industrial Engineering Chemistry Research*. **42** : 5988-5992.
- Prasad, R., and Pandey, M. 2012. Rice Husk Ash As a renewable Source For The Production of value Added Silica Gel And Its Application: An Overview. *Bulletin Of Chemical Reaction Engineering And Catalyst*. **7** : 1-25.

- Pratiwi. 2018. *Pengolahan Campuran Bagas Tebu dan Minyak Jarak Kaliki (Ricinus communis L.) Menjadi Liquid Fuel dengan Metode Pirolisis Menggunakan Zeolit Sintetik Berbasis Silika Sekam Padi Sebagai Katalis*. (Thesis). Universitas Lampung. Bandar Lampung. 1-88.
- Purnomo, C.W., Salim, C., and Hinode, H. 2012. Synthesis of Pure Na-X and Na-A Zeolite From Bagasse Fly Ash. *Microporous and Mesoporous Materials*. **162** : 6 -13.
- Qiang, L., Zhang, Y., Cao, Z., Gao, W., and Cui, L., 2010. Influence of Synthesis Parameters on The Crystallinity and Si/Al Ratio of NaY Zeolite Synthesized from Kaolin. *Petroleum Science*. **7** : 403-409.
- Rangaraj, S and Venkatachalam, R. 2017. A Lucrative Chemical Processing of Bamboo Leaf Biomass to Synthesize Biocompatible Amorphous Silica Nanoparticles of Biomedical Importance. *Applied Nanoscience*. **7** : 145-153.
- Recebli, Z., Selimli, S., Ozkaymak, M., Gonc, O. 2015. Biogas Production From Animal Manure. *Journal of Engineering and Technology*. **10**. No. 6 : 722 - 729.
- Rios, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A., 2009. Nucleation and Growth History of Zeolite LTA Synthesized From Kaolinite by Two Different Methods. *Applie Clay Science*. **42** : 446-454.
- Rotliwala, Y.C and Behara, P.K. 2014. Pyrolysis of Sugarcane Trash for The Production of Bio Oil. *International Journal of Engineering Research and Technology*. **3** : 1126-1128.
- Saha, B.C.and Michael, A.C. 2012. Ethanol Production From Lignocellulosic Biomass by Recombinant Escherichia coli Strain FBR5. *Bioengineered*. **3** : 197-202
- Sangita, C., Chaudhari, V., Kulkarni, B., Mahajan, B., and Bavaskar, K. 2015. Biogas Production from Local Agricultural waste by Using Laboratory Scale Digester. *Research Journal of Recent Sciences*. **4** : 157-165.

- Senthilkumar, V and Gunasekaran, P. 2005. Bioethanol Production From Cellulosic Substrates : Engineered Bacteria and Process Integration Challenges. *Journal of Scientific and Industrial Research*. **64** : 845-853.
- Setiabudi, A., Rifan, H., Ahmad, M. 2012. Karakterisasi Material; Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia. UPI Perss.
- Setiawan.D.H. dan Angsono, A. 2005.*Petunjuk Lengkap Budidaya Karet*. PT. Agro Media Pustaka. Jakarta.
- Shadangi, K.P and Mohanty, K. 2014. Production and Characterization of Pyrolytic Oil by Catalytic Pyrolysis of Niger Seed. *Fuel*. **126** : 109-115.
- Shah, Z., Renato. C.V., Rosangela, S. 2016. Using GC-MS to Analyze Bio-Oil Produced From Pyrolysis of Agricultur Wastes-Discarded Soybean Frying Oil, Coffee, and Eucalyptus Sawdust in thepresence of 5% Hydrogen and Argon. *Journal of Analytical and Bioanalytical Techiques*. **7**.
- Sharma, R.K and Narendra N. B. 1993. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil. *Energy and Fuel*. **7** : 306-314.
- Sheth, P.N., and Babu, B.V. 2006. Kinetic Modelling of the Pyrolysis of Biomass. *Proceedings of National Conference on environmental Conservation*. 453-458.
- Simanjuntak, W. and S. Sembiring. 2016. The Use of Liquid Smoke as a Substitute for Nitric Acid for Extraction of Amorphous Silica from Rice Husk through Sol-Gel Route. *Oriental Journal of Chemistry*. **32** (4) : 1-7.
- Simanjuntak, W., Simon, S., Kamisah, D.P., Endah, P., and Faradilla, S. 2017. Hydrocarbon Rich Liquid Fuel Produced by Co-Pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Rubber Seed Oil Using Aluminosilicates Derived from Rice Husk Silica and Aluminum Metal as Catalyst. *Oriental Journal Of Chemistry*. **33** : 3218-3224.

Singh, R.K and K.P. Shadangi. 2011. Liquid Fuel from Castor Seeds by Pyrolysis. *Fuel*. **90** : 2538-2544.

Sipila, K., Eeva, K., Leena, F., and Anja, O. 1998. Characterization Of Biomass-Based Flash Pyrolysis Oils. *Biomass and Bioenergy*. **14** (2) : 103-113.

Song, H., Liu, G., Zhang, J., and Wu, J. 2017. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Low Rank Coals by TG-FTIR Method. *Fuel Processing Technology*. **156** : 454-460.

Soo, C., Wai-Sum, Y., Wei-Min, H., Norhayati, R., Umi, K.M.S., Lai-Yee, P. 2017. Co-production of Hydrogen and Ethanol by *Escherichia coli* SS1 and its Recombinant. *Electronic Journal of Biotechnology*. **30** : 64-70.

Sriatun., Taslimah, Erwin. N.C., dan Fuguh, D.V. 2017. Sintesis dan Karakterisasi Zeolit Y. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. **20** (1) : 19-24.

Srilai, S., Tanwongwal, W., Onpecth, K., Wongkitikun, T., Panomsuwan, G., Fuji, M., and Eiad-Ua, A. 2019. Influence of Crystallization Time for Synthesis of Zeolite A and Zeolite X from Natural Kaolin. *Key Engineering Materials*. **824** : 231-235.

Standard nasional Indonesia (SNI). 2015. *Mutu dan metode uji minyak nabati murni untuk bahan bakar motor diesel putaran sedang*. SNI 7431 : 2015.

Statistik Perkebunan Indonesia 2013-2015. 2014. Statistik Perkebunan Indonesia. Jakarta. Direktorat Jenderal Perkebunan.

Stefanidis, S. D., Karakoulia, S. A., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Delimitis, A., Yiannoulakis, H. Triantafyllidis, K. S. 2016. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. **196** : 155–173.

Subagio. 1993. Zeolit: Struktur dan Sifat-Sifat. *Warta Insinyur Kimia* 3, 7.

- Suhartono, Fitria, G., and Anis, K. 2018. Kajian Kinerja Kompor Limbah Biomassa Padat Skala Industri Rumah Tangga. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia “Kejuangan”: 1 -7.
- Suka, I. G., W. Simanjuntak, S. Sembiring, dan E. Trisnawati. 2008. Karakteristik Silika Sekam Padi Dari Provinsi Lampung yang Diperoleh Dengan Metode Ekstraksi. *Jurnal Sains MIPA*. **37** (1) : 47-52.
- Sulman, M. Esfir, Yury Yu. Kosivtsov, Alexander I. Sidorov, Antonina A. Stepacheva and Yury V. Lugovoy. 2016. Catalytic Co-pyrolysis of Polymeric Waste and Biomass as the Method for Energy and Ecology Problems Solution. *International Journal Of Energy and Environment*. **10** : 100-104.
- Swern, D. Bailey's. 1964. *Industrial Oil and Fat Product*. New York: Interscience Publ.
- Taherzadeh, M and Karimi, K. 2007. Enzyme-based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials : A review. *Bioresources*. **2** (4) : 707-738.
- Tanabe, K., M. Misono, and Y. Ono. 1989. Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties. Academic Press. New York : 7-21.
- Terzano, R., Caterina. D.A., Matteo, S., Marcello, R., Luca, M. 2014. Facile Zeolite Synthesis from Municipal Glass and Aluminum Solid Waste. *Research Article*. **42** (9999) : 1-8.
- Thammavong S. 2003. Studies of Synthesis, Kinetics, and Particle Size of Zeolite X From Narathiwat Kaolin. (Tesis) Suranaree: Degree of Master of Science in Chemistry, Suranaree University of Technology.
- Tippayawong, N., Kinorn, J., and Thavornun, S. 2008. Yields and Gaseous Composition from Slow Pyrolysis of Refuse-derived Fuels. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. **30** : 1572-1580.

- Treacy, M.M.J., J.B. Higgins. 2001. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 238.
- Usman, B. And Mbanefo, M.E. 2013. Optimum Biogas Production from Agricultural Wastes. *Indian Journal of Energy*. **2**. 111-113.
- Vasudevan, P, Ashwani, K., Satyawati, S. 2005. Liquid Fuel from Biomass : An Overview. *Journal of Scientific & Industrial Research*. **64** : 822 -831.
- Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., and Schreurs, S. 2011. Study of the pyrolysis of Municipal Solid Waste for the Production of Valuable Products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **92** (2) :366–375.
- Wang, Y., Leilei, D., Liangliang, F., Leipeng, C., Yue, Z., Yungfeng, Z., Yuhuan, L., and Roger, R. 2017. Catalytic Co-Pyrolysis of Waste Vegetable Oil and High Density Polyethylene for Hydrocarbon Fuel Production. *Waste Management*. 1-7.
- Wardan, S. dan A. Zainal. 2003. *Bahan Bakar dan Pelumas*. Fakultas Teknik UNY. Yogyakarta. hlm. 56.
- Watanabe, M., Hiroshi, I., and Kunio, A. 2002. Catalytic Hydrogen Generation from Biomass (Glucose and Cellulose) With ZrO₂ In Supercritical Water. *Biomass Bioenergy*. **22** : 405–410.
- Yang, H., Yao, J., Chen, G., Ma, W., Yan, B., and Qi, Y. 2014. Overview of Upgrading of Pyrolysis Oil of Biomass. *Energi Procedia*. **61** : 1306-1309.
- Yang, S., Mohammed, L., Iosif, I.V., Estela, B.B., Xiang, L., Vicky, L.K. 2010. Framework-Type Detemination for Zeolite Structure in the Iorganic Crystal Structure Database. *Journal Physicall Chemistry Reference Data*. **39**.
- Yoo, M.L., Yong, H.P., Young, K.P., Sung, H.P. 2016. Catalytic Pyrolysis of Wild Reed Over a Zeolite Based Waste Catalyts. *Energies*. 1-9.

- Yungoo, S., Bac, B.H., Yonghee, M., Myung, H.K., Il Mo Kang. 2010. Effective Utilization of Incinerated Municipal Solid Waste Incineration Ash : Zeolitic Material Synthesis And Silica Extraction. *Waste Management & Research*. **28** : 714 – 722.
- Yusof, A.M., Nik, A.N., Noor, A.A.R. 2009. Hydrothermal Conversion of rice Husk Ash to Faujasite-types And Na-A type of Zeolite. *Journal Of Porous Material*. **17** : 39-47.
- Zhang, Xu., Dingxing, T., Min, Z., and Renchun, Y. 2013. Synthesis of NaX Zeolite : Influence of Crystallization Time, Temperature and Batch Molar Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ On The Particulate Properties of Zeolite Crystals. *Powder Technology*. **235** : 322-328.
- Zheng, Ji-Lu. 2007. Bio Oil From Fast Pyrolysis of Rice Husk: Yields and Related Properties and improvement of The Pyrolysis System. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **80** : 30-35.