

**UPGRADING *BIO-CRUDE OIL* HASIL PIROLISIS MINYAK KELAPA  
SAWIT MENJADI *BIOGASOLINE* MENGGUNAKAN ZEOLIT-Y  
TERPROTONASI SEBAGAI KATALIS**

**(Skripsi)**

**Oleh**

**Aryani Putri Islami**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS LAMPUNG  
2022**

## ABSTRAK

### **UPGRADING *BIO-CRUDE OIL* HASIL PIROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT MENJADI *BIOGASOLINE* MENGGUNAKAN ZEOLIT-Y TERPROTONASI SEBAGAI KATALIS**

Oleh

**ARYANI PUTRI ISLAMI**

Pada penelitian ini, zeolit-Y (Na-Y) disintesis dari silika sekam padi dan aluminium foil dengan metode hidrotermal. Zeolit yang dihasilkan selanjutnya diprotonasi menggunakan larutan amonium nitrat dengan variasi konsentrasi 2; 2,5; 3; dan 3,5 M untuk menghasilkan zeolit-Y terprotonasi (H-Y) dan diujicobakan sebagai katalis dalam proses *catalytic upgrading* BCO hasil pirolisis minyak kelapa sawit. Katalis dikarakterisasi menggunakan beberapa metode untuk mendapatkan data karakteristik zeolit meliputi analisis keasaman, komposisi, struktur, serta morfologi permukaan. Karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa sampel didominasi oleh fasa *faujasite* yang merupakan fasa primer pembentuk zeolit-Y. Mikrograf hasil karakterisasi dengan SEM menunjukkan morfologi permukaan sampel berbentuk kristal kubik-oktahedral. Hasil karakterisasi XRF menunjukkan bahwa protonasi zeolit-Y telah berhasil dengan konversi Na menjadi H terbesar diperoleh pada zeolit HY<sub>4</sub> sebesar 89,948%. Proses pertukaran ion untuk membentuk zeolit-Y terprotonasi tidak mempengaruhi perubahan fasa kristalin maupun morfologi permukaan pada zeolit-Y. Zeolit-Y terprotonasi memiliki situs asam Brønsted-Lowry dengan nilai keasaman terbesar pada zeolit HY<sub>4</sub> sebesar 3,5662 mmol/g. Proses *catalytic upgrading* BCO yang terbaik diperoleh menggunakan katalis zeolit HY<sub>2</sub> dengan komposisi *biogasoline* meningkat dari 23,23% menjadi 55,26% yang diidentifikasi menggunakan GC-MS.

---

Kata kunci: zeolit-Y, zeolit-Y terprotonasi, *catalytic upgrading*, *biogasoline*

## ABSTRACT

### UPGRADING OF BIO-CRUDE OIL FROM PYROLYSIS PALM OIL INTO BIOGASOLINE USING PROTONATED ZEOLIT-Y AS CATALYST

By

ARYANI PUTRI ISLAMI

The research aims were to synthesize zeolite-Y (Na-Y) from rice husk silica and aluminum foil by hydrothermal method. The resulting zeolite was then protonated using ammonium nitrate solution with a concentration variation of 2; 2.5; 3; and 3.5 M to produce protonated zeolite-Y (H-Y) and tested as a catalyst in the catalytic upgrading process of BCO from palm oil pyrolysis. The catalyst was characterized using several techniques to obtain data on the characteristics of the zeolite, including analysis of acidity, composition, structure, and surface morphology. Characterization with XRD showed that the sample was dominated by the faujasite phase, the primary phase forming the zeolite-Y. The SEM characterization micrograph shows the surface morphology of the sample in the form of cubic-octahedral crystals. The XRF characterization result showed that zeolite-Y protonation was successful, with the highest conversion of Na to H obtained in zeolite HY<sub>4</sub> of 89.948%. The ion exchange process to form protonated zeolite-Y did not affect the change of crystalline phase and surface morphology of zeolite-Y. The protonated zeolite-Y has a Brønsted-Lowry acid site with the highest acidity value in the zeolite HY<sub>4</sub> of 3.5662 mmol/g. The best BCO catalytic upgrading process was obtained using zeolite HY<sub>2</sub> catalyst with biogasoline composition increasing from 23.23% to 55.26%, which was identified using GC-MS.

---

Key words: zeolite-Y, protonated zeolite-Y, catalytic upgrading, biogasoline

**UPGRADING BIO-CRUDE OIL HASIL PIROLISIS MINYAK KELAPA  
SAWIT MENJADI BIOGASOLINE MENGGUNAKAN ZEOLIT-Y  
TERPROTONASI SEBAGAI KATALIS**

**Oleh**

**ARYANI PUTRI ISLAMI**

**Skripsi**

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar  
SARJANA SAINS**

**Pada**

**Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS LAMPUNG  
BANDAR LAMPUNG  
2022**

Judul Penelitian : **UPGRADING BIO-CRUDE OIL HASIL PIROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT MENJADI BIOGASOLINE MENGGUNAKAN ZEOLIT-Y TERPROTONASI SEBAGAI KATALIS**

Nama Mahasiswa : **Aryani Putri Islami**

Nomor Pokok Mahasiswa : **1817011075**

Jurusan : **Kimia**

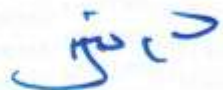
Fakultas : **Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**



**1. Komisi Pembimbing**

**Prof. Wasinton Simanjuntak, Ph.D.**      **Prof. Dr. Kamisah D. Pandiangan, M.Si.**  
NIP 19590706 198811 1 001      NIP 19721205 199703 2 001

**2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung**

  
**Mulyono, Ph.D.**  
NIP 19740611 200003 1 002

**MENGESAHKAN**

1. Tim Penguji

Ketua

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



Sekretaris

: **Prof. Dr. Kamisah D. Pandiangan, M.Si.**



Penguji

Bukan Pembimbing : **Prof. Dr. Sutopo Hadi, S.Si., M.Sc.**



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



**Dr. Eng. Supto Dwi Yuwono, M.T.**

NIP 19740705 200003 1 001

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : **11 Oktober 2022**

## SURAT PERNYATAAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Aryani Putri Islami  
NPM : 1817011075  
Jurusan : SI Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

Menyatakan dengan sebenar-benarnya dan sesungguhnya, bahwa skripsi saya yang berjudul "**Upgrading Bio-Crude Oil Hasil Pirolisis Minyak Kelapa Sawit menjadi Biogasoline menggunakan Zeolit-Y Terprotonasi sebagai Katalis**" adalah benar karya saya sendiri, baik gagasan, hasil, dan analisisnya. Selanjutnya saya juga tidak keberatan jika sebagian atau seluruh data di dalam skripsi tersebut digunakan oleh dosen atau program studi untuk kepentingan publikasi, sepanjang nama saya disebutkan dan terdapat kesepakatan sebelum dilakukan publikasi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sadar dan sebenarnya untuk digunakan sebagai mestinya.

Bandar Lampung, 12 Oktober 2022

Yang Menyatakan



Aryani Putri Islami  
NPM 1817011075



## RIWAYAT HIDUP



Penulis bernama lengkap **Aryani Putri Islami**, lahir di Bandar Lampung pada tanggal 09 Juni 2000 merupakan anak ke empat dari lima bersaudara. Penulis lahir dari pasangan suami istri Bapak Sarkani dan Ibu Yanti. Penulis menyelesaikan pendidikan kanak-kanak di TK Al Azhar Bandar Lampung tahun 2006, dan dilanjutkan pendidikan dasar di SDN 1 Kedaton Bandar Lampung hingga tahun 2012. Pada tahun yang sama penulis melanjutkan pendidikan menengah pertama di SMPN 8 Bandar Lampung hingga lulus pada tahun 2015. Kemudian penulis melanjutkan pendidikan di SMK-SMTI Bandar Lampung dan lulus tahun 2018 dengan predikat lulusan terbaik. Pada tahun yang sama, penulis diterima sebagai mahasiswa Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung melalui jalur Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN).

Selama masa perkuliahan selain aktif dalam bidang akademik, penulis juga aktif dalam kegiatan organisasi. Organisasi yang pernah penulis ikuti adalah Himpunan Mahasiswa Kimia (Himaki) FMIPA Unila mulai sebagai kader muda pada tahun 2018/2019, hingga sebagai anggota bidang sosial dan masyarakat (Sosmas) pada tahun 2020/2021. Selama berorganisasi di Himaki penulis banyak mengikuti kegiatan baik sebagai peserta maupun panitia, salah satunya sebagai sekretaris koordinator acara Gebyar Himaki *Chemistry Expo XXIV*. Pada tahun 2019/2020 penulis menjadi salah satu penerima beasiswa Peningkatan Prestasi Akademik (PPA) yang dikeluarkan oleh pemerintah melalui Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi (Kemenristekdikti). Pada tahun selanjutnya 2021/2022 penulis kembali berkesempatan menjadi salah satu penerima beasiswa *Adaro*



*Foundation Scholarships* yang dikeluarkan oleh Yayasan Pelayanan Kasih AA Rahmat (YPKAAR). Pengalaman berharga lainnya yang penulis dapat selama masa perkuliahan yaitu penulis menjadi salah satu mahasiswa yang lolos dan mengikuti program kampus merdeka studi independen bersertifikat *batch* pertama di PT Microsoft Indonesia dalam program *Microsoft Productivity: The Modern Workplace* pada tahun 2021. Selama 4 bulan penulis mengikuti program tersebut, penulis banyak mendapatkan ilmu yang belum pernah penulis dapatkan selama dibangku perkuliahan dan rekan yang suportif. Hal paling berkesan dari program ini ialah penulis berhasil mendapatkan sertifikat kompetensi *Microsoft Office Specialist* yang dikeluarkan oleh *Microsoft*. Pada tahun yang sama penulis menyelesaikan praktik kerja lapangan dengan judul “Pemanfaatan Kaleng Aluminium Bekas Dan Silika Sekam Padi Untuk Pembuatan Aluminosilikat Dengan Nisbah Si/Al 3 Dan 4, Serta Aplikasinya Sebagai Katalis” di laboratorium polimer dan anorganik/fisik jurusan Kimia, FMIPA Universitas Lampung.

Pada tahun 2022 penulis diamanahkan menjadi asisten praktikum Kimia Dasar dan Kimia Fisik/Anorganik untuk mahasiswa Kimia. Selain itu, penulis juga diamanahkan menjadi tutor mata kuliah Kimia Fisik 1 untuk mahasiswa kimia angkatan 2021. Pada kesempatan tersebut, penulis banyak belajar mengenai berbagai hal mulai dari mengulas dan mengingat kembali materi yang pernah penulis pelajari, sampai meningkatkan *soft skill* penulis dalam *public speaking* agar materi dapat tersampaikan dengan baik dan tepat kepada mahasiswa.

## MOTTO

*“Sesungguhnya bersama kesulitan ada kemudahan”  
(QS. Al-Insyirah: 6)*

*"Sesungguhnya Allah tidak akan mengubah nasib  
suatu kaum sehingga mereka mengubah keadaan yang ada  
pada diri mereka sendiri"  
(QS. Ar-Ra'd: 11)*

*“Janganlah engkau bersedih,  
sesungguhnya Allah bersama kita”  
(QS. At-Taubah: 40)*

*“Allah tidak akan membebani seseorang  
melainkan sesuai dengan kemampuannya”  
(QS. Al-Baqarah: 286)*

*“Hidup itu harus memilih,  
disaat kau tidak memilih itulah pilihanmu”  
Monkey D Luffy*

*“Kegagalan bukan akhir dari segalanya, tetapi berhenti dan  
menyerah menjadi awal keakhiran tersebut”  
Are*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Puji syukur kepada Allah SWT atas limpahan karunia-Nya.  
Kupersembahkan karya ini sebagai wujud bakti dan  
tanggung jawabku kepada:*

*Kedua orang tuaku tercinta,  
Ayahanda (Alm) Sarkani dan Ibunda Yanti yang telah  
membimbingku dengan cinta dan kasih sayang sejak kecil  
hingga menyelesaikan studi sarjana ini, yang selalu percaya  
serta mendukung keputusan yang kupilih, selalu  
memberikan motivasi, dan segalanya.*

*Kakak-kakakku tercinta Indah Purwanti, A.Md.,  
Ira Susanti, S.Pd., Bagas Ari Wibowo, S.H., dan Tri Suseno,  
S.Kom., serta adikku Fania Naviza yang selalu  
mendoakan dan mendukungku.*

*Pembimbing penelitianku, Bapak Prof. Wasinton  
Simanjuntak, Ph.D. dan Ibu Prof. Dr. Kamisah Delilawati  
Pandiangan, M.Si. yang selalu sabar dalam membimbingku.*

*Seluruh rekan saudara-saudariku keluarga besar Kimia 2018  
yang selalu berbagi kebahagiaan serta almamaterku yang  
kubanggakan Universitas Lampung.*

## SANWACANA

Segala puji bagi Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “***Upgrading Bio-Crude Oil Hasil Pirolisis Minyak Kelapa Sawit menjadi Biogasoline menggunakan Zeolit-Y Terprotonasi sebagai Katalis***”. Shalawat serta salam selalu tercurahkan kepada baginda Rasulullah Nabi Muhammad SAW, beserta keluarga dan para sahabat serta umatnya di akhir zaman. Semoga di yaumul akhir kelak mendapatkan syafa’atnya. *Aamiin.*

Penulis menyadari bahwa dalam proses pengerjaan dan penulisan skripsi ini tidak terlepas dari kesulitan dan rintangan yang penulis hadapi. Namun itu semua dapat terlewati berkat rahmat dan ridho Allah SWT serta bantuan, pengarahan, dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh sebab itu, pada kesempatan ini sebagai wujud rasa hormat, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Wasinton Simanjuntak, Ph.D. selaku Pembimbing Pertama penelitian atas segala bimbingan, bantuan, nasihat, saran, kesabaran, edukasi, dan segala kebaikannya sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
2. Ibu Prof. Dr. Kamisah Delilawati Pandiangan, M.Si. selaku Pembimbing Kedua penelitian atas segala bimbingan, bantuan, nasihat, saran, kesabaran, edukasi, dan segala kebaikannya sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Bapak Prof. Dr. Sutopo Hadi, M.Sc. selaku Pembahas/Penguji penelitian atas segala saran, kritik, motivasi, inspirasi, dan kesabaran dalam memberikan masukan kepada penulis sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
4. Bapak Prof. Suharso, Ph.D. selaku Pembimbing Akademik atas segala saran dan bantuan selama menjalani masa-masa perkuliahan hingga selesai.

5. Bapak Mulyono, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung.
6. Bapak dan Ibu dosen jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung atas seluruh dedikasi dan ilmu yang diberikan kepada penulis selama perkuliahan.
7. Bapak Dr. Eng Suropto Dwi Yuwono, M.T. selaku Dekan FMIPA Universitas Lampung.
8. Orang tua penulis (Alm) Sarkani dan Yanti yang telah membimbing penulis sejak kecil hingga menyelesaikan studi sarjana ini. Terima kasih atas kepercayaannya dan mendukung segala keputusan yang penulis pilih, selalu memberikan kasih sayang, nasihat, motivasi, semangat, dan segalanya. Semoga Allah membalas dengan *Jannah-Nya. Aamiin Allahumma Aamiin.*
9. Kakak penulis Indah Purwanti, A.Md., Ira Susanti, S.Pd., Bagas Ari Wibowo, S.H., dan Tri Suseno, S.Kom. yang selalu membantu penulis dalam segala hal, mendengarkan keluh kesah, memberikan nasihat, dan dukungan untuk menyelesaikan skripsi ini.
10. Adik penulis Fania Naviza yang selalu membantu dan menemani penulis selama penelitian, menjadi tempat pertama yang mendengarkan cerita maupun keluh kesah penulis, memberikan semangat, dan dukungan untuk menyelesaikan skripsi ini.
11. Keponakan penulis Anatasia Aqila Bura dan Gibran Alfarezel Wibowo yang selalu membuat penulis tertawa ketika melihat tingkah lakunya, memberikan semangat, dan dukungan.
12. “One Piece” anime terbaik menurut penulis yang menjadi salah satu pelarian ketika penulis bosan dan menjadi *moodbooster* selama penulis melakukan penelitian hingga menyelesaikan skripsi ini.
13. *Superstar* Aselole Alivia Natasya Putri, Afra Nabila Saputri, Eliza Sundari, dan Aluni Anzalna Shalsabilla, selaku teman dekat penulis yang memberikan warna selama masa perkuliahan ini, mendengarkan keluh kesah, memberikan dukungan, dan semangat kepada penulis.
14. Annida Rezani dan Eka Anggun Surani, selaku *partner* dalam penelitian penulis yang memberikan semangat, membantu, menemani, dan bekerja bersama-sama hingga penelitian dan skripsi ini dapat terselesaikan.

15. *Partner* persekam-padian Alya, Mutiq, Sahrul, Randi, Chori, dan Elis atas segala dukungan, bantuan, dan semangat selama menjalani penelitian bersama di laboratorium polimer.
16. Keluarga laboratorium polimer kak Diska, kak Tika, kak Elin, kak Laila, Eky, Zahra, Quntum, Silvi, Erika, Tio, Rangga, dan lainnya yang tidak dapat disebutkan namanya satu persatu terima kasih atas segala bantuannya dalam menemani penulis selama melakukan penelitian.
17. Rekan-rekan di Laboratorium Polimer dan Laboratorium Anorganik/Fisik FMIPA Universitas Lampung yang telah memberikan bantuan dan saran kepada penulis.
18. Rekan-rekan Kimia Kelas A (Aselole) dan Kimia 2018 seperjuangan yang telah memberikan bantuan dan semangat kepada penulis.
19. Tim Anungas Adekc, Ajeng, Imam, Muna, Mutia, Sania, Yuser, dan Yanot yang telah memberikan semangat dan hiburan kepada penulis.
20. Terima kasih banyak atas segala bantuan dan doanya bagi seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan satu-persatu.
21. *Last but not least, I wanna thank me, for believing in me, for doing all this hard work, for having no days off, for never quitting, for just being me at all times.*

Semoga Allah SWT membalas segala amal kebaikan kalian. Penulis berharap semoga skripsi ini bermanfaat bagi penulis pada khususnya dan pembaca pada umumnya. Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, Penulis memohon maaf atas segala kekurangan tersebut dan berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi siapapun yang membaca, khususnya rekan-rekan mahasiswa kimia.

Bandar Lampung, 11 Oktober 2022

Penulis,

**Aryani Putri Islami**

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>DAFTAR ISI</b> .....	i
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	iii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	iv
<b>I. PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Tujuan Penelitian .....	4
1.3. Manfaat Penelitian .....	4
<b>II. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	5
2.1. Pirolisis Biomassa.....	5
2.1.1. Mekanisme Reaksi Pirolisis Biomassa .....	5
2.1.2. Faktor yang Mempengaruhi Pirolisis Biomassa.....	8
2.1.3. Jenis-Jenis Pirolisis.....	12
2.1.4. Aplikasi Pirolisis Biomassa.....	14
2.2. <i>Upgrading</i> BCO.....	16
2.2.1. Jenis-Jenis Metode <i>Upgrading</i> .....	16
2.2.2. <i>Catalytic Upgrading</i> .....	18
2.3. Zeolit.....	19
2.3.1. Jenis-Jenis Zeolit .....	20
2.3.2. Zeolit-Y .....	25
2.4. Karakterisasi Zeolit.....	30
2.4.1. <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) .....	30
2.4.2. <i>X-Ray Fluorescence</i> (XRF) .....	33
2.4.3. <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	35
2.4.4. <i>Fourier Transform InfraRed</i> (FTIR) .....	36
2.5. Analisis Komposisi <i>Bio-Crude Oil</i> (BCO) .....	38
<b>III. METODE PENELITIAN</b> .....	41
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian .....	41
3.2. Alat dan Bahan.....	41
3.2.1. Alat-Alat .....	41
3.2.2. Bahan-Bahan .....	42
3.3. Prosedur Penelitian .....	42
3.3.1. Ekstraksi Silika Sekam Padi .....	42
3.3.2. Sintesis Zeolit-Y dengan Metode Hidrotermal.....	43
3.3.3. Modifikasi Zeolit-Y dengan Metode <i>Ion Exchange</i> .....	43



3.3.4. Karakterisasi Zeolit-Y dan Zeolit H-Y.....	44
3.3.5. Uji Aktivitas Zeolit-Y dan Zeolit H-Y Sebagai Katalis.....	45
3.3.6. Karakterisasi Produk Hasil Pirolisis.....	45
<b>IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>46</b>
4.1. Pengantar.....	46
4.2. Ekstraksi Silika Sekam Padi .....	46
4.3. Zeolit-Y Sintetik .....	48
4.4. Karakteristik Zeolit-Y .....	49
4.5. Zeolit-Y Terprotonasi (H-Y).....	52
4.6. Karakteristik Zeolit-Y Terprotonasi (H-Y).....	53
4.7. Uji Aktivitas Katalitik Zeolit-Y dan Zeolit-Y Terprotonasi (H-Y) .....	58
<b>V. SIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>67</b>
5.1. Simpulan .....	67
5.2. Saran .....	67
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>69</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>81</b>
Lampiran 1. Pembuatan Larutan Amonium Nitrat.....	82
Lampiran 2. Perhitungan Keasaman Katalis Zeolit-Y dan Zeolit-Y Terprotonasi.....	83
Lampiran 3. Perhitungan Nilai Kristalinitas.....	84
Lampiran 4. Komposisi <i>Biogasoline</i> Hasil <i>Catalytic Upgrading</i> BCO.....	85
Lampiran 5. Kondisi Pengukuran Alat GC-MS .....	89

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Keunggulan dan kelemahan berbagai jenis reaktor pirolisis biomassa.....	11
2. Rumus kimia beberapa jenis zeolit sintetik.....	24
3. Macam-macam metode sintesis zeolit .....	25
4. Berbagai penelitian untuk menghasilkan BCO beserta komposisinya .....	40
5. Perbandingan data XRD zeolit-Y standar IZA dan hasil sintesis .....	50
6. Data XRF komposisi zeolit-Y dan zeolit-Y terprotonasi.....	53
7. Keasaman katalis zeolit-Y dan zeolit-Y terprotonasi .....	54
8. Perbandingan data XRD standar IZA dan zeolit HY <sub>3</sub> .....	57
9. Komposisi BCO hasil pirolisis minyak kelapa sawit.....	61
10. Komposisi relatif <i>biogasoline</i> hasil <i>catalytic upgrading</i> BCO dengan berbagai katalis .....	65
11. Data pengukuran keasaman katalis dengan metode gravimetri .....	83
12. Nilai kristalinitas zeolit-Y dan zeolit-Y terprotonasi .....	84
13. Komposisi <i>biogasoline</i> dengan menggunakan zeolit-Y.....	85
14. Komposisi <i>biogasoline</i> dengan menggunakan zeolit HY <sub>1</sub> .....	86
15. Komposisi <i>biogasoline</i> dengan menggunakan zeolit HY <sub>2</sub> .....	86
16. Komposisi <i>biogasoline</i> dengan menggunakan zeolit HY <sub>3</sub> .....	87
17. Komposisi <i>biogasoline</i> dengan menggunakan zeolit HY <sub>4</sub> .....	88

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Reaksi kimia pirolisis biomassa.....	5
2. Mekanisme reaksi pirolisis biomassa secara dekomposisi termal .....	7
3. Aplikasi produk pirolisis cepat .....	15
4. Contoh reaksi selama <i>upgrading</i> BCO .....	18
5. Contoh unit bangunan dan ukuran pori dari tiga struktur zeolit (zeolit-A, <i>sodalite</i> , dan <i>faujasite</i> ).....	20
6. Kerangka zeolit tipe <i>faujasite</i> (FAU).....	26
7. (a) Spektrum FTIR dan (b) pola difraksi sinar-X silika sekam padi.....	28
8. Ilustrasi diagram Hukum Bragg.....	31
9. Difraktogram XRD standar zeolit-Y dan H-Y .....	33
10. Prinsip kerja spektrometer XRF.....	34
11. Komponen dan skema dari SEM .....	35
12. Morfologi zeolit-Y (a) <i>non-seeded</i> (b) <i>seeded</i> .....	36
13. Spektrum FTIR zeolit-Y .....	37
14. Mekanisme reaksi permukaan zeolit dengan piridin (a) situs asam Lewis dan (b) situs asam Brønsted-Lowry .....	38
15. Komponen dan skema dari GC-MS .....	39
16. Kromatogram BCO dari campuran ampas tebu dan minyak biji karet.....	40
17. Tahapan ekstraksi silika sekam padi (a) sekam padi bersih, (b) ekstraksi sekam padi dengan larutan NaOH 1,5%, (c) gel silika, (d) gel silika setelah dicuci dengan air panas, (e) silika kering, dan (f) silika halus.....	47
18. Tahapan sintesis zeolit-Y (a) larutan natrium silikat, (b) larutan natrium aluminat, (c) prekursor zeolit-Y, (d) proses kristalisasi, (e) proses pencucian sampel, dan (f) zeolit-Y setelah kalsinasi .....	48
19. Difraktogram XRD zeolit-Y .....	49
20. Difraktogram XRD zeolit-Y (a) standar IZA dan (b) hasil sintesis.....	50

21. Mikrograf SEM zeolit-Y dengan perbesaran (a) 1000× dan (b) 5000×.....	51
22. Proses pembentukan zeolit-Y terprotonasi (a) pencampuran zeolit-Y dengan larutan amonium nitrat melalui proses pertukaran ion, (b) proses pencucian sampel, dan (c) zeolit-Y terprotonasi.....	52
23. Spektrum FTIR zeolit (a) Y, (b) HY <sub>1</sub> , (c) HY <sub>2</sub> , (d) HY <sub>3</sub> , dan (e) HY <sub>4</sub> .....	55
24. Difraktogram XRD zeolit HY <sub>3</sub> .....	56
25. Difraktogram XRD (a) standar IZA dan (b) zeolit HY <sub>3</sub> .....	57
26. Mikrograf SEM zeolit-Y terprotonasi (HY <sub>3</sub> ) dengan perbesaran (a) 1000× dan (b) 5000×.....	58
27. Rangkaian alat pirolisis (a) alat pirolisis, (b) pengatur api, (c) selang gas elpiji, (d) gas elpiji, (e) selang penghubung, (f) kondensor, (g) selang aerator, (h) aerator, (i) botol penampung, (j) statif dan klem.....	59
28. Produk hasil pirolisis minyak kelapa sawit (a) BCO dan produk <i>biogasoline</i> hasil <i>upgrading</i> BCO dengan berbagai katalis (b) Y, (c) HY <sub>1</sub> , (d) HY <sub>2</sub> , (e) HY <sub>3</sub> , serta (f) HY <sub>4</sub> .....	60
29. Kromatogram GC BCO hasil pirolisis minyak kelapa sawit .....	61
30. Kromatogram GC <i>biogasoline</i> hasil <i>catalytic upgrading</i> BCO dengan katalis zeolit (a) Y, (b) HY <sub>1</sub> , (c) HY <sub>2</sub> , (d) HY <sub>3</sub> , dan (e) HY <sub>4</sub> .....	64
31. Grafik perbandingan tiap komponen senyawa kimia dalam sampel BCO dan <i>biogasoline</i> .....	65

## I. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Salah satu permasalahan utama dalam sektor energi adalah eksploitasi secara besar-besaran yang mengakibatkan cadangan minyak bumi terus menurun. Di samping itu, dampak terhadap lingkungan dari penggunaan bahan bakar fosil merupakan masalah serius yang tidak dapat diabaikan. Oleh karena itu, pengembangan sumber energi baru dan terbarukan (EBT) yang ramah lingkungan menjadi solusi yang saat ini sangat diperhatikan untuk menggantikan bahan bakar fosil. Salah satu EBT yang telah mendapatkan posisi penting sebagai fokus penelitian di seluruh dunia adalah bahan bakar berbasis biomassa (*biofuel*). Potensi ini ditunjang oleh ketersediaan bahan baku yang selalu dapat diperbarui dan teknologi konversi biomassa menjadi energi yang semakin mapan (Duan *et al.*, 2019; Simanjuntak *et al.*, 2021).

Di antara berbagai teknologi konversi biomassa, pirolisis menjadi salah satu metode yang terus berkembang dan banyak menarik perhatian para peneliti. Metode ini memiliki beberapa keunggulan seperti tingkat efisiensi tinggi, biaya produksi yang relatif rendah, dan dapat diterapkan untuk mengolah semua jenis biomassa (Liu *et al.*, 2021). Produk pirolisis biomassa yang mendapat perhatian khusus adalah produk cair yang juga dikenal sebagai *bio-crude oil* (BCO) dan telah dihasilkan dari berbagai jenis biomassa, antara lain pohon pinus (Tran *et al.*, 2021), limbah pertanian (Mo *et al.*, 2022), alga hijau (Alaswad *et al.*, 2015), sekam padi (Xu *et al.*, 2019), ampas tebu, dan minyak biji karet (Simanjuntak *et al.*, 2019).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa BCO merupakan campuran berbagai kelompok senyawa organik seperti hidrokarbon, alkohol, aldehid, keton, asam

karboksilat, ester, furan, dan fenolat (Hornung, 2013; Mortensen *et al.*, 2011; Simanjuntak *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2019). Karena komposisinya yang kompleks dan adanya komponen yang berbahaya jika digunakan sebagai bahan bakar, seperti asam karboksilat, aldehid, dan fenol menyebabkan BCO tidak dapat diaplikasikan sebagai bahan bakar. Untuk meningkatkan mutunya, BCO perlu diolah lebih lanjut (*upgrading*) dengan tujuan menghilangkan komponen yang tidak diinginkan dan meningkatkan kadar hidrokarbon yang sesuai sebagai bahan bakar (Baloch *et al.*, 2021).

Salah satu target dari *upgrading* BCO adalah *biogasoline*, yang merupakan campuran hidrokarbon dengan panjang rantai karbon  $C_5 - C_{12}$ . *Biogasoline* memiliki karakteristik yang menyerupai *gasoline* (bensin) petrokimia, sehingga dapat digunakan sebagai alternatif pengganti bensin petrokimia (Simanjuntak *et al.*, 2019). Untuk mendapatkan *biogasoline*, metode yang sedang berkembang dengan pesat adalah *upgrading* katalitik (*catalytic upgrading*). *Catalytic upgrading* adalah proses pirolisis BCO dengan bantuan katalis dengan tujuan mengubah komponen BCO menjadi *biogasoline*. Dalam proses ini katalis memegang peran penting untuk menentukan jenis senyawa yang terbentuk. Karena peran tersebut, berbagai jenis katalis telah diteliti, antara lain zeolit HZSM-5 (Lin *et al.*, 2020), zeolit- $\beta$  (Widayatno *et al.*, 2016), Pt/C (Baloch *et al.*, 2021), CaO (Chen *et al.*, 2022), Pt-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zheng *et al.*, 2021), Fe/ZSM-5 (Zhang *et al.*, 2018), dan zeolit-Y (Hamidi *et al.*, 2022). Dari berbagai jenis katalis tersebut, salah satu yang paling umum digunakan adalah zeolit sintetik. Zeolit sintetik memiliki kemampuan untuk meningkatkan reaksi deoksigenasi serta meningkatkan pembentukan senyawa hidrokarbon (Mohabeer *et al.*, 2019).

Salah satu zeolit sintetik yang diketahui memiliki aktivitas yang baik sebagai katalis adalah zeolit-Y. Zeolit ini telah digunakan untuk berbagai reaksi, antara lain sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam suksinat menggunakan etanol untuk menghasilkan monoetil dan dietil suksinat (Gandhi *et al.*, 2021), reaksi kopling silang Suzuki-Miyaura (Manjare and Chaudhari, 2020), reaksi oksidasi, reduksi dan pembentukan rantai C-C (Gogoi *et al.*, 2021), reaksi deoksigenasi (Mohabeer *et al.*, 2019), fotodegradasi dan adsorpsi Rhodamin B (Liu *et al.*,

2020), serta sebagai katalis untuk reaksi perengkahan (*cracking*) (Hamidi *et al.*, 2021; Lutz, 2014; Simanjuntak *et al.*, 2019). Karena memiliki aktivitas katalitik yang baik, zeolit-Y telah disintesis dari berbagai bahan baku seperti kaolin (Krongkrachang *et al.*, 2019), bentonit (Hamidi *et al.*, 2021), silika sekam padi (Supriyanto *et al.*, 2018), abu terbang batu bara (Ren *et al.*, 2020), dan kolin klorida (He *et al.*, 2019).

Sifat lain yang menentukan kinerja suatu katalis adalah keasaman. Untuk zeolit sintetik, sifat ini dapat direkayasa dengan proses pertukaran kation untuk mengganti kation  $\text{Na}^+$  dengan kation  $\text{H}^+$ , sehingga keasaman katalis akan meningkat tergantung pada jumlah pergantian yang terjadi. Contoh penerapan pertukaran kation dan pengaruh keasaman pada kinerja katalis telah dipelajari pada penelitian Istadi *et al.* (2019) dalam pirolisis minyak kelapa sawit menggunakan zeolit-Y (Na-Y) dan zeolit-Y terprotonasi (H-Y). Zeolit H-Y diperoleh secara komersial, selanjutnya dengan melalui proses pertukaran kation dalam larutan NaCl didapatkan zeolit Na-Y. Hasil penelitian tersebut, menunjukkan kadar *biogasoline* dalam BCO yang didapat dari menggunakan zeolit H-Y dan zeolit Na-Y sebagai katalis sebesar 31,13% dan 19,68%. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa keasaman pada zeolit berpengaruh terhadap kinerja katalitiknya untuk peningkatan jumlah *biogasoline* yang dihasilkan.

Berdasarkan paparan di atas, maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis zeolit-Y (Na-Y) dari silika sekam padi dan aluminium foil dengan metode hidrotermal. Zeolit yang dihasilkan selanjutnya diprotonasi menggunakan larutan amonium nitrat dengan konsentrasi yang berbeda untuk menghasilkan zeolit-Y terprotonasi (H-Y). Zeolit Na-Y dan zeolit H-Y yang didapatkan diuji aktivitas katalitiknya sebagai katalis dalam proses *catalytic upgrading* BCO yang dihasilkan dari pirolisis minyak kelapa sawit.



## 1.2. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini berdasarkan latar belakang yang telah dijelaskan yaitu sebagai berikut:

- a. Menghasilkan zeolit Na-Y dari silika sekam padi dan aluminium foil dengan metode hidrotermal.
- b. Menghasilkan zeolit H-Y melalui proses pertukaran ion menggunakan larutan amonium nitrat dengan konsentrasi yang berbeda.
- c. Mendapatkan data tentang karakteristik zeolit yang disintesis meliputi analisis keasaman, komposisi, struktur, serta morfologi permukaan.
- d. Mendapatkan data tentang komposisi *biogasoline* yang dihasilkan dari proses *catalytic upgrading* BCO hasil pirolisis minyak kelapa sawit menggunakan zeolit yang disintesis sebagai katalis.

## 1.3. Manfaat Penelitian

Selain sebagai upaya pengembangan teknologi sintesis zeolit serta produksi *biogasoline*, penelitian ini juga bermanfaat untuk mengembangkan nilai tambah dari sekam padi melalui pemanfaatannya sebagai sumber silika untuk pembuatan zeolit sintetik.

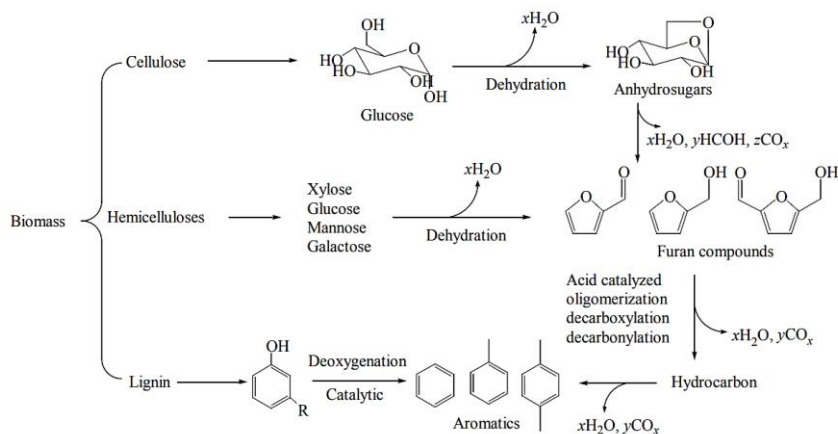
## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Pirolisis Biomassa

Pirolisis merupakan proses dekomposisi termal biomassa tanpa ada atau sedikit oksigen dengan memecah molekul besar menjadi molekul yang lebih sederhana untuk menghasilkan produk utama berupa *bio-crude oil* (BCO). Produk samping hasil pirolisis biomassa berupa produk padat seperti arang atau *char*, serta produk gas seperti campuran gas  $H_2$ , gas hidrokarbon ( $C_1$ - $C_4$ ),  $CO_2$ , dan  $CO$ . Metode ini dianggap sebagai pendekatan yang menjanjikan untuk valorisasi biomassa dalam menghasilkan BCO. Proses pirolisis biomassa umumnya berlangsung pada rentang suhu antara 300-650 °C (Yang *et al.*, 2019).

#### 2.1.1. Mekanisme Reaksi Pirolisis Biomassa

Selama proses pirolisis berlangsung, biomassa mengalami reaksi yang kompleks seperti reaksi dehidrasi, depolimerisasi, dekarboksilasi, dan isomerisasi. Sebagai contoh Tan *et al.* (2013) mengajukan mekanisme reaksi pirolisis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Reaksi kimia pirolisis biomassa (Tan *et al.*, 2013).

Umumnya dalam biomassa terkandung selulosa, hemiselulosa, dan lignin dengan setiap komponennya memberikan rute pirolisis yang berbeda untuk menghasilkan produk BCO. Selulosa merupakan polimer yang terdiri dari unit monomer glukopiranososa, yang berasal dari dua residu glukosa anhidrida yang dihubungkan bersama oleh ikatan  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glikosida. Ketika dipirolisis, selulosa terurai menjadi oligosakarida dan terus mengalami pemutusan rantai hingga mencapai tingkat monosakarida. Selanjutnya, dehidrasi glukosa akan membentuk anhidro-monosakarida yang dapat dipolimerisasi kembali atau diubah lebih lanjut dengan fragmentasi/kondensasi retroaldol, dehidrasi, dekarbonilasi, atau dekarboksilasi menghasilkan senyawa furfural dan turunannya. Produk akhir dari pirolisis selulosa berupa senyawa aromatik yang dihasilkan oleh serangkaian reaksi yang sangat kompleks melibatkan dehidrasi, dekarbonilasi, dan dekarboksilasi (Lin *et al.*, 2009).

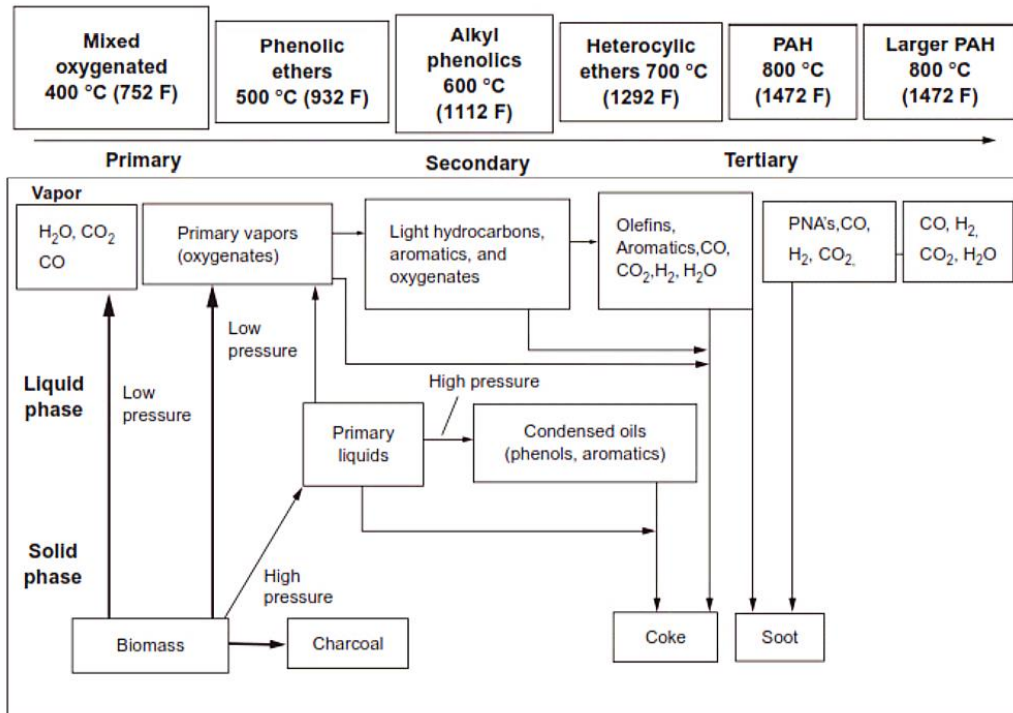
Hemiselulosa memberikan rute pirolisis yang tidak jauh berbeda dengan selulosa, pada awalnya hemiselulosa terurai menjadi beberapa monomer gula seperti xilosa, glukosa, manosa, dan galaktosa. Setelah itu, dengan reaksi kompleks yang melibatkan dehidrasi, dekarbonilasi, dan dekarboksilasi akan menghasilkan produk akhir berupa senyawa aromatik. Lignin merupakan senyawa polifenol dengan berat molekul tinggi yang terdiri dari susunan unit fenilpropana tersubstitusi hidroksi dan metoksi yang tidak beraturan. Komponen ini mengandung senyawa teroksigenasi yang cukup tinggi sehingga perlu katalis untuk membantu reaksi deoksigenasi dan menghilangkan senyawa tidak diinginkan sehingga meningkatkan produk target (Li *et al.*, 2013).

Demirbas (2009) mengajukan mekanisme reaksi pirolisis lainnya secara dekomposisi termal sebagai berikut.

- a. Perpindahan panas dari sumber panas menyebabkan peningkatan suhu di dalam reaktor pirolisis.
- b. Inisiasi reaksi pirolisis primer pada suhu yang tinggi akan menghasilkan senyawa volatil dan membentuk produk padat berupa *char*.
- c. Kondensasi dari beberapa senyawa volatil yang diikuti oleh reaksi sekunder, dapat menghasilkan produk cair berupa tar.

- d. Reaksi pirolisis sekunder dan tersier meliputi pembentukan ulang, rekombinasi radikal, dan dehidrasi.

Mekanisme reaksi pirolisis secara dekomposisi termal juga diajukan oleh Evans and Milne (1987), reaksi yang berlangsung dibedakan menjadi reaksi primer, sekunder, dan tersier, seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.



**Gambar 2.** Mekanisme reaksi pirolisis biomassa secara dekomposisi termal (Evans and Milne, 1987).

a. Reaksi Primer

Reaksi primer meliputi reaksi depolimerisasi, fragmentasi, dan pembentukan arang yang terjadi pada suhu antara 400-600 °C. Biomassa akan mengalami reaksi dehidrasi atau pelepasan molekul air karena proses pemanasan pada suhu tinggi. Selanjutnya makromolekul tersebut akan mengalami reaksi depolimerisasi yang mengakibatkan pemutusan ikatan antar monomer sehingga dihasilkan produk berupa gas. Monomer dan polimer dengan ikatan kovalen akan terfragmentasi menghasilkan komponen dengan rantai pendek dan beberapa gas yang tidak dapat dikondensasi. Produk akhir pada tahap ini berupa BCO, arang, dan campuran gas.

#### b. Reaksi Sekunder dan Tersier

Reaksi sekunder terjadi pada suhu pirolisis lebih dari 600 °C, selama reaksi primer berlangsung produk yang dihasilkan berupa senyawa volatil tidak stabil sehingga akan mengalami reaksi lebih lanjut. Reaksi ini menguraikan senyawa volatil terkondensasi sehingga produk dengan fraksi cair yang dihasilkan akan lebih rendah. Contoh reaksi sekunder adalah reaksi perengkahan dan rekombinasi. Reaksi perengkahan mengarah pada produksi senyawa yang lebih ringan, sedangkan rekombinasi akan menghasilkan pembentukan senyawa atau endapan yang lebih berat pada permukaan arang. Selanjutnya pada suhu yang lebih tinggi di atas 800 °C, produk akan mengalami reaksi tersier dengan produk akhir berupa gas, uap air, dan jelaga (Zadeh *et al.*, 2020).

### 2.1.2. Faktor yang Mempengaruhi Pirolisis Biomassa

Jumlah relatif dari produk padat, cair, dan gas yang dihasilkan dari proses pirolisis dipengaruhi oleh sejumlah faktor seperti dipaparkan di bawah ini.

#### a. Suhu

Suhu merupakan parameter yang penting dalam menentukan jenis produk yang dihasilkan. Perbedaan suhu yang digunakan dalam proses pirolisis akan menyebabkan mekanisme reaksi yang berbeda sehingga menghasilkan produk yang berbeda pula. Secara umum diketahui bahwa semakin tinggi suhu yang digunakan maka semakin banyak gas yang dihasilkan dan semakin sedikit BCO yang terbentuk. Hal ini disebabkan karena terjadinya reaksi sekunder yang mengubah BCO menjadi gas. Untuk pirolisis cepat, produk cair diperoleh maksimum pada suhu sekitar 500 °C (Zaman *et al.*, 2017). Pengaruh suhu dilaporkan oleh Özbay *et al.* (2021) dalam pirolisis limbah kotoran kerbau untuk produksi BCO dengan variasi suhu dari 350 °C sampai 550 °C. Hasil maksimum BCO yang didapatkan sebesar 27,6% pada suhu 450 °C.

#### b. Komposisi Biomassa

Komposisi biomassa juga mempengaruhi produk yang dihasilkan. Perbedaan karakteristik fisiko-kimia dari setiap komponen. Umumnya komponen organik

yang terkandung dalam biomassa adalah selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Biomassa dengan kandungan selulosa atau hemiselulosa yang tinggi memberikan hasil BCO yang lebih banyak dibandingkan dengan yang dihasilkan dari lignin. Komponen turunan lignin dalam biomassa cenderung menghasilkan produk *char* (Pattiya, 2018). Hal ini juga dikonfirmasi dalam penelitian Ansari *et al.* (2019) yang mempelajari pengaruh komposisi biomassa terhadap produk BCO yang dihasilkan dengan metode pirolisis cepat pada suhu 500 °C. Hasil penelitian tersebut membuktikan bahwa selulosa, xilan (hemiselulosa), dan lignin yang dipirolisis menghasilkan BCO berturut-turut sebesar 84,99% ; 55,38% dan 43,83% dengan *char* yang dihasilkan berturut-turut sebesar 8,79% ; 16,25% dan 29,58%.

Selain komposisi biomassa, kadar air, abu, dan mineral dalam biomassa secara tidak langsung mempengaruhi produk pirolisis yang dihasilkan. Kadar air biomassa dinyatakan sebagai persentase jumlah air yang terkandung dalam total massa biomassa. Umumnya semakin tinggi kadar air biomassa, maka semakin banyak energi yang dibutuhkan untuk pengurangan ukuran biomassa, sehingga akan berdampak pada penurunan suhu pemanasan yang menyebabkan efisiensi proses pirolisis berkurang (Sánchez *et al.*, 2019). Kadar abu dan mineral biomassa berpengaruh terhadap produk *char* yang dihasilkan dan menyebabkan hasil BCO lebih rendah. Selain itu, kadar abu yang lebih tinggi akan menghasilkan kerak yang lebih banyak, karena pada temperatur tinggi abu akan meleleh dan menempel pada dinding reaktor, sehingga mengurangi masa pakai reaktor. Oleh karena itu kadar abu yang tinggi tidak diinginkan (Niebel *et al.*, 2012).

#### c. Ukuran Partikel Biomassa

Ukuran partikel biomassa memainkan peran penting dalam proses pirolisis. Dilaporkan bahwa perubahan ukuran partikel bahan baku biji babul (*Acacia nilotica*) dari 0 hingga 1 mm mempengaruhi produk pirolisis. Hasil arang meningkat dari 18% menjadi 25,8% sedangkan, hasil produk gas dan cair masing-masing menurun dari 37% menjadi 29% dan 42,7% menjadi 41,8%. Dilaporkan juga bahwa hasil maksimum BCO berkisar 32% ditemukan pada diameter partikel 0,4 mm. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa partikel berukuran kecil (di

bawah 0,4 mm) dapat meningkatkan produk BCO yang didapat (Garg *et al.*, 2016). Pada penelitian lainnya yang menggunakan residu inti sawit dan ampas singkong sebagai biomassa, menghasilkan produk cair maksimum sebesar 53,5% dan 42,4% dengan ukuran partikel 2,03 mm. Ketika digunakan biomassa dengan ukuran partikel < 2,03 mm produk volatil meningkat dan menurunkan hasil produk cair, sedangkan ketika ukuran partikel > 2,03 mm produk padat meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa ukuran partikel yang kecil akan menyebabkan suhu di dalam partikel lebih sedikit sehingga memberikan produk gas yang lebih tinggi dan secara signifikan menurunkan produk cair, sedangkan ukuran partikel yang besar akan menghambat perpindahan panas sehingga menghasilkan pembentukan arang yang tinggi (Oladeji *et al.*, 2015).

#### d. Laju Pemanasan

Laju pemanasan merupakan parameter penting yang mempengaruhi kinerja pirolisis. Pada laju pemanasan yang rendah umumnya produk yang didapat berupa arang sedangkan ketika laju pemanasan ditingkatkan akan menghasilkan produk cair dan gas. Varma and Mondal (2017) melaporkan bahwa BCO yang dihasilkan dari pirolisis ampas tebu meningkat dengan peningkatan laju pemanasan. Pada suhu 500 °C dengan laju pemanasan yang berbeda dari 10 °C/menit dan 50 °C/menit, hasil BCO meningkat dari 42,34% menjadi 45,53% dan hasil arang menurun dari 31,8% menjadi 29,8%. Hasil penelitian tersebut membuktikan bahwa laju pemanasan yang lebih cepat memaksimalkan produk cair, sedangkan untuk pembentukan arang dilakukan pada laju pemanasan yang lebih rendah.

#### e. Waktu Tinggal Gas

Produk BCO juga dipengaruhi oleh waktu tinggal gas, waktu tinggal yang rendah mendukung terbentuknya produk BCO yang tinggi, sedangkan waktu tinggal yang lebih lama akan menghasilkan produk gas lebih tinggi sehingga hasil BCO berkurang. Waktu tinggal yang lebih pendek meminimalkan reaksi sekunder yang terjadi (Dhyani and Bhaskar, 2019).



#### f. Kondisi Kerja

Pirolisis biomassa umumnya dilakukan dengan kondisi di bawah atmosfer inert ataupun vakum. Pada kondisi atmosfer, komponen biomassa yang telah menjadi gas akan langsung keluar dan dikondensasi. Sedangkan pada kondisi vakum, produk gas tersebut akan ditahan dan mengalami reaksi lebih lanjut (Oladeji *et al.*, 2015).

#### g. Reaktor Pirolisis

Jenis reaktor yang digunakan dalam proses pirolisis telah dirancang sedemikian rupa untuk memenuhi kondisi tertentu seperti suhu pemanasan, waktu tinggal gas, dan tekanan yang diperlukan untuk memaksimalkan produk yang diinginkan. Adapun jenis-jenis reaktor yang umumnya digunakan untuk pirolisis biomassa ditampilkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Keunggulan dan kelemahan berbagai jenis reaktor pirolisis biomassa

<b>Jenis Reaktor</b>	<b>Keunggulan</b>	<b>Kelemahan</b>
<i>Fixed bed</i>	<i>Design</i> sederhana. Ukuran biomassa bebas. Memberikan hasil yang konstan.	Konversi karbon tinggi. Waktu tinggal yang panjang. Sulit untuk membersihkan arang yang dihasilkan.
<i>Bubbling fluidized bed</i>	<i>Design</i> sederhana. Mudah untuk dioperasikan. Kontrol suhu yang baik.	Membutuhkan biomassa yang berukuran kecil. Aplikasi biomassa berskala besar.
Vakum	BCO yang dihasilkan bersih. Dapat memproses biomassa berukuran besar 3-5 cm. Kondensasi produk cair lebih mudah. Hanya perlu suhu rendah.	Proses berjalan lambat. Waktu tinggal terlalu tinggi. Peralatan berskala besar. Laju pemanasan yang buruk. Menghasilkan lebih banyak air.
PyRos	Biaya yang rendah. Perpindahan panas efisien. Waktu tinggal gas yang singkat.	Desain perangkat kompleks. Produk padatan dalam BCO. Memerlukan suhu yang tinggi.
Plasma	Perpindahan panas tinggi. Kontrol proses efektif. Kepadatan energi tinggi.	Biaya operasi tinggi. Perlu biomassa berukuran kecil. Konsumsi daya listrik tinggi.

Sumber: (Zaman *et al.*, 2017).

#### h. Katalis

Keberadaan katalis dalam pirolisis biomassa akan membuat proses dekomposisi komponen semakin cepat. Penggunaan katalis dapat meningkatkan produk BCO yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena katalis dapat mengurangi suhu pirolisis dan membantu perpindahan panas, sehingga meningkatkan laju pemanasan reaksi pirolisis biomassa. Selain itu, sehubungan dengan komposisi BCO, penggunaan katalis juga membantu untuk menurunkan jumlah senyawa teroksigenasi dalam BCO sehingga dapat meningkatkan kualitas dari produk yang dihasilkan (Pattiya, 2018). Pengaruh penggunaan katalis pada proses pirolisis dilaporkan oleh Muhammad and Manos (2021) yang menggunakan katalis USY dalam pirolisis lignin. Hasil BCO yang didapat mengalami peningkatan ketika menggunakan katalis dari 24% menjadi 36% dengan produk arang menurun dari 61,2% menjadi 42%. Hal ini membuktikan bahwa penggunaan katalis dapat meningkatkan produk BCO yang dihasilkan.

Govindasamy *et al.* (2020) melaporkan pengaruh penggunaan katalis HZSM-5 untuk meningkatkan produk BCO yang dihasilkan dalam pirolisis ampas tebu. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa senyawa teroksigenasi yang tidak diinginkan dalam BCO berkurang secara signifikan dari 14,25% tanpa menggunakan katalis menjadi 10,7%. Selain itu produk yang diinginkan seperti senyawa alifatik dan aromatik mengalami peningkatan masing-masing sebesar 5,48% dan 4,92%. Senyawa teroksigenasi yang mudah menguap dalam BCO umumnya akan berdifusi ke dalam pori-pori HZSM-5 dan bereaksi dengan proton aktif melalui reaksi dehidrasi, oligomerisasi, dekarbonisasi, dekarboksilasi dan dehidrogenasi sehingga mengarah pada produksi aromatik, karbon dioksida, karbon monoksida dan air.

#### 2.1.3. Jenis-Jenis Pirolisis

Kualitas dan komposisi BCO yang dihasilkan dari pirolisis tergantung pada jenis biomassa dan parameter operasi pirolisis, seperti konfigurasi reaktor, katalis, laju pemanasan, suhu, waktu tinggal, dan ukuran partikel. Berdasarkan laju pemanasan

yang diterapkan dan jenis produk yang diinginkan, pirolisis dapat diklasifikasikan menjadi tiga yakni *slow pyrolysis*, *fast pyrolysis*, dan *flash pyrolysis*.

a. Pirolisis Lambat (*Slow Pyrolysis*)

Metode pirolisis lambat atau dikenal sebagai *slow pyrolysis* merupakan metode pirolisis dengan laju pemanasan kurang dari (0,1-1,0 °C/detik). Pada saat pirolisis lambat berlangsung, biomassa dipanaskan perlahan dengan tidak adanya oksigen ke suhu yang relatif rendah sekitar kurang dari 400 °C dengan periode waktu yang lama. *Slow pyrolysis* dapat menghasilkan arang atau *char* berkualitas baik menggunakan suhu dan laju pemanasan yang rendah. Fraksi organik volatil hadir dalam fase uap yang terus bereaksi satu sama lain menghasilkan *char* dan beberapa fraksi cair. Kualitas produk BCO dalam proses ini sangat rendah, hal ini disebabkan oleh waktu tinggal yang lama (Patra *et al.*, 2021). Pada penelitian sebelumnya metode ini telah diaplikasikan untuk mengolah berbagai jenis biomassa, antara lain residu zaitun, cangkang almond, lignit (Gürel *et al.*, 2022), dan jerami gandum (Rego *et al.*, 2022). Metode ini dapat menghasilkan *char* berkisar antara 30-40%, gas 25-35%, dan BCO 25-35%. Secara umum hasil produk konversi yang dicapai dengan *slow pyrolysis* lebih rendah dibandingkan dengan metode *fast pyrolysis* atau *flash pyrolysis*, namun metode ini memiliki keunggulan dibandingkan metode lainnya yaitu menggunakan perangkat yang sederhana dan relatif lebih murah (Dhyani and Bhaskar, 2019).

b. Pirolisis Cepat (*Fast Pyrolysis*)

Pada metode *fast pyrolysis*, biomassa dipanaskan pada suhu berkisar 500 °C dengan laju kenaikan suhu yang sangat tinggi (10-200 °C/detik) dan waktu yang sangat singkat (1-2 detik). Metode ini juga telah dimanfaatkan untuk menghasilkan BCO dari beberapa jenis biomassa, antara lain minyak kelapa sawit (Qiao *et al.*, 2019), sekam padi (Li *et al.*, 2021) dan bagas tebu (Soongprasit *et al.*, 2021). Berdasarkan berat awal biomassa, metode *fast pyrolysis* dapat menghasilkan BCO dengan konversi yang lebih tinggi berkisar antara 60-75%, *char* 15-25%, dan 10-20% gas. Metode ini sangat efektif untuk diaplikasikan dalam pembuatan BCO karena transfer panas dan laju pemanasan yang tinggi, waktu tinggal yang singkat, serta pendinginan uap yang cepat untuk menghasilkan

bahan bakar cair dalam jumlah besar (Zaman *et al.*, 2017). Kondisi penting yang harus diperhatikan pada metode *fast pyrolysis* antara lain laju perpindahan panas yang cepat pada partikel biomassa karena biomassa memiliki konduktivitas panas yang buruk, ukuran partikel biomassa harus kecil, kontrol kondisi reaksi pirolisis, waktu tinggal uap yang singkat ( $< 2$  detik) untuk meminimalkan *cracking* sekunder pada produk pirolisis (Dhyani and Bhaskar, 2019). Kondisi tersebut menyebabkan biaya operasi metode ini lebih tinggi dibanding *slow pyrolysis*, membutuhkan perangkat dengan teknologi yang lebih canggih, pengaturan suhu yang lebih rumit, serta kondensor yang lebih mahal menjadi kelemahan dari metode *fast pyrolysis* (Onay and Kockar, 2003).

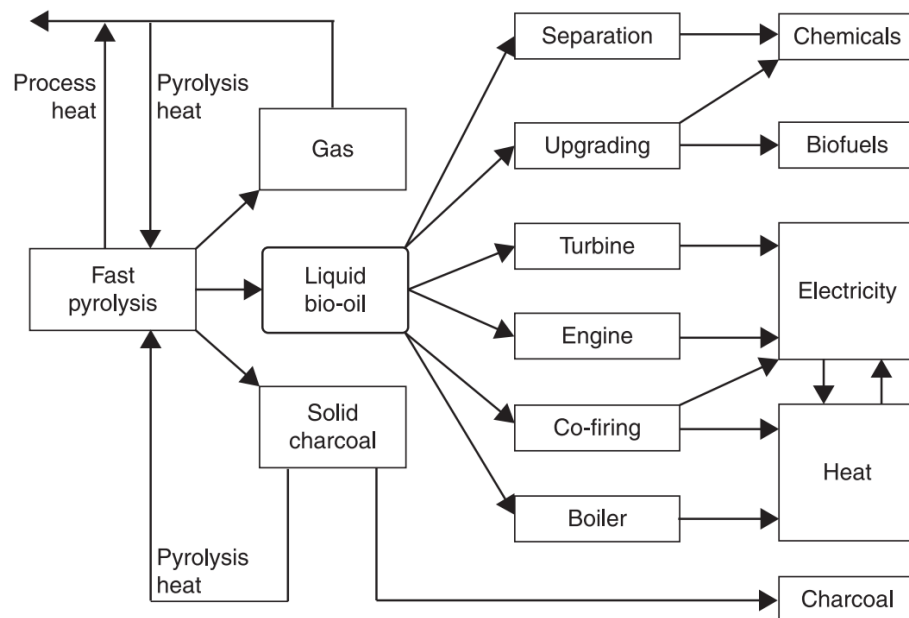
#### c. Pirolisis Kilat (*Flash Pyrolysis*)

Produksi BCO dengan metode ini dapat meningkat hingga 75%. Metode ini dilakukan dengan devolatilisasi cepat di bawah atmosfer inert menggunakan laju pemanasan yang lebih tinggi dengan suhu pirolisis sekitar 450-1000 °C dan waktu tinggal gas yang sangat singkat ( $< 1$  detik). Namun proses ini memiliki beberapa keterbatasan teknologi, misalnya produk BCO yang dihasilkan memiliki stabilitas termal yang buruk dan bersifat korosif, terdapat padatan dalam BCO sehingga meningkatkan viskositas akibat efek katalitik dari *char* yang terdapat dalam BCO (Zaman *et al.*, 2017). Produk yang dihasilkan dari *flash pyrolysis* berupa 75% BCO, 13% gas, dan 12% *char* (Dhyani and Bhaskar, 2019). Metode ini telah diaplikasikan untuk mengolah berbagai biomassa antara lain tembakau (Calabuig and Marcilla, 2021), limbah plastik (Klaimy *et al.*, 2021), mikroalga, dan sekam padi (Palumbo *et al.*, 2019).

#### 2.1.4. Aplikasi Pirolisis Biomassa

Di antara berbagai teknik konversi biomassa, seperti proses biokimia dengan metode fermentasi yang menghasilkan bioetanol (Vaid *et al.*, 2021), proses kimia dengan produk biodiesel (Pandiangan *et al.*, 2017), ataupun proses digesti secara biokimia yang menghasilkan biogas (Alaswad *et al.*, 2015). Proses pirolisis menjadi salah satu teknik yang menawarkan sejumlah manfaat, seperti lebih sedikit emisi yang dihasilkan, penggunaan biomassa yang tidak terbatas, serta

semua produk samping hasil pirolisis dapat digunakan kembali (Uddin *et al.*, 2018). Selama proses tersebut berlangsung, akan dihasilkan produk padat, produk cair (*bio-oil*, *tar*, dan air) serta campuran gas yang terdiri dari CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, dan CH<sub>4</sub>. Tiap produk tersebut umumnya dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang bergantung pada komponen utama yang terkandung. Contohnya produk padat seperti *char* atau arang hasil pirolisis umumnya diaplikasikan sebagai adsorben (Kan *et al.*, 2021), sedangkan produk gas (*syngas*) digunakan sebagai alternatif bahan bakar gas untuk mesin IC (Elnajjar *et al.*, 2021; Peng *et al.*, 2022; Ramalingam *et al.*, 2019).



**Gambar 3.** Aplikasi produk pirolisis cepat (Bridgwater, 2013).

Gambar 3 di atas, menunjukkan bahwa produk utama hasil pirolisis berupa BCO dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti digunakan dalam turbin, mesin pembangkit listrik, atau dalam boiler untuk menghasilkan panas (Beld *et al.*, 2018; Broumand *et al.*, 2021; Martin and Boateng, 2014). BCO yang diolah lebih lanjut (*upgrading*) digunakan sebagai bahan bakar cair pengganti bensin dan diesel pada transportasi seperti kapal, kereta api, dan pesawat terbang (Duan *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2021), ataupun sebagai bahan baku industri untuk pembuatan bahan kimia seperti resin, pupuk, dan perasa (Chen *et al.*, 2019; Nuagah *et al.*, 2020; Xin *et al.*, 2021).

## 2.2. *Upgrading* BCO

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, BCO memiliki sifat yang tidak diinginkan seperti bersifat asam, korosif, mengandung senyawa teroksigenasi yang tinggi, dan tidak stabil secara termal. Maka dari itu, untuk meningkatkan kualitasnya, komponen yang tidak diinginkan dalam BCO perlu diubah menjadi komponen yang lebih berguna salah satunya yaitu dengan pengolahan BCO lebih lanjut (*upgrading*) secara fisik menggunakan filtrasi uap panas ataupun secara kimia menggunakan katalis dalam proses pirolisisnya (Imran *et al.*, 2018).

### 2.2.1. Jenis-Jenis Metode *Upgrading*

Metode *upgrading* BCO berdasarkan perlakuannya dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu secara fisik dan secara kimia.

#### a. *Upgrading* BCO Secara Fisik

Teknik *upgrading* secara fisik melibatkan penurunan dan pengendalian viskositas BCO dengan beberapa metode seperti filtrasi uap panas, penambahan pelarut, atau campuran, dan emulsi (Chen *et al.*, 2011; Leng *et al.*, 2018; Martin and Boateng, 2014). Pengaruh filtrasi uap panas diselidiki Chen *et al.*, (2011) yang menunjukkan bahwa filtrasi tersebut dapat menyaring partikel padat dan bio-*char* dalam BCO. Hasil penelitian menunjukkan bahwa total BCO menurun dari 41,7% menjadi 39,5% dengan kandungan logam alkali yang juga menurun. Pelarut polar digunakan untuk homogenisasi dan mengurangi viskositas BCO. Penambahan pelarut seperti metanol atau etanol berpengaruh terhadap stabilitas produk yang dihasilkan. Bridgwater (2013) melaporkan bahwa penggunaan pelarut metanol dapat menurunkan viskositas BCO kurang dari 10%. BCO hasil pirolisis umumnya tidak dapat digunakan langsung sebagai bahan bakar sehingga perlu diemulsi dalam diesel dengan bantuan surfaktan. Emulsi BCO dalam diesel yang digunakan sebagai bahan bakar menunjukkan penurunan tingkat korosi dan erosi dalam mesin (Baglioni *et al.*, 2001).

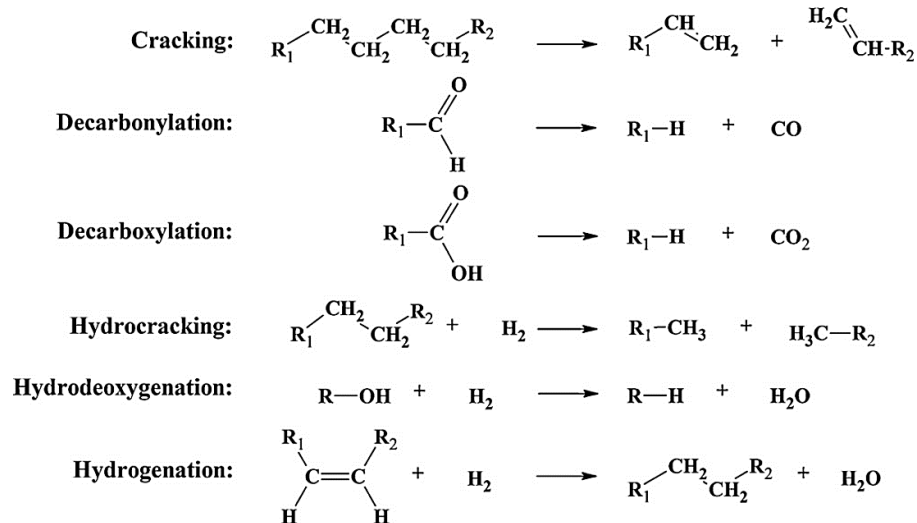
#### b. *Upgrading* BCO Secara Kimia

Teknik *upgrading* secara kimia umumnya dilakukan dengan menggunakan katalis, yang diklasifikasikan menjadi dua kategori utama yaitu hidrodoksigenasi dan perengkahan katalitik/*zeolite cracking*. Senyawa teroksigenasi dalam BCO pada hidrodoksigenasi dihilangkan menjadi air melalui reaksi katalitik dengan hidrogen. Air yang terbentuk dalam reaksi ini, menyebabkan dua fase cair akan diamati sebagai produk berupa fase organik dan fase air. Pada penelitian Yang *et al.* (2019) melaporkan kinerja katalis Ni/SBA-15 dan Ni/TiO<sub>2</sub> dalam *upgrading* BCO dengan metode hidrodoksigenasi. Hasil penelitian tersebut menunjukkan konversi dari hidrogenasi anisol dalam BCO meningkat secara signifikan dari 50% menjadi 92% menggunakan Ni/TiO<sub>2</sub>, sedangkan konversi anisol menggunakan Ni/SBA-15 mencapai 100%.

Pada metode perengkahan katalitik atau dikenal sebagai *zeolite cracking*, senyawa teroksigenasi dihilangkan menjadi CO<sub>2</sub> melalui reaksi katalitik dengan oksigen. Perengkahan katalitik dengan katalis zeolit asam menyebabkan reaksi deoksigenasi pada BCO melalui dehidrasi-dekarboksilasi simultan yang sebagian besar menghasilkan produk aromatik pada suhu sekitar 450 °C dan tekanan atmosfer (Bridgwater, 2013). Kombinasi beberapa reaksi diharapkan selama *upgrading* BCO termasuk perengkahan, perengkahan protolitik (pemecahan ikatan C–C), hidrogenasi, dehidrogenasi, isomerisasi, oligomerisasi, polimerisasi, dehidrasi, dekarboksilasi, dekarbonilasi, ketonisasi, kondensasi, alkilasi, siklisasi, dan reaksi aromatisasi. Reaksi-reaksi ini menyebabkan penghilangan oksigen dan pengurangan berat molekul BCO yang dihasilkan (Pattiya, 2018). Adapun contoh reaksi yang terjadi selama reaksi *upgrading* BCO ditunjukkan dalam Gambar 4.

Valle *et al.* (2022) menggunakan zeolit H-Y dan H-ZSM-5 sebagai katalis untuk *upgrading* BCO pada suhu 450 °C. Hasil yang didapat menunjukkan kedua katalis sangat selektif terhadap hidrokarbon C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, dengan komposisi yang sangat dipengaruhi oleh struktur berpori dan keasaman zeolit. Katalis HZSM-5 mendorong reaksi perengkahan dan deoksigenasi yang menghasilkan olefin C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> yang terkondensasi menjadi aromatik dengan konversi 85%. Sedangkan katalis H-

Y mendorong oligomerisasi olefin dan reaksi transfer hidrogen menghasilkan 14% *biogasoline* yang sangat alifatik dan 5% fraksi diesel C<sub>13</sub>–C<sub>20</sub>.



**Gambar 4.** Contoh reaksi selama *upgrading* BCO (Mortensen *et al.*, 2011).

### 2.2.2. Catalytic Upgrading

*Catalytic upgrading* adalah proses pirolisis BCO dengan bantuan katalis dengan tujuan mengubah komponen BCO menjadi *biogasoline*. Dalam proses ini katalis memegang peran penting untuk menentukan jenis senyawa yang terbentuk. Katalis merupakan suatu zat atau substansi yang dapat mempercepat laju reaksi kimia dengan menurunkan energi aktivasi tanpa mengalami perubahan secara kimiawi pada akhir reaksi. Energi aktivasi dalam suatu reaksi menyatakan banyaknya energi minimum yang dibutuhkan agar reaksi dapat berlangsung. Tujuan utama dari penggunaan katalis dalam *upgrading* BCO yaitu untuk menghilangkan senyawa teroksidasi dari produk dan memecah senyawa dengan berat molekul yang tinggi menjadi produk dengan panjang rantai karbon yang diinginkan. Selain itu, penggunaan katalis diharapkan pula dapat meningkatkan produk yang diinginkan hasil dari proses pirolisis dengan suhu yang relatif rendah dan waktu yang lebih cepat (Pattiya, 2018).

Pada katalis terdapat situs asam yang berfungsi mengkatalisis reaksi perengkahan atau reaksi polimerisasi yang menyebabkan perubahan komposisi pada produk.



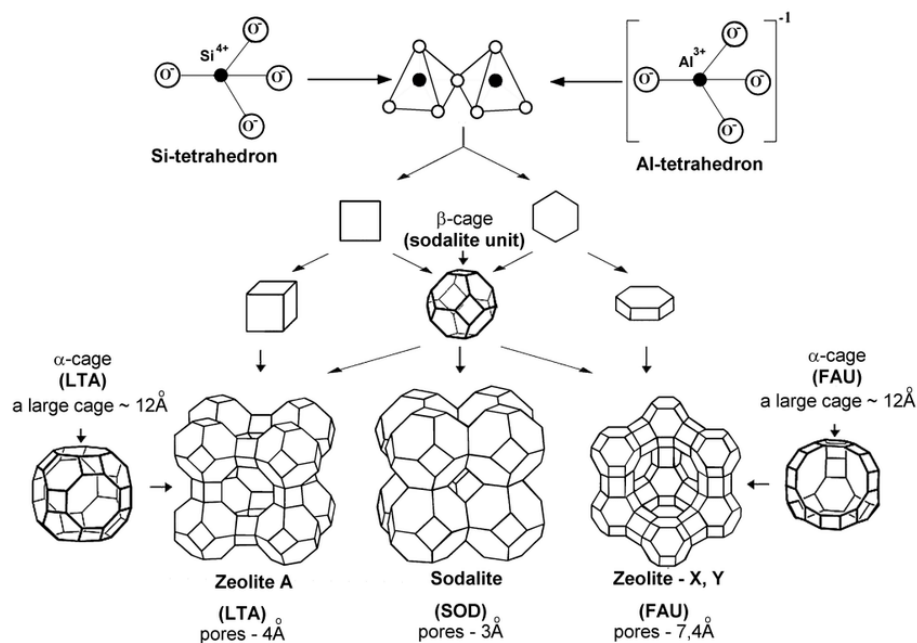
Katalis dengan total situs asam yang tinggi akan meningkatkan pemecahan ikatan C-O dan pembentukan ikatan hidrokarbon C-C. Situs asam pada katalis dapat mengubah senyawa oksigenat dalam uap pirolisis menjadi senyawa aromatik melalui berbagai reaksi seperti dehidrasi, dekarboksilasi, dekarbonilasi, oligomerisasi, alkilasi, isomerisasi, dan aromatisasi (Imran *et al.*, 2018). Selain itu, keberadaan situs asam pada katalis memainkan peran penting dalam pembentukan senyawa aromatik dan *char*. Oleh karena itu, keasaman pada katalis harus dioptimalkan untuk menghasilkan produk senyawa aromatik yang lebih tinggi, sekaligus mengurangi kemungkinan deaktivasi katalis dengan *char*. Penonaktifan katalis terjadi karena pengendapan bahan berkarbon (*char*) pada permukaan katalis selama pirolisis katalitik, sehingga membatasi difusi senyawa oksigenat untuk masuk dan keluar sebagai senyawa aromatik bersama dengan saluran pori katalis (Li *et al.*, 2020).

Beberapa jenis katalis pirolisis biomassa yang telah digunakan untuk *upgrading* BCO antara lain yaitu zeolit HZSM-5 (Lin *et al.*, 2020), zeolit- $\beta$  (Widayatno *et al.*, 2016), Pt/C (Baloch *et al.*, 2021), CaO (Chen *et al.*, 2022), Pt-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zheng *et al.*, 2021), Fe/ZSM-5 (Zhang *et al.*, 2018), dan zeolit-Y (Hamidi *et al.*, 2022).

### 2.3. Zeolit

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat terhidrasi yang tersusun atas jaringan tiga dimensi [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> dan [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> yang terhubung satu sama lain antar sel melalui atom oksigen. Istilah zeolit berasal dari bahasa Yunani “*Zeo*” dan “*Lithos*” yang berarti batu mendidih. Istilah ini dikenalkan oleh Axel Fredrik Constedt melalui penemuannya ketika memanaskan mineral *stilbite* dan dihasilkan uap dari air yang terserap oleh mineral tersebut. Hal ini juga berkaitan dengan sifat zeolit yang memiliki kemampuan untuk menyerap air dan melepaskannya ketika dipanaskan (Moshoeshoe *et al.*, 2017). Zeolit terdiri dari struktur dasar kerangka aluminosilikat, yang terdiri dari susunan tetrahedral ion silikon (Si<sup>4+</sup>) dan ion aluminium (Al<sup>3+</sup>) yang dikelilingi oleh empat anion oksigen (O<sup>2-</sup>). Setiap ion oksigen dalam ikatan Si-O dan Al-O terhubung dengan dua kation dan dibagi

antara dua tetrahedron sehingga menghasilkan kerangka tiga dimensi Si elektroneutral tetravalen dalam  $\text{SiO}_{4/2}$  dan Al trivalen bermuatan negatif dalam  $\text{AlO}_{4/2}$ . Muatan negatif dan pori-pori pada zeolit dapat ditempati oleh molekul air dan ion logam golongan IA dan IIA seperti yang dilambangkan melalui rumus umum zeolit  $\text{Mx/n} [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , M adalah kation alkali atau alkali tanah, n adalah valensi kation, z adalah jumlah molekul air per unit sel, x dan y adalah jumlah total tetrahedral per unit sel, dengan rasio  $y/x$  umumnya bernilai 1 hingga 5, meskipun untuk silika zeolit,  $y/x$  dapat bernilai dari 10 hingga 100 (Derbe *et al.*, 2021). Contoh unit bangunan ukuran pori dari struktur zeolit A, *sodalite*, dan *faujasite* ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Contoh unit bangunan dan ukuran pori dari tiga struktur zeolit (zeolit-A, *sodalite*, dan *faujasite*) (Miteva and Stoyanova, 2020).

### 2.3.1. Jenis-Jenis Zeolit

Secara umum, berdasarkan asalnya zeolit dibedakan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetik sebagai berikut.

#### a. Zeolit Alam

Zeolit alam merupakan material alam yang sebagian besar terbentuk dari batuan vulkanik dan sedimen yang mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas

dan dingin sehingga terbentuk mineral-mineral zeolit. Jenis zeolit alam dibedakan menjadi dua kelompok yaitu zeolit yang terdapat di antara lapisan batuan zeolit (kalsit, kwarsa, renit, klorit, fluorit, dan mineral sulfida) dan zeolit berupa batuan (klipnotilolit, analsim, laumontit, modenit, filipsit, erionit, kabasit, dan heulandit) (Moshoeshoe *et al.*, 2017). Perbedaan utama antara zeolit alami dan sintetis adalah skala waktu ketika zeolit diproduksi, jumlah bahan yang diproduksi dan kualitas zeolit. Zeolit alam biasanya dapat ditambang secara langsung dari alam, sehingga dari segi volume dan kuantitas bahan zeolit alam lebih unggul. Namun zeolit alam memiliki beberapa kelemahan seperti mengandung pengotor Na, K, Ca, Mg, dan Fe serta kristalinitas yang kurang baik. Maka dari itu, sebelum digunakan zeolit alam perlu dilakukan aktivasi dan modifikasi baik secara kimiawi maupun fisika untuk mengoptimalkan potensinya dalam berbagai aplikasi (Miteva and Stoyanova, 2020).

Pada penelitian Khan *et al.* (2021) dilaporkan potensi zeolit alam sebagai katalis dalam pirolisis biomassa untuk produksi *bio-oil* yang hasilnya dibandingkan dengan penggunaan zeolit sintetis HZSM-5. Sebanyak 13,04% *bio-oil* berhasil dibuat dengan metode pirolisis biomassa menggunakan zeolit alam sebagai katalis, sedangkan dengan menggunakan HZSM-5 *bio-oil* yang berhasil dibuat lebih tinggi sebanyak 21,05%. Sifat dari zeolit alam seperti keasamaannya yang tinggi, luas permukaan yang rendah, dan volume pori yang buruk menyebabkan aktivitas kataliknya lebih rendah dibandingkan zeolit sintetis. Maka dari itu, penggunaan zeolit sintetis sebagai katalis pirolisis lebih diminati dibanding zeolit alam.

#### b. Zeolit Sintetis

Zeolit sintetis adalah zeolit yang diproduksi secara komersial untuk penggunaan tertentu, atau dibuat oleh para ilmuwan dalam penelitiannya yang mencoba memahami lebih lanjut tentang karakteristik zeolit sintetis. Zeolit sintetis dikembangkan untuk mengatasi kelemahan dari zeolit alam antara lain karena komposisi mineral yang bervariasi dan ukuran pori-pori yang tidak seragam, maka dari itu zeolit disintesis sedemikian rupa sehingga didapatkan karakteristik yang diinginkan seperti struktur kristal, ukuran pori dan kerangka dari struktur zeolit

tersebut (Moshoeshoe *et al.*, 2017). Salah satu keunggulan zeolit sintetik yaitu ukuran porinya dapat diatur sehingga memungkinkan untuk diaplikasikan pada bidang yang lebih luas. Ukuran pori yang jauh lebih besar digunakan untuk penyerapan molekul yang lebih besar yang berpotensi memperluas jangkauan aplikasinya, zeolit sintetik dengan ukuran pori yang lebih kecil digunakan sebagai katalis, sedangkan zeolit sintetik dengan ukuran pori besar digunakan untuk menstabilkan reaksi tertentu agar bertahan lama (Król, 2020).

Rasio Si/Al merupakan karakteristik penting dari zeolit sintetik.

Ketidakseimbangan muatan karena adanya aluminium dalam kerangka zeolit menentukan karakter pertukaran ion zeolit dan diperkirakan akan menginduksi situs asam potensial. Rasio Si/Al dalam zeolit berbanding terbalik dengan kandungan kation, namun berbanding lurus dengan stabilitas termal. Selektivitas permukaan berubah dari hidrofilik menjadi hidrofobik ketika rasio meningkat (Moshoeshoe *et al.*, 2017). Rasio Si terhadap Al yang terus meningkat akan mempengaruhi aktivitas katalitiknya yang umumnya cenderung melewati maksimum karena dua efek yang berlawanan seperti meningkatkan efektivitas setiap pusat asam dan di sisi lain zeolit mengalami penurunan jumlah pusat asam.

Berdasarkan rasio Si/Al, zeolit diklasifikasikan menjadi 3 kelompok yaitu:

- 1) Zeolit dengan rasio Si/Al rendah (1,0 hingga 1,5)  
Zeolit jenis ini banyak mengandung Al, berpori, mempunyai nilai ekonomi tinggi karena efektif untuk pemisahan dengan kapasitas besar. Volume porinya dapat mencapai 0,5 cm<sup>3</sup> tiap cm<sup>3</sup> volume zeolit. Contoh zeolit sintetik jenis ini adalah zeolit-A.
- 2) Zeolit dengan rasio Si/Al menengah (2 hingga 5)  
Zeolit jenis ini menunjukkan karakteristik umum dalam hal peningkatan stabilitas di atas zeolit silika rendah. Contoh zeolit sintetik jenis ini adalah zeolit-X, zeolit-Y, dan zeolit omega.
- 3) Zeolit dengan rasio Si/Al tinggi (10 hingga beberapa ribu)  
Zeolit jenis ini sangat higroskopis dan menyerap molekul non polar sehingga baik untuk digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon. Zeolit

jenis ini misalnya zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, dan ZSM-24 (Ramesh and Reddy, 2011).

Prinsip dasar sintesis zeolit sintetis adalah kombinasi komponen antara silika dan alumina yang dapat disintesis menggunakan metode hidrotermal (Jin *et al.*, 2021), solvotermal (Verma and Kaur, 2021), dan sol-gel (Worathanakul *et al.*, 2011). Umumnya sintesis zeolit konvensional dilakukan dengan metode kristalisasi hidrotermal gel aluminosilikat (terbentuk setelah pencampuran larutan aluminat dan silika dengan alkali hidroksida dan/atau basa organik). Kristalisasi terjadi dalam sistem hidrotermal tertutup dengan peningkatan suhu, tekanan autogenous dan waktu yang bervariasi (beberapa jam hingga beberapa hari) tergantung pada jenis zeolit yang disintesis (Bogdanov *et al.*, 2009).

Jenis zeolit yang disintesis umumnya dipengaruhi oleh beberapa faktor sebagai berikut:

- 1) Komposisi campuran reaksi (rasio silika terhadap alumina;  $\text{OH}^-$ ; kation anorganik)  
Meningkatkan rasio Si/Al sangat mempengaruhi sifat fisik zeolit. Kandungan  $\text{OH}^-$  memodifikasi waktu nukleasi dengan mempengaruhi perubahan silikat dari fase padat ke larutan. Kation anorganik berperan sebagai agen pengarah struktur dan menyeimbangkan muatan kerangka kerja. Komposisi campuran reaksi sangat mempengaruhi kemurnian kristal dan hasil produk.
- 2) Sifat reaktan dan perlakuan awal  
Sintesis zeolit dilakukan dengan prekursor anorganik maupun organik. Prekursor anorganik menghasilkan lebih banyak permukaan hidroksikosiasi sedangkan prekursor organik dengan mudah memasukkan logam ke dalam jaringan.
- 3) Suhu operasi  
Laju kristalisasi berbanding lurus dengan suhu sedangkan laju nukleasi berbanding terbalik dengan suhu. Namun, suhu operasi disesuaikan kembali dengan jenis zeolit yang ingin disintesis.

- 4) Waktu reaksi  
Parameter kristalisasi harus disesuaikan untuk meminimalkan produksi fase lain sementara juga meminimalkan waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan fase kristal yang diinginkan.
- 5) pH campuran reaksi  
Proses zeolitisasi dilakukan dalam media alkali (pH>10).
- 6) Faktor-faktor lain  
Sintesis dapat dilakukan pada mode kontinu atau semi kontinu yang meningkatkan kapasitas, membuatnya kompatibel untuk aplikasi industri (Bogdanov *et al.*, 2009).

Perkembangan penelitian, dewasa ini telah dikenal beragam zeolit sintetis dan beberapa di antaranya disajikan dalam Tabel 2.

**Tabel 2.** Rumus kimia beberapa jenis zeolit sintetis

<b>Jenis Zeolit</b>	<b>Rumus Kimia</b>
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 $\Omega$	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sumber: (Bogdanov *et al.*, 2009).

Sampai saat ini, berbagai metode fisikokimia dan solvothermal telah diadopsi dan dikembangkan untuk menghasilkan zeolit sintetis seperti metode hidrotermal (Krongkrachang *et al.*, 2019), metode fusi alkali (Deng *et al.*, 2016), metode sol-gel (Vidinha *et al.*, 2008), dan metode pencucian alkali (Shoppert *et al.*, 2017). Namun, pilihan pendekatan sintesis tergantung pada jenis zeolit yang akan dihasilkan. Setiap metode memiliki beberapa keunggulan dan beberapa batasan yang ditampilkan dalam Tabel 3.

**Tabel 3.** Macam-macam metode sintesis zeolit

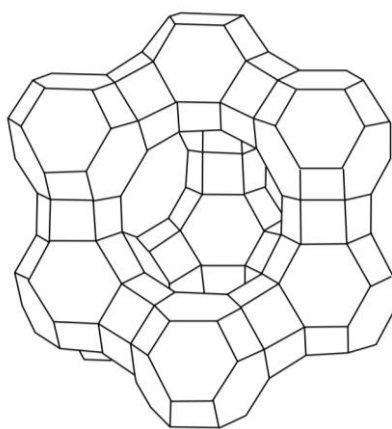
<b>Metode Sintesis</b>	<b>Kelebihan</b>	<b>Kekurangan</b>
Hidrotermal	Reaktivitas yang tinggi, konsumsi energi rendah, menghasilkan kualitas kristal yang baik, dan polusi yang rendah.	Harga autoklaf yang mahal, <i>slurry</i> bersifat korosif.
Fusi alkali	Penggunaan bahan baku bermutu rendah dan produksi zeolit anhidrat berkualitas tinggi.	Konsumsi energi dan biaya tinggi.
Pencucian alkali	Memungkinkan penggunaan bahan baku yang tidak murni, dan menawarkan produk yang sangat efisien.	<i>Multistep</i> , mahal, dan memakan banyak waktu.
Sol-gel	Metode yang serbaguna, konsumsi energi rendah, tidak memerlukan peralatan khusus dan mahal.	Biaya prekursor yang cukup mahal, pembentukan pengendapan oksida tertentu selama pembentukan sol.
Microwave	Reaksi berjalan cepat, pemanasan selektif, penggunaan suhu lebih tinggi.	Sulit dalam mengatur gaya panas, penguapan air.
Sintesis ionotermal	Produk kristal yang besar, dan mudah untuk mengontrol komposisi kristal.	Membutuhkan waktu operasi yang lama, menghasilkan produk kimia yang beracun.
Solvotermal	Mudah untuk mengontrol ukuran dan distribusi bentuk kristal.	Membutuhkan autoklaf dan pelarut organik yang mahal.

Sumber: (Khaleque *et al.*, 2020).

### 2.3.2. Zeolit-Y

Zeolit-Y merupakan salah satu jenis zeolit sintesis yang termasuk dalam keluarga molekul aluminosilikat dengan tipe kerangka *faujasite* (FAU). Rumus kimia dasar dari zeolit-Y ialah  $(Ca, Mg, Na)_29(H_2O)_{240}[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ -FAU (Baerlocher *et*

*al.*, 2007). Zeolit-Y memiliki rasio atom Si/Al yang lebih tinggi daripada zeolit-X (biasanya dalam kisaran lebih dari 1-1,5). Oleh karena itu, kandungan silika yang lebih tinggi pada zeolit-Y menyebabkan stabilitas termal yang lebih baik. Unit 24-*tetrahedracuboctahedral* (sangkar *sodalite*) dalam jenis kerangka FAU diatur dengan cara yang sama seperti atom karbon dalam berlian. Atom-atom penyusun saling terhubung melalui prisma heksagonal (*double 6-ring*) membentuk struktur saluran berpori 3 dimensi sepanjang [110] (Julbe *et al.*, 2016). *Supercage* zeolit tipe FAU yang dilihat pada [111] ditampilkan dalam Gambar 6.



**Gambar 6.** Kerangka zeolit tipe *faujasite* (FAU) (Lutz, 2014).

#### a. Preparasi Zeolit-Y

Zeolit-Y umumnya dapat disintesis dengan perpaduan antara silika dan alumina. Berbagai bahan baku dengan biaya yang murah telah dilaporkan untuk sintesis zeolit-Y seperti kaolin, *perlite*, sekam padi, diatomit, dan bentonit (Hamidi *et al.*, 2021), abu terbang batubara (Ren *et al.*, 2020), kolin klorida (He *et al.*, 2019), aluminium foil *food grade* (Simanjuntak *et al.*, 2021), aluminium fosfat (Souza *et al.*, 2021), natrium aluminat dan natrium silikat (Bortolatto *et al.*, 2017). Adapun bahan baku yang digunakan untuk sintesis zeolit-Y yaitu:

##### 1) Aluminium foil *food grade*

Aluminium foil telah lama digunakan sebagai lapisan pelindung dalam kemasan makanan dan minuman. Aluminium foil umumnya memiliki ketebalan kurang dari 150  $\mu\text{m}$  dengan ketebalan terendah berkisar 6,3  $\mu\text{m}$ . Aluminium foil dibuat dari campuran *cryolite* yang merupakan senyawa berbasis aluminium dengan sifat



konduktif yang kuat (Kerry, 2012). Aluminium foil mengandung Al sebesar 96,3% (Nualsing *et al.*, 2021). Kandungan Al yang tinggi dalam aluminium foil dapat dimanfaatkan sebagai sumber alumina untuk sintesis zeolit (Simanjuntak *et al.*, 2021) dan digunakan untuk membuat nanopartikel  $Al_2O_3$  (Nduni *et al.*, 2021).

## 2) Silika Sekam Padi

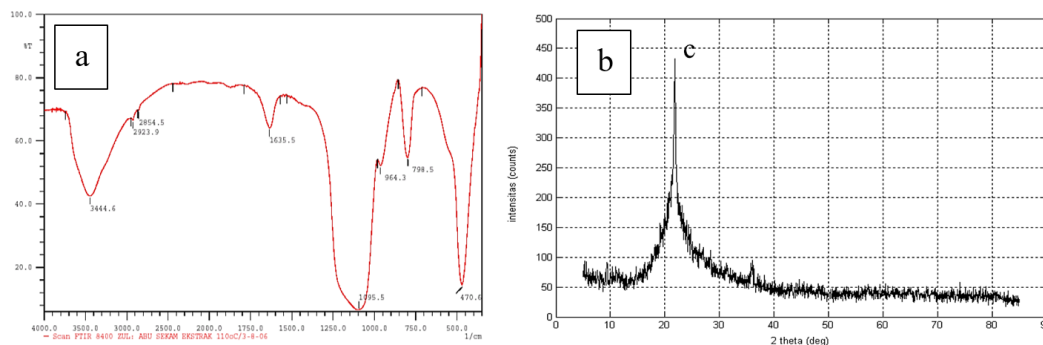
Sekam padi merupakan limbah hasil penggilingan padi yang dikategorikan sebagai biomassa yang dapat digunakan untuk berbagai kebutuhan seperti bahan baku industri, pakan ternak dan energi atau bahan bakar. Dari proses penggilingan padi biasanya diperoleh sekam padi sekitar 20-30% bobot awal gabah. Sekam padi memiliki banyak potensi yang dapat dikembangkan, salah satunya adalah sebagai sumber silika. Sekam padi mengandung silika paling banyak dibandingkan dengan produk samping padi lainnya. Kandungan abu dalam sekam padi adalah sekitar 20% dengan kemurnian silika mencapai lebih dari 85-98% (Hamidi *et al.*, 2021).

Sekam padi sebagai sumber silika dapat berpotensi dan dimanfaatkan menjadi bahan baku pembuatan aluminosilikat. Hal ini didasarkan pada tingginya kandungan silika dalam sekam padi serta pemanfaatannya yang luas sebagai bahan baku pembuatan material silika skala industri. Silika yang dihasilkan dari sekam padi memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan silika mineral, seperti silika sekam padi memiliki butiran halus, lebih reaktif, dapat diperoleh dengan cara mudah dengan biaya yang relatif murah, serta didukung oleh ketersediaan bahan baku yang melimpah dan dapat diperbarui (Simanjuntak *et al.*, 2016). Silika telah diaplikasikan sebagai komponen ramah lingkungan, industri semen, material komposit, keramik, dan pembuatan katalis (Simanjuntak *et al.*, 2021).

Silika dapat diperoleh dari sekam padi dengan beberapa metode seperti presipitasi (Ghorbani *et al.*, 2015; Pandiangan *et al.*, 2017), pembakaran dalam *furnace* (Steven *et al.*, 2021), dan ekstraksi alkali (Sembiring *et al.*, 2017). Umumnya ekstraksi silika dilakukan dengan metode sol-gel yang lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan metode pembakaran pada suhu tinggi yang menyebabkan

pencemaran udara karena menghasilkan emisi CO<sub>2</sub>. Metode sol-gel pada dasarnya terdiri dari dua tahap yang melibatkan ekstraksi kimiawi silika dengan larutan alkali seperti NaOH atau KOH dan penetralan sol silika (filtrat) dengan diasamkan menggunakan asam mineral kuat seperti HCl, HNO<sub>3</sub>, atau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untuk mengubah silika dari sol menjadi gel (Simanjuntak *et al.*, 2016).

Pada penelitian Suka *et al.* (2008) telah berhasil dilakukan sintesis silika sekam padi dari Provinsi Lampung dengan metode ekstraksi menggunakan KOH. Silika yang didapatkan memiliki kemurnian sekitar 95,53% dengan kadar silika sebesar 40,80% dari massa sekam padi yang digunakan. Hasil yang didapat pada karakterisasi FTIR ditunjukkan pada Gambar 7a, muncul puncak pada bilangan gelombang 3452 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya *stretching vibration* dari gugus (—OH) dari silanol Si—OH, dan Si—O—Si pada panjang gelombang 1082, 798, dan 457 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus fungsi siloksan. Hal ini mengindikasikan adanya SiO<sub>2</sub> pada padatan yang dihasilkan dari ekstraksi sekam padi. Sifat silika lainnya juga didukung dari hasil karakterisasi XRD yang ditunjukkan pada Gambar 7b bahwa silika yang dianalisis memiliki struktur amorf dengan fase kristobalit pada puncak 2θ = 21.6°



**Gambar 7.** (a) Spektrum FTIR dan (b) pola difraksi sinar-X silika sekam padi (Suka *et al.*, 2008).

#### b. Aplikasi Zeolit-Y

Zeolit-Y merupakan salah satu zeolit yang paling banyak digunakan di industri petrokimia. Zeolit-Y pada dasarnya digunakan sebagai *fluid cracking catalyst* (FCC) distilat minyak bumi berat, untuk meningkatkan hasil bensin dan bahan bakar diesel dari minyak mentah. Berbagai macam aplikasi lain telah dilaporkan

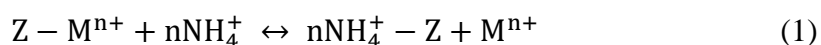
untuk zeolit-Y, termasuk sebagai katalis dalam esterifikasi asam suksinat menggunakan etanol untuk menghasilkan monoetil dan dietil suksinat (Gandhi *et al.*, 2021), nanopartikel palladium yang dimuat dalam zeolit-Y menunjukkan aktivitas katalitik yang sangat baik untuk reaksi kopling silang Suzuki-Miyaura (Manjare and Chaudhari, 2020), zeolit-Y yang dipertukarkan dengan berbagai logam (Fe, Co, Ni, Cu, dan Zn) diaplikasikan untuk adsorpsi H<sub>2</sub>S, COS, CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dari aliran gas alam. Pada bidang kesehatan, zeolit-Y yang difungsikan dengan amina (3-aminopropil) trietoksisisilan (APTES) menunjukkan aktivitas antibakteri terhadap berbagai bakteri ATCC (Asraf *et al.*, 2019).

### c. Protonasi Zeolit-Y

Kombinasi volume void dan bukaan pori yang besar dalam sistem saluran 3 dimensi membuat jaringan molekuler FAU yang stabil secara termal ini ideal untuk banyak aplikasi katalitik. Zeolit ini juga dipertimbangkan karena sifat pertukaran ion dan adsorpsinya. Zeolit-Y umumnya disintesis dengan metode hidrotermal, kristalisasi gel aluminosilikat pada suhu rendah (70-300 °C, biasanya 100 °C) dan tekanan (*autogenous*) dalam kondisi alkali. Reaksi yang terjadi umumnya mulai dari natrium aluminat dan natrium silikat, zeolit-Y diperoleh dalam bentuk Na<sup>+</sup> dan penggantian kation Na<sup>+</sup> oleh proton (yang mengarah ke bentuk H-zeolit) diperlukan untuk aplikasi dalam katalisis asam (Julbe *et al.*, 2016).

Penggantian kation Na<sup>+</sup> menjadi bentuk H<sup>+</sup> tidak dapat dilakukan dengan pertukaran ion langsung, karena kebanyakan struktur FAU tidak stabil dalam media asam. Protonasi ini dapat dilakukan secara tidak langsung melalui pertukaran amonium yang menghasilkan NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Y, diikuti dengan kalsinasi untuk mendekomposisi kation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> menjadi amonia dan proton sehingga menghasilkan H-Y (Kaduk and Faber, 1995). Zeolit-Y telah dikonversi menjadi zeolit-Y terprotonasi (H-Y) dengan metode pertukaran ion menggunakan larutan amonium klorida (Huang *et al.*, 1995; Yang and Navrotsky, 2000), amonium asetat (Warner *et al.*, 2017), dan amonium nitrat (Kaduk and Faber, 1995; Lutz, 2014).

Berikut ini Persamaan (1) reaksi yang terjadi antara ion amonium dan zeolit pada metode pertukaran ion:



Z dan M masing-masing mewakili zeolit dan kation ikatan di zeolit dan n adalah jumlah muatan ion (Watanabe *et al.*, 2005).

## 2.4. Karakterisasi Zeolit

Karakterisasi zeolit dilakukan dengan menggunakan XRD untuk menganalisis struktur kristalografi sampel zeolit yang bersifat amorf atau kristalin. Analisis zeolit dengan XRF dilakukan untuk mengetahui unsur yang terdapat pada sampel zeolit dan konversi protonasi zeolit Na-Y menjadi zeolit H-Y, SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan sampel zeolit, dan analisis keasaman dilakukan untuk menentukan jumlah situs asam dalam katalis dengan metode gravimetri dan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi senyawa dari sampel zeolit dan jenis asam yang terkandung.

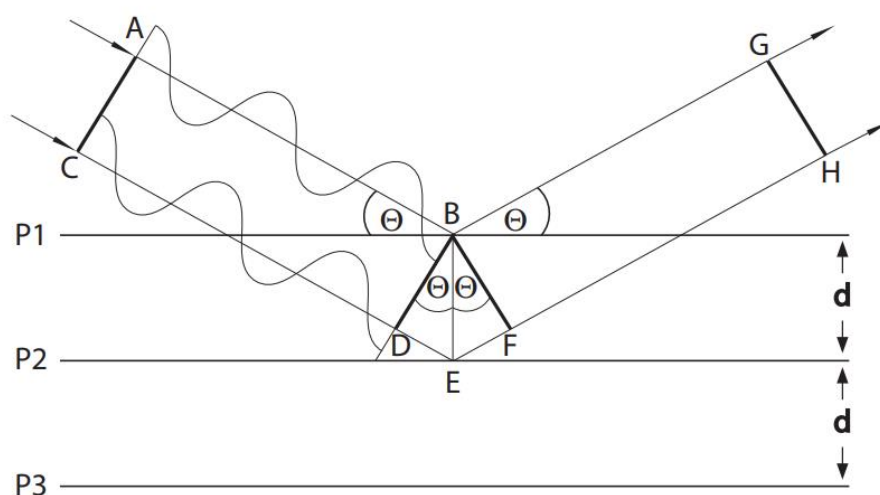
### 2.4.1. X-Ray Diffraction (XRD)

Metode XRD didasarkan pada interferensi konstruktif sinar-X monokromatik dalam sampel kristal. Zat kristal yang mengandung jaringan atom dapat mendifraksikan sinar-X yang datang dan menghasilkan pola interferensi. Selanjutnya pola yang dihasilkan dapat dianalisis untuk mendapatkan informasi mengenai struktur atom atau molekul dari sampel tersebut, yang digunakan untuk mengetahui fase sampel. XRD merupakan metode yang cepat untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi suatu material karena hanya memerlukan sampel yang sedikit dan data yang dihasilkan biasanya mudah diinterpretasi (Alderton, 2021).

Material yang umumnya dianalisis menggunakan XRD berupa padatan kristal seperti oksida logam, zeolit, dan logam berpenyangga. XRD telah lama dianggap sebagai teknik kristalografi yang sangat diperlukan dalam mempelajari struktur

zeolit. Penggunaan XRD yang paling dasar adalah identifikasi fase sidik jari (difraktogram) suatu zeolit. Selain struktur kristal, informasi kristalografi lainnya dapat diperoleh dari XRD dengan penyempurnaan, misalnya, topologi, ukuran kristal, ketegangan atau stres, tingkat substitusi heteroatom, dan informasi kristalinitas lainnya termasuk ketidaksempurnaan kisi seperti kesalahan susun, dislokasi, dan gangguan spesies atom (Lo *et al.*, 2018).

Prinsip dasar XRD adalah mendifraksi cahaya melalui celah kristal. Difraksi cahaya oleh kisi-kisi atau kristal ini dapat terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang setara dengan jarak antar atom, yaitu sekitar  $1 \text{ \AA}$ . Radiasi yang digunakan berupa radiasi sinar-X, elektron, dan neutron. Sinar-X merupakan foton dengan energi tinggi yang memiliki panjang gelombang berkisar antara  $0,5\text{-}2,5 \text{ \AA}$ . Ketika berkas sinar-X berinteraksi dengan suatu material, maka sebagian berkas akan diabsorpsi, ditransmisikan, dan sebagian lagi dihamburkan. Hamburan terdifraksi inilah yang dideteksi oleh XRD. Berkas sinar-X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda (interferensi destruktif) dan ada juga yang saling menguatkan karena fasenya sama (interferensi konstruktif). Berkas sinar-X yang saling menguatkan tersebut disebut sebagai berkas difraksi (Alderton, 2021). Ilustrasi sinar-X dalam XRD ditunjukkan pada Gambar 8.



**Gambar 8.** Ilustrasi diagram Hukum Bragg (Alderton, 2021).

Gambar 8 menampilkan dua gelombang sinar-X paralel (AB dan CD) yang diarahkan pada 3 bidang atom identik (P1, P2 dan P3) yang dipisahkan oleh jarak (d). Sinar-X dengan panjang gelombang  $\lambda$  menghantam bidang atom pada sudut  $\theta$ . Sinar-X AB dipantulkan dari P1 sebagai sinar BG pada sudut  $\theta$ , sementara sinar CD telah menembus ke P2 dan dipantulkan dengan sudut yang sama dengan sinar EH. Peristiwa tersebut menurut Bragg menurunkan hubungan kuantitatif antara panjang gelombang dan karakteristik sampel, yang dikenal sebagai Hukum Bragg dan secara matematis dituliskan dalam Persamaan (2).

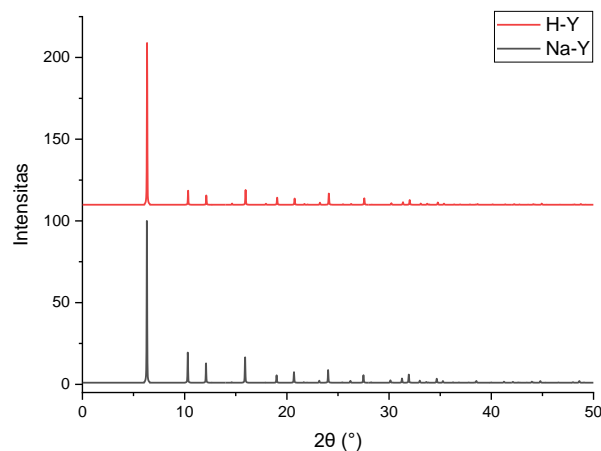
$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

(n) adalah bilangan bulat yang menyatakan urutan pantulan, d merupakan jarak antar lapisan atom yang berdekatan,  $\lambda$  menyatakan panjang gelombang radiasi sinar-X, dan  $\theta$  menyatakan sudut kejadian sinar-X ke bidang atom.

Berdasarkan Hukum Bragg, jika seberkas sinar-X ditembakkan pada suatu sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi, semakin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Dalam praktiknya, setiap fase kristal akan memiliki banyak set bidang yang berbeda yang mampu mendifraksi sinar-X pada sudut yang berbeda dan memenuhi persamaan Bragg. Masing-masing akan memiliki jarak pemisahan (d) dan intensitas yang khas, dan tergantung pada sifat bidang atom (terutama intensitas atom). Set karakteristik "*d-spacings*" untuk mineral, bersama dengan intensitas masing-masing, memberikan sidik jari atau pola difraksi yang unik dari mineral yang terkandung dalam sampel, sehingga memungkinkan identifikasi sampel (Alderton, 2021).

Zeolit hasil sintesis dapat dianalisis dengan menggunakan bantuan aplikasi IZA (*International Zeolite Association*), JCPDS, PCPDF, ataupun Match untuk menyamakan puncak  $2\theta$  yang muncul pada zeolit hasil sintesis dengan zeolit komersil. Berdasarkan IZA bila diamati dari hasil karakterisasi dengan XRD zeolit-Y tipe *faujasite* yang ditunjukkan pada Gambar 9 memiliki puncak-puncak

karakteristik yang khas dengan puncak  $2\theta$  antara lain  $6,183^\circ$ ;  $10,104^\circ$ ;  $15,600^\circ$ ;  $18,621^\circ$ ;  $20,288^\circ$ ;  $23,561^\circ$ ;  $27,673^\circ$ ; dan  $31,285^\circ$ .



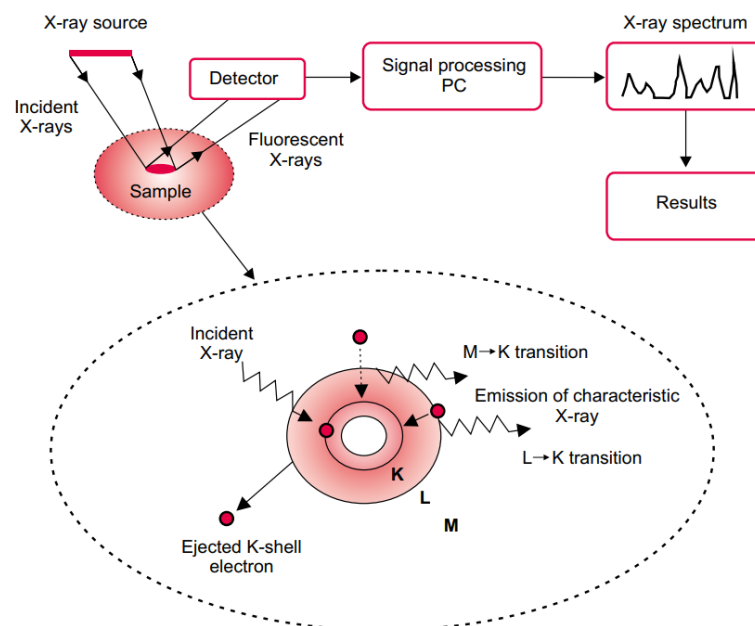
**Gambar 9.** Difraktogram XRD standar zeolit-Y dan H-Y (*International Zeolite Association (IZA), 2017*).

#### 2.4.2. X-Ray Fluorescence (XRF)

XRF merupakan teknik analisis non destruktif yang cepat dan akurat yang digunakan untuk mengidentifikasi, mendeteksi, serta menentukan konsentrasi unsur yang ada pada suatu material baik padatan, bubuk ataupun cairan. Beberapa keunggulan analisis dengan XRF yaitu persiapan sampel yang sederhana, tidak perlu menempatkan sampel di ruang vakum seperti dengan sistem spektroskopi dispersif energi, dan banyak unsur yang dapat diidentifikasi sekaligus.

Spektrometer XRF dapat beroperasi dalam dua mode utama, mode analisis material dan mode pengukuran ketebalan material. Mode analisis material spektrometer XRF mampu melakukan berbagai analisis material dari aluminium ( $Z = 13$ ) hingga uranium ( $Z = 92$ ). Komposisi material mulai dari 0,1% hingga 100% dapat dideteksi secara akurat. Sistem spektrometer XRF terdiri dari empat kolimator dengan kontrol bermotor yang dapat diprogram. Analisis daerah kecil pada spesimen dapat dicapai dengan ukuran kolimator XRF minimum  $100\ \mu\text{m}$ . Mode pengukuran ketebalan spektrometer XRF memberikan kemampuan untuk mengukur kedalaman/ketebalan lapisan suatu material yang diketahui. Setiap lapisan dapat berupa unsur tunggal atau paduan. Kedalaman penetrasi dalam spektrometri XRF bervariasi sesuai bahan yang digunakan (Ardebili *et al.*, 2018).

Secara umum, spektrometer XRF mengukur panjang gelombang suatu komponen dalam material secara individu dari emisi fluoresensi yang dihasilkan sampel saat diradiasi dengan sinar-X. Ketika sampel yang dianalisis diradiasi oleh sinar-X atau sinar gamma yang memiliki tingkat energi tinggi, akan menyebabkan elektron pada kulit atom bagian dalam tereksitasi. Akibatnya atom berada pada keadaan yang tidak stabil, sehingga kekosongan elektron tersebut akan diisi oleh elektron bagian luar dengan melepaskan energi yang spesifik untuk setiap unsur. Proses pengisian posisi elektron pada kulit valensi yang lebih rendah dinamakan deeksitasi. Proses deeksitasi ini akan disertai dengan pemancaran cahaya dengan energi yang lebih kecil daripada energi yang menyebabkan tereksitasinya elektron. Energi yang dipancarkan ini dinamakan radiasi fluoresensi. Perbedaan energi dari dua kulit tersebut muncul sebagai foton sinar-X yang dipancarkan oleh atom. Spektrum sinar-X selama proses tersebut menunjukkan puncak yang karakteristik dari tingkat energi masing-masing spesies atom dan berfungsi sebagai sidik jari spektroskopi untuk setiap unsur yang ada dalam sampel. Hasil XRF berupa spektrum yang menyatakan hubungan energi eksitasi dan intensitas sinar-X. Energi eksitasi menunjukkan unsur penyusun sampel dan intensitas menunjukkan kuantitas dari unsur tersebut (Simon, 2018). Prinsip kerja dari XRF ditunjukkan pada Gambar 10.



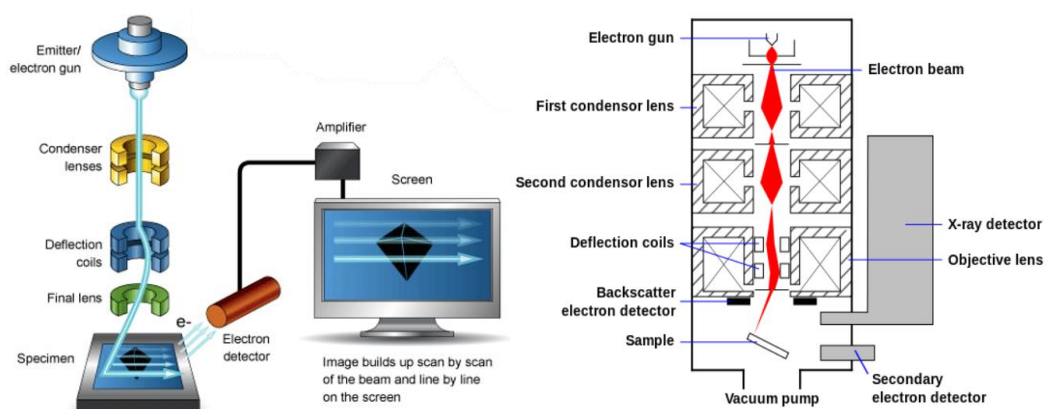
**Gambar 10.** Prinsip kerja spektrometer XRF (Haq and Schwela, 2008).



Febriyanti (2022) melakukan karakterisasi zeolit sintesis terprotonasi dengan menggunakan XRF untuk mengetahui komposisi unsur yang terdapat pada katalis dari hasil *ion exchange* zeolit induk dengan larutan amonium nitrat dengan melihat penurunan kadar natrium pada sampel. Hasil yang didapat kadar Na pada zeolit-Y sebesar 1,154%, setelah diprotonasi dengan larutan amonium nitrat 3,5 M kandungan Na pada zeolit H-Y mengalami penurunan menjadi 0,116%. Hal ini menunjukkan bahwa ion  $H^+$  berhasil menggantikan keberadaan ion  $Na^+$  pada sampel zeolit-Y.

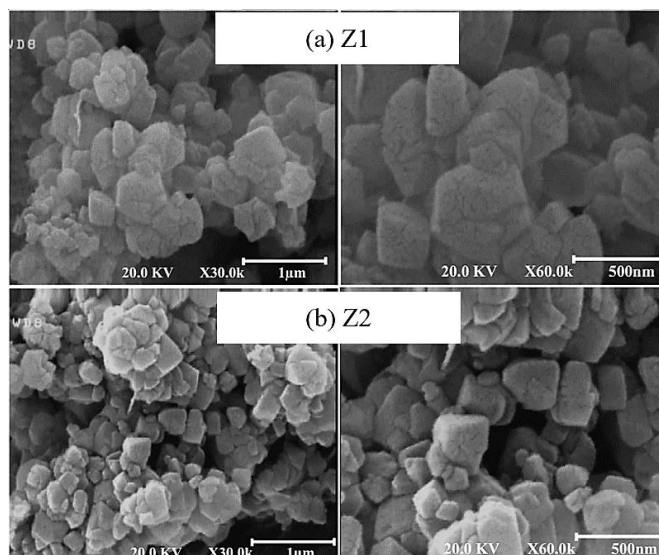
### 2.4.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

SEM merupakan metode analisis yang efektif untuk mengetahui morfologi suatu bahan organik dan anorganik pada skala nanometer (nm) hingga mikrometer ( $\mu m$ ). SEM dapat melakukan pembesaran objek hingga 300.000 kali. Prinsip kerja alat ini adalah ketika sumber elektron dari filamen yang terbuat dari tungsten memancarkan berkas elektron, elektron tersebut akan berinteraksi dengan bahan (*specimen*) dan menghasilkan elektron sekunder dan sinar-X karakteristik. *Scanning* pada permukaan bahan yang dikehendaki dapat dilakukan dengan mengatur *scanning generator* dan *scanning coils*. Elektron sekunder hasil interaksi antara elektron dengan permukaan spesimen ditangkap oleh detektor *secondary electron* (SE) yang kemudian diolah dan diperkuat oleh amplifier dan divisualisasikan dalam monitor sinar katoda (Mohammed and Abdullah, 2019). Komponen dan skema kerja dari SEM ditunjukkan pada Gambar 11.



**Gambar 11.** Komponen dan skema dari SEM (Mohammed and Abdullah, 2019).

Hamidi *et al.* (2021) berhasil mensintesis zeolit-Y dari bentonit dan abu sekam padi dengan perbedaan teknik sintesis. Morfologi dari kedua sampel yang ditunjukkan pada Gambar 12 menunjukkan kristal dengan bentuk oktahedral, namun dari segi ukuran sampel Z1 memiliki ukuran partikel lebih besar dibandingkan dengan ukuran sampel Z2. Hal ini dapat disebabkan oleh rute sintesis zeolit yang berbeda, ukuran partikel sampel Z2 yang lebih rendah menunjukkan jumlah inti kristal yang dihasilkan lebih tinggi karena sintesis dilakukan dengan rute dua langkah. Pada penelitian lainnya yang dilakukan oleh Dabbawala *et al.* (2021) semua sampel zeolit-Y berpori hierarkis yang berhasil disintesis memiliki morfologi yang seragam berbentuk kubik-oktahedral dengan distribusi ukuran partikel berkisar 500-800 nm.



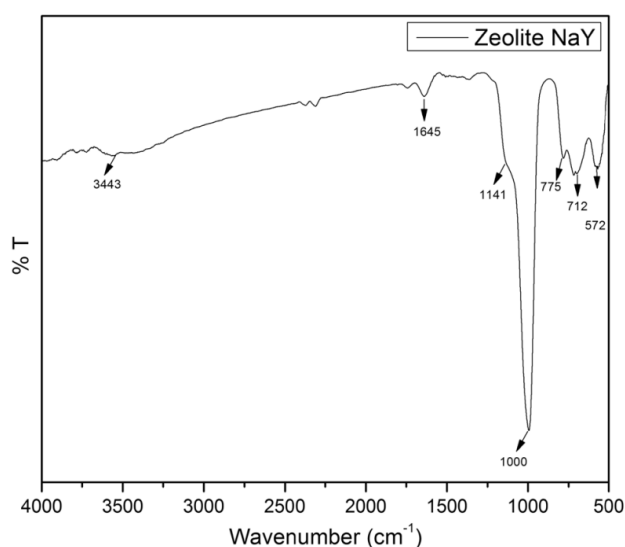
**Gambar 12.** Morfologi zeolit-Y (a) *non-seeded* (b) *seeded* (Hamidi *et al.*, 2021).

#### 2.4.4. *Fourier Transform InfraRed (FTIR)*

Spektroskopi FTIR merupakan suatu teknik analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu sampel berdasarkan serapan radiasi inframerah sesuai dengan karakteristik fungsionalnya. Spektrum IR memplot absorbansi dengan panjang gelombang yang bervariasi dari (700 hingga 400.000 nm) dan bilangan gelombang dari (14.000 hingga 25  $\text{cm}^{-1}$ ). Frekuensi penyerapan IR tergantung pada mode vibrasi molekul, sedangkan intensitasnya dipengaruhi oleh efektivitas energi yang ditransfer ke molekul berdasarkan pada perubahan

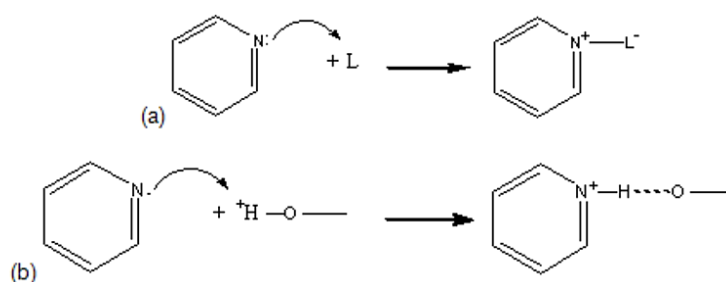
momen dipol yang terjadi selama vibrasi molekul, banyaknya energi yang ditransmisikan (atau dipantulkan), dan detektor. Semua senyawa kovalen, kecuali gas diatomik seperti  $N_2$ ,  $H_2$ , dan  $O_2$ , memiliki spektrum IR yang khas (Guerrero-Pérez and Patience, 2020).

FTIR umumnya digunakan untuk analisis kualitatif gugus fungsi dalam sampel. Zeolit memiliki gugus fungsi yang dapat diidentifikasi dengan FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 13, pita serapan melebar dengan intensitas kuat pada daerah  $1095\text{-}1092\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan karakteristik vibrasi gugus siloksan (Si–O–Si), pita serapan sekitar  $494\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus Si–O–Al. Pita serapan vibrasi Al–O dapat diamati pada daerah  $480\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan disekitar daerah  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus fungsi  $OH^-$  pada molekul air. Pita serapan tersebut terjadi tumpang tindih pada pita serapan dari *stretching* asimetris dan simetris pada molekul air. Pita serapan yang lebar pada panjang gelombang tersebut disebabkan oleh adanya hidrat dan molekul air yang berikatan langsung dengan kation penyeimbang. Situs asam Brønsted-Lowry atau Lewis yang terdapat dalam sampel dapat dideteksi menggunakan FTIR. Adanya situs asam Brønsted-Lowry ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1545\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan situs asam Lewis ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1452\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$  (Platon and Thomson, 2003).



**Gambar 13.** Spektrum FTIR zeolit-Y (Keerthana *et al.*, 2016).

Analisis keasaman dari zeolit diamati secara tidak langsung menggunakan molekul uji teradsorpsi yang dapat berinteraksi dengan situs asam. Salah satu molekul uji yang umum digunakan yaitu piridin yang dapat menahan berbagai kondisi analisis, membentuk kompleks yang dapat membedakan asam Brønsted-Lowry dan asam Lewis, serta memberikan informasi kuantitatif (Palčić and Valtchev, 2020). Adsorpsi molekul piridin terjadi pada situs asam yang terdapat pada permukaan katalis yakni asam Brønsted-Lowry dan asam Lewis. Piridin berinteraksi dengan situs asam Brønsted-Lowry melalui ikatan hidrogen seperti yang ditunjukkan pada Gambar 14b, sedangkan pada situs Lewis piridin akan berinteraksi secara koordinasi dengan situs asamnya yang ditunjukkan pada Gambar 14a (Batool *et al.*, 2022). Pada penelitian Febriyanti (2022) melakukan analisis keasaman zeolit-A terprotonasi (H-A) dengan metode gravimetri. Zeolit-A diuji keasamannya dengan mengadsorpsi basa adsorbat, yakni basa piridin di dalam desikator selama 24 jam. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa keasaman katalis zeolit H-A sebesar  $6,2 \times 10^{-1}$  mmol/gram.



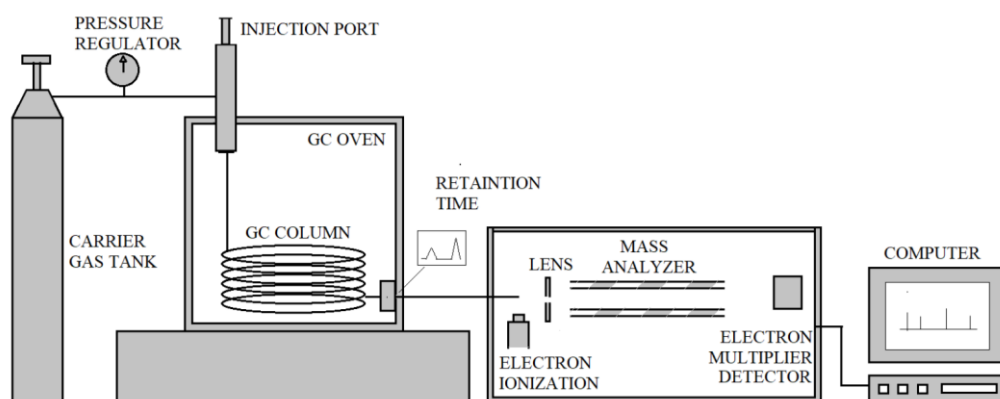
**Gambar 14.** Mekanisme reaksi permukaan zeolit dengan piridin (a) situs asam Lewis dan (b) situs asam Brønsted-Lowry (Kadarwati *et al.*, 2010).

## 2.5. Analisis Komposisi *Bio-Crude Oil* (BCO)

Secara umum komposisi *bio-crude oil* (BCO) sangat bervariasi bergantung pada bahan baku biomassa, kondisi proses, dan katalis yang digunakan. Jenis senyawa yang terdapat dalam BCO dapat diidentifikasi melalui analisis menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). GC-MS merupakan suatu metode gabungan dari kromatografi gas dan spektrometri massa yang umumnya digunakan untuk menganalisis komponen senyawa yang tidak diketahui dalam

suatu sampel volatil secara kualitatif dan kuantitatif. Kromatografi gas berfungsi untuk memisahkan komponen sampel dan spektrometri massa sebagai detektor, yang memberikan informasi tentang bobot molekul dan fragmen molekul sesuai dengan struktur komponen yang terdeteksi oleh MS.

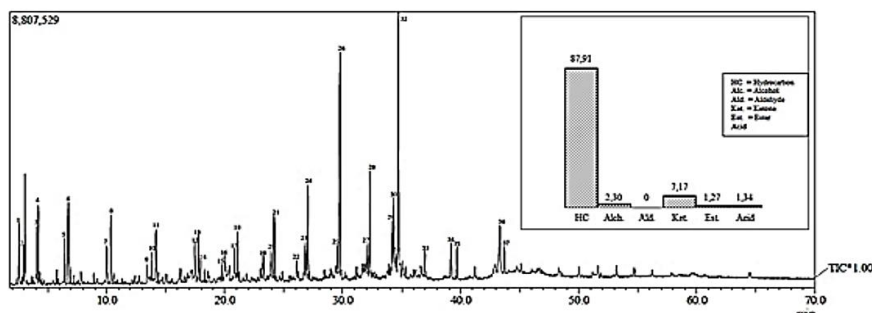
Prinsip kerja GC-MS yaitu ketika sampel yang berupa cairan diinjeksikan ke dalam injektor kemudian diuapkan melalui oven kolom. Sampel yang berbentuk uap kemudian dibawa oleh gas pembawa menuju kolom GC untuk proses pemisahan. Setelah pemisahan, masing-masing komponen (eluat) akan mengalir ke sumber ion dan dibombardir oleh elektron sehingga terjadi ionisasi. Fragmen-fragmen ion yang dihasilkan akan diarahkan ke penganalisis massa dan pada akhirnya terdeteksi oleh detektor. Detektor MS dapat mengidentifikasi senyawa menggunakan waktu retensi dari kromatogram dan menentukan jumlahnya menggunakan intensitas puncak. Data seperti waktu retensi, berat molekul, dan spektrum massa yang diperoleh dari GC-MS dapat digunakan untuk mengidentifikasi puncak yang tidak diketahui melalui pencarian perpustakaan spektral. Dengan perangkat lunak tambahan, GC-MS dapat menghitung massa yang akurat dan memperkirakan komposisi molekul tersebut (Jackie *et al.*, 2020). Komponen dan skema dari GC-MS dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



**Gambar 15.** Komponen dan skema dari GC-MS (Kolapkar, 2018).

Simanjuntak *et al.*, (2019) mempelajari pengaruh campuran ampas tebu dengan minyak biji karet untuk produksi BCO dengan menggunakan zeolit-Y sebagai katalis. Gambar 16 merupakan kromatogram BCO dari hasil pirolisis campuran

ampas tebu dan minyak biji karet dengan rasio 1:3, berdasarkan data yang ditampilkan pada kromatogram terdapat 49 senyawa yang terdeteksi dan terkandung dalam BCO. Sebanyak 87,91% hidrokarbon terkandung dalam BCO dengan komposisi 42,60% produk termasuk ke dalam golongan bensin (*gasoline*), 43,59% merupakan produk golongan minyak tanah (*kerosene*) dan sebesar 1,72% residu.



**Gambar 16.** Kromatogram BCO dari campuran ampas tebu dan minyak biji karet (Simanjuntak *et al.*, 2019).

Adapun berbagai penelitian yang telah dilakukan untuk menghasilkan BCO dengan menggunakan beragam bahan baku dan katalis ditampilkan dalam Tabel 4.

**Tabel 4.** Berbagai penelitian untuk menghasilkan BCO beserta komposisinya

No.	Bahan Baku	Katalis	Komposisi BCO	Referensi
1.	Minyak biji karet dan ampas tebu	Zeolit-Y	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrokarbon 87,9%</li> <li>• Alkohol 2,30%</li> <li>• Keton 7,71%</li> <li>• Ester 1,27%</li> <li>• Asam 1,34%</li> </ul>	Simanjuntak <i>et al.</i> , 2019
2.	Minyak kelapa sawit dan ampas tebu	Zeolit-Y	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrokarbon 76%</li> <li>• Ester 8%</li> <li>• Alkohol 13%</li> <li>• Keton 3%</li> </ul>	Supriyanto <i>et al.</i> , 2018
3.	Minyak biji karet dan ongkok	Zeolit-A	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrokarbon 79%</li> <li>• Ester 7%</li> <li>• Asam 3%</li> <li>• Keton 4%</li> <li>• Alkohol 9%</li> </ul>	Simanjuntak <i>et al.</i> , 2019

### III. METODE PENELITIAN

#### 3.1. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini telah dilakukan selama 4 bulan yaitu pada bulan Mei sampai Agustus 2022 dengan kegiatan meliputi preparasi sampel, sintesis, kalsinasi, modifikasi, serta uji aktivitas zeolit-Y dan zeolit H-Y sebagai katalis *upgrading* BCO yang bertempat di Laboratorium Polimer dan Laboratorium Anorganik/Fisik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung. Analisis XRD dilakukan di Institut Teknologi Sepuluh November (ITS) Surabaya, analisis XRF dilakukan di Universitas Negeri Padang, analisis SEM dan FTIR dilakukan di UPT LTSIT Universitas Lampung, dan analisis GC-MS dilakukan di Laboratorium Instrumen Terpadu Universitas Islam Indonesia (UII) Yogyakarta.

#### 3.2. Alat dan Bahan

##### 3.2.1. Alat-Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain yaitu wadah *lock and lock*, *hotplate stirrer*, *magnetic stirrer*, oven, panci teflon, termometer, pipet tetes, peralatan gelas, spatula, mortar dan alu, saringan mesh 300, perangkat pirolisis, *furnace*, botol polipropilen, autoklaf, neraca analitik, statif dan klem, corong pisah, SEM tipe Zeiss Evo MA 10, XRD PANalytical tipe XPert MPD *diffractometer*, XRF PANalytical Epsilon 3, FTIR Nicolet Avatar 360, dan GC-MS tipe QP2010S Shimadzu.

### 3.2.2. Bahan-Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain yaitu  $\text{HNO}_3$  (68% Brataco),  $\text{NaOH}$  (99% Merck),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (99% Merck), piridin (99% Merck), akuades, sekam padi, indikator universal, kertas saring, kertas TBA 0,8 mm, aluminium foil, dan minyak kelapa sawit.

### 3.3. Prosedur Penelitian

#### 3.3.1. Ekstraksi Silika Sekam Padi

Ekstraksi silika sekam padi mengadopsi metode yang telah dikembangkan oleh Simanjuntak *et al.* (2019). Langkah awal dalam ekstraksi silika yaitu dengan merendam sekam padi dalam air untuk menghilangkan pengotornya dan dipisahkan antara sekam padi yang mengapung dan tenggelam. Sekam padi yang mengapung dibuang, sedangkan sekam padi yang tenggelam dikumpulkan karena mengandung silika yang tinggi. Kemudian, sekam padi yang mengandung silika dicuci kembali secara berulang dengan air mengalir untuk menghilangkan pengotor yang diperkirakan masih menempel pada permukaan sekam padi. Sekam padi yang telah bersih selanjutnya dikeringkan di bawah sinar matahari.

Sekam padi yang telah bersih sebanyak 50 g diekstraksi dalam 500 mL larutan  $\text{NaOH}$  1,5% dalam teflon atau gelas beaker, lalu dipanaskan sampai mendidih selama 30 menit. Hasil ekstrak kemudian disaring untuk memisahkan ampas sekam padi dengan filtrat yang mengandung silika terlarut. Selanjutnya filtrat yang mengandung silika (sol silika) ditambahkan dengan larutan  $\text{HNO}_3$  10% secara perlahan hingga menjadi gel dan pH netral (7,0). Gel silika yang terbentuk didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang lalu disaring dan dicuci dengan akuades panas hingga bersih dan putih. Silika gel yang telah bersih dan bebas dari pengotor kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 24 jam, dihaluskan, dan diayak dengan saringan 300 mesh.



### 3.3.2. Sintesis Zeolit-Y dengan Metode Hidrotermal

Sintesis zeolit-Y dilakukan dengan mengadopsi metode yang dilakukan oleh Pangesti *et al.* (2021) menggunakan metode hidrotermal dengan komposisi  $4\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4,8\text{SiO}_2 : 120\text{H}_2\text{O}$  yang dibuat dari campuran larutan natrium silikat dan larutan natrium aluminat. Sintesis zeolit-Y diawali dengan menimbang NaOH pa sekitar 22,22 g, aluminium foil sebanyak 3,75 g, dan silika sekam padi sebanyak 20 g. Selanjutnya NaOH pa dilarutkan dengan 240 mL akuades dan dibagi menjadi dua bagian. Sebanyak 120 mL larutan NaOH ditambahkan silika sekam padi secara perlahan. Campuran dipanaskan dengan *hotplate stirrer* pada suhu  $70\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Setelah semua silika terlarut, larutan natrium silikat disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan dari pengotor yang masih terdapat dalam larutan. Aluminium foil yang telah dipotong kecil-kecil, ditambahkan ke dalam 120 mL larutan NaOH lainnya dengan cara disebarakan secara merata lalu diaduk selama 3 jam dengan *hotplate stirrer* tanpa panas, lalu disaring untuk mendapatkan larutan natrium aluminat. Kedua larutan tersebut, kemudian dicampurkan secara perlahan dan diaduk selama 3 jam dengan *stirrer* hingga membentuk gel homogen.

Tahap berikutnya gel dipindahkan ke dalam botol polipropilen dan dimasukkan ke dalam autoklaf lalu dilakukan penuaan (*aging*) selama 24 jam dalam keadaan tertutup untuk menumbuhkan inti kristal zeolit (Mohamed *et al.*, 2015). Setelah itu, sampel dikristalisasi pada suhu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 jam. Setelah proses kristalisasi selesai, sampel disaring secara perlahan dengan kertas saring untuk memisahkan zeolit yang terbentuk dengan sisa filtrat yang ada dalam autoklaf dan dicuci dengan akuades sampai mencapai pH 8. Sampel lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $80\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Pada tahap terakhir, sampel yang sudah kering dikalsinasi pada suhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 6 jam untuk mengaktifkan zeolit.

### 3.3.3. Modifikasi Zeolit-Y dengan Metode *Ion Exchange*

Modifikasi zeolit-Y menjadi zeolit H-Y melalui metode *ion exchange* yang dilakukan oleh Yang *et al.* (2017) digunakan zeolit-Y yang telah dikalsinasi

dilarutkan ke dalam larutan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  yang divariasikan konsentrasinya yakni 2; 2,5; 3; dan 3,5 M, dipanaskan dengan *hotplate stirrer* selama 6 jam pada suhu  $80^\circ\text{C}$  dengan rasio zeolit/larutan yaitu 1 g/10 mL untuk memperoleh zeolit  $\text{NH}_4^+\text{-Y}$ . Sampel zeolit  $\text{NH}_4^+\text{-Y}$  dicuci menggunakan akuades hingga pH netral, disaring, dan dikeringkan pada suhu  $80^\circ\text{C}$ . Zeolit  $\text{NH}_4^+\text{-Y}$  dikalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 6 jam untuk memperoleh zeolit H-Y.

### 3.3.4. Karakterisasi Zeolit-Y dan Zeolit H-Y

Karakterisasi zeolit akan dilakukan dengan menggunakan XRD untuk menganalisis struktur kristalografi sampel zeolit yang bersifat amorf atau kristalin. Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan sampel zeolit, XRF untuk mengetahui unsur yang terdapat pada sampel zeolit dan pengaruh protonasi zeolit-Y menjadi zeolit H-Y, dan analisis keasaman dilakukan untuk menentukan jumlah situs asam dalam katalis dengan metode gravimetri dan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi senyawa dari sampel zeolit dan jenis asam yang terkandung.

Langkah-langkah analisis keasaman katalis adalah sebagai berikut:

- Sampel ditimbang sebanyak 0,2 g dan dimasukkan ke dalam cawan krus.
- Cawan krus diletakkan ke dalam desikator bersama basa piridin sebanyak 5 mL yang ditempatkan dalam cawan terpisah.
- Desikator kemudian ditutup selama 24 jam untuk memberikan waktu katalis mengadsorpsi basa piridin.
- Setelah itu, katalis dikeluarkan dan dibiarkan ditempat terbuka selama 2 jam.
- Katalis ditimbang untuk mendapatkan berat akhir.
- Kemudian jumlah situs asam yang terdapat pada katalis ditentukan dengan menggunakan Persamaan (3):

$$\text{Keasaman} = \frac{(w_3 - w_2)}{(w_2 - w_1) \text{ BM}} \times 1000 \text{ mmol/g} \quad (3)$$

Keterangan:

$w_1$  = berat wadah kosong (g)

$w_2$  = berat wadah + sampel (g)

$w_3$  = berat wadah + sampel yang telah mengadsorpsi piridin (g)  
BM = berat molekul piridin (g/mol)

### 3.3.5. Uji Aktivitas Zeolit-Y dan Zeolit H-Y Sebagai Katalis

Uji aktivitas zeolit-Y dan zeolit H-Y sebagai katalis dalam pembuatan *biogasoline* dengan metode pirolisis. Langkah pertama yang dilakukan yaitu dengan memasukkan 250 mL minyak kelapa sawit, ke dalam reaktor pirolisis yang telah dirangkai pada alat pirolisis. Uap yang terbentuk dialirkan dari reaktor kemudian didinginkan di dalam kondensor hingga menghasilkan distilat berupa BCO. Proses pirolisis dilakukan selama 3 jam (Simanjuntak *et al.*, 2019). Hasil BCO sebanyak 100 mL dipirolisis lebih lanjut dengan rangkaian alat pirolisis dengan menambahkan 5% katalis untuk mendapatkan produk *biogasoline*.

### 3.3.6. Karakterisasi Produk Hasil Pirolisis

Karakterisasi *biogasoline* dilakukan menggunakan GC-MS tipe QP2010S Shimadzu untuk mengidentifikasi komponen-komponen penyusun sampel dengan kondisi alat terdapat pada Lampiran 5.

## V. SIMPULAN DAN SARAN

### 5.1. Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, diperoleh simpulan sebagai berikut:

- a. Zeolit-Y telah berhasil disintesis dari silika sekam padi dan aluminium foil dengan hasil karakterisasi XRD sesuai standar IZA yang didominasi oleh fasa *faujasite*, serta didukung oleh hasil karakterisasi SEM yang menunjukkan morfologi permukaan berbentuk kristal kubik-oktahedral.
- b. Protonasi zeolit-Y telah berhasil dilakukan dibuktikan dari hasil karakterisasi XRF yang menunjukkan konversi Na menjadi H terbesar diperoleh pada zeolit HY<sub>4</sub> sebesar 89,948%.
- c. Proses pertukaran ion untuk membentuk zeolit-Y terprotonasi tidak mempengaruhi perubahan fasa kristalin dan morfologi permukaan pada zeolit-Y.
- d. Zeolit-Y terprotonasi memiliki situs asam Brønsted-Lowry dengan nilai keasaman terbesar diperoleh pada zeolit HY<sub>4</sub> sebesar 3,5662 mmol/g.
- e. Proses *catalytic upgrading* BCO yang terbaik diperoleh menggunakan katalis zeolit HY<sub>2</sub> dengan komposisi *biogasoline* meningkat dari 23,23% menjadi 55,26%.

### 5.2. Saran

Adapun beberapa hal yang disarankan pada penelitian selanjutnya antara lain:

- a. Melakukan karakterisasi zeolit dengan BET untuk mendapatkan data mengenai ukuran pori sampel sehingga dapat dipelajari pengaruh ukuran pori zeolit terhadap aktivitas katalitiknya.

- b. Mengkaji pengaruh jumlah penambahan katalis terhadap komposisi *biogasoline* yang dihasilkan.
- c. Melakukan pengukuran suhu pirolisis secara berkala agar suhu terkontrol dengan tepat dan menghasilkan produk lebih optimal.
- d. Mempelajari penggunaan katalis yang disintesis untuk *catalytic upgrading* BCO yang dihasilkan dari biomassa lain seperti minyak jarak pagar, minyak biji karet, dan minyak jarak kaliki.

## DAFTAR PUSTAKA

- Alaswad, A., Dassisti, M., Prescott, T., and Olabi, A.G. 2015. Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **51**: 1446-1460.
- Alderton, D. 2021. X-Ray Diffraction. In *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. Academic Press. Oxford. 520-531.
- Ansari, K.B., Arora, J.S., Chew, J.W., Dauenhauer, P.J., and Mushrif, S.H. 2019. Fast pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin: effect of operating temperature on bio-oil yield and composition and insights into the intrinsic pyrolysis chemistry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **58**(35): 15838-15852.
- Ardebili, H., Zhang, J., and Pecht, M.G. 2018. Defect and failure analysis techniques for encapsulated microelectronics. In *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. William Andrew.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., and Olson, D. H. 2007. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier.
- Baglioni, P., Chiaramonti, D., Bonini, M., Soldaini, I., and Tondi, G. 2001. Bio-crude-oil/diesel oil emulsification: main achievements of the emulsification process and preliminary results of tests on diesel engine. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. 1525-1539.
- Baloch, H.A., Nizamuddin, S., Siddiqui, M.T.H., Riaz, S., Konstas, K., Mubarak, N.M., Srinivasan, M.P., and Griffin, G.J. 2021. Catalytic upgradation of bio-oil over metal supported activated carbon catalysts in sub-supercritical ethanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **9**(2): 105059.
- Batool, S.R., Sushkevich, V.L., and van Bokhoven, J.A. 2022. Correlating Lewis acid activity to extra-framework aluminum species in zeolite Y introduced by Ion-exchange. *Journal of Catalysis*. **408**: 24-35.
- Beld, B. van de, Holle, E., and Florijn, J. 2018. The use of a fast pyrolysis oil – Ethanol blend in diesel engines for chp applications. *Biomass and Bioenergy*. **110**: 114-122.
- Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., Markovska, I., and Hristov, Y. 2009. Synthetic Zeolites - Structure, Clasification, Current Trends In Zeolite

Synthesis Review. *International Science Conference*. **7**: 1-5.

- Bridgwater, A. 2013. Fast pyrolysis of biomass for the production of liquids. In *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*. Woodhead Publishing. 130-171.
- Brinker, C. J., and Scherer, G. W. 2013. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier Inc.
- Broumand, M., Khan, M. S., Yun, S., Hong, Z., and Thomson, M. J. 2021. The effect of thermo-catalytic reforming of a pyrolysis bio-oil on its performance in a micro-gas turbine burner. *Applications in Energy and Combustion Science*. **5**: 100017.
- Calabuig, E., and Marcilla, A. 2021. Effect of a mesoporous catalyst on the flash pyrolysis of tobacco. *Thermochimica Acta*. **705**: 179032.
- Chen, M., Zhang, S., Su, Y., Niu, X., Zhu, S., and Liu, X. 2022. Catalytic co-pyrolysis of food waste digestate and corn husk with CaO catalyst for upgrading bio-oil. *Renewable Energy*. **186**: 105-114.
- Chen, R., Hu, K., Tang, H., Wang, J., Zhu, F., and Zhou, H. 2019. A novel flame retardant derived from DOPO and piperazine and its application in epoxy resin: Flame retardance, thermal stability and pyrolysis behavior. *Polymer Degradation and Stability*. **166**: 334-343.
- Chen, T., Wu, C., Liu, R., Fei, W., and Liu, S. 2011. Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor. *Bioresource Technology*. **102**(10): 6178-6185.
- Dabbawala, A. A., Suresh kumar Reddy, K., Mittal, H., Al Wahedi, Y., Vaithilingam, B. V., Karanikolos, G. N., Singaravel, G., Morin, S., Berthod, M., and Alhassan, S. M. 2021. Water vapor adsorption on metal-exchanged hierarchical porous zeolite-Y. *Microporous and Mesoporous Materials*. **326**: 111380.
- Daulay, A., Andriyani, Marpongahtun, and Gea, S. 2021. Extraction silica from rice husk with naoh leaching agent with temperature variation burning rice husk. *Rasayan Journal of Chemistry*. **14**(3): 2125–2128.
- Demirbas, A. 2009. Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. **31**(13): 1186-1193.
- Deng, L., Xu, Q., and Wu, H. 2016. Synthesis of Zeolite-like Material by Hydrothermal and Fusion Methods Using Municipal Solid Waste Fly Ash. *Procedia Environmental Sciences*. **31**: 662-667.
- Derbe, T., Temesgen, S., and Bitew, M. 2021. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Advances in Materials Sciences and Engineering*. **2021**: 1-17.
- Dhyani, V., and Bhaskar, T. 2019. Pyrolysis of Biomass. In *Biofuels: Alternative*

*Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*. Academic Press. Oxford. 217-244.

- Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, A., and Coca, J. 2005. Evaluation of different zeolites in their parent and protonated forms for the catalytic combustion of hexane and benzene. *Microporous and Mesoporous Materials*. **83**(1–3): 292–300.
- Duan, D., Zhang, Y., Lei, H., Villota, E., and Ruan, R. 2019. Renewable jet-fuel range hydrocarbons production from co-pyrolysis of lignin and soapstock with the activated carbon catalyst. *Waste Management*. **88**: 1-9.
- Elnajjar, E., Syam, M. M., and Al-Omari, S. 2021. Experimental investigations of bio-syngas production using microwave pyrolysis of UAE'S palm date seed pits. *Fuel*. **303**: 121348.
- Evans, R. J., and Milne, T. A. 1987. Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. *Energy and Fuels*. **1**(2): 123-138.
- Febriyanti, T. D. 2022. Sintesis Zeolit Terprotonasi dari Silika Sekam Padi dan Aluminium Foil Sebagai Katalis Pirolisis Campuran Ubi Kayu dan Minyak Kelapa Sawit Untuk Menghasilkan Biogasoline. (Tesis). Universitas Lampung. Bandar Lampung.
- Gandhi, D., Bandyopadhyay, R., and Soni, B. 2021. Zeolite Y from kaolin clay of Kachchh, India: Synthesis, characterization and catalytic application. *Journal of the Indian Chemical Society*. **98**(12): 100246.
- Garg, R., Anand, N., and Kumar, D. 2016. Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. *Renewable Energy*. **96**: 167-171.
- Ghorbani, F., Sanati, A. M., and Maleki, M. 2015. Production of Silica Nanoparticles from Rice Husk as Agricultural Waste by Environmental Friendly Technique. *Environmental Studies of Persian Gulf*. **2**(1): 56-65.
- Gogoi, G., Saikia, P., Baruah, M. J., Lee, S., Park, Y.-B., Dutta, R., and Bania, K. K. 2021. Mixed valent copper oxide nanocatalyst on Zeolite-Y for mechanochemical oxidation, reduction and C–C bond formation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*. **326**: 111392.
- Govindasamy, G., Sharma, R., and Subramanian, S. 2020. Effect of composition of iron-cobalt oxide catalyst and process parameters on the hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. **15**(1): 186-198.
- Guerrero-Pérez, M. O., and Patience, G. S. 2020. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy-FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **98**(1): 25-33.
- Gürel, K., Magalhães, D., and Kazanç, F. 2022. The effect of torrefaction, slow,



and fast pyrolysis on the single particle combustion of agricultural biomass and lignite coal at high heating rates. *Fuel*. **308**: 122054.

Hamidi, R., Khoshbin, R., and Karimzadeh, R. 2021. A new approach for synthesis of well-crystallized Y zeolite from bentonite and rice husk ash used in Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y hybrid nanocatalyst for hydrocracking of heavy oil. *Advanced Powder Technology*. **32**(2): 524-534.

Hamidi, R., Tai, L., Paglia, L., Scarsella, M., Damizia, M., De Filippis, P., Musivand, S., and de Caprariis, B. 2022. Hydrotreating of oak wood bio-crude using heterogeneous hydrogen producer over Y zeolite catalyst synthesized from rice husk. *Energy Conversion and Management*. **255**: 115348.

Haq, G., and Schwela, D. 2008. *Foundation Course on Air Quality Management in Asia*. Stockholm Environment Institute (SEI). Stockholm.

He, D., Yuan, D., Song, Z., Xu, Y., and Liu, Z. 2019. Eco-friendly synthesis of high silica zeolite Y with choline as green and innocent structure-directing agent. *Chinese Journal of Catalysis*. **40**(1): 52-59.

Hornung, A. 2013. Biomass Pyrolysis. *Renewable Energy System*. 553-566.

Huang, M., Auroux, A., and Kaliaguine, S. 1995. Crystallinity dependence of acid site distribution in HA, HX and HY zeolites. *Microporous Materials*. **5**(1-2): 17-27.

Imran, A., Bramer, E. A., Seshan, K., and Brem, G. 2018. An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels. *Biofuel Research Journal*. **5**(4): 872-885.

Istadi, I., Buchori, L., Anggoro, D. D., Riyanto, T., Indriana, A., Khotimah, C., and Setiawan, F. A. P. 2019. Effects of ion exchange process on catalyst activity and plasma-assisted reactor toward cracking of palm oil into biofuels. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. **14**(2): 459-467.

IZA (International Zeolite Association). 2017. <http://www.iza-structure.org/databases/>. Diakses pada 5 Maret 2022.

Jackie, Lee, C., and Toyama, A. 2020. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*. Shimadzu Corporation. Japan.

Jin, Y., Li, L., Liu, Z., Zhu, S., and Wang, D. 2021. Synthesis and characterization of low-cost zeolite NaA from coal gangue by hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*. **32**(3): 791-801.

Julbe, A., and Drobek, M. 2016. Zeolite Membrane: Synthesis. In *Encyclopedia of Membranes*. European Membrane Institute. France. 2057-2060.

Kadarwati, S., Wahyuni, S., Trisunaryanti, W., and Triyono, T. 2010. Preparation, Characterization, And Catalytic Activity Test Of Ni-Mo/Natural Zeolite On

- Pyridine Hydrodenitrogenation. *Indonesian Journal of Chemistry*. **10**(3): 327-333.
- Kaduk, J., and Faber, J. 1995. Vibrational Spectra of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. *The Rigaku Journal*. **12**(2): 14-34.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T., Kumar, R., He, J., Zhou, X., Ren, J., and Lu, Q. 2021. Catalytic pyrolysis of biomass impregnated with elements from steelmaking slag leaching and simultaneous fabrication of phosphorus adsorbent. *Journal of Cleaner Production*. **328**: 129490.
- Keerthana, S., Agilan, S., Muthukumarasamy, N., Balasundaraprabhu, R., and Velauthapillai, D. 2016. Synthesis and characterization of zeolite NaA and NaY coating on mild steel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **79**(3): 510-519.
- Kerry, J. 2012. Aluminium foil packaging. In *Packaging Technology*. University College Cork. Ireland. 163-177.
- Khaleque, A., Alam, M. M., Hoque, M., Mondal, S., Haider, J. Bin, Xu, B., Johir, M. A. H., Karmakar, A. K., Zhou, J. L., Ahmed, M. B., and Moni, M. A. 2020. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental Advances*. **2**: 100019.
- Khan, S. R., Zeeshan, M., Ahmed, A., and Saeed, S. 2021. Comparison of synthetic and low-cost natural zeolite for bio-oil focused pyrolysis of raw and pretreated biomass. *Journal of Cleaner Production*. **313**: 127760.
- Klaimy, S., Lamonier, J.-F., Casetta, M., Heymans, S., and Duquesne, S. 2021. Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition. *Polymer Degradation and Stability*. **187**: 109540.
- Kolapkar, S. 2018. Pyrolysis of Fiber-Plastic Waste Blends. (*Tesis*). Michigan Technological University. East Lansing.
- Król, M. 2020. Natural vs. Synthetic zeolites. *Crystals*. **10**(7): 1-8.
- Krongkrachang, P., Thungngern, P., Asawaworarit, P., Hounkamhang, N., and Eiad-Ua, A. 2019. Synthesis of Zeolite Y from Kaolin via hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*. **17**: 1431-1436.
- Leng, L., Li, H., Yuan, X., Zhou, W., and Huang, H. 2018. Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: A review. *Energy*. **161**: 214-232.
- Li, C., Zhang, L., Gholizadeh, M., Westernhof, R., Cui, Z., Liu, B., Tang, Y., Jin, X., Xu, Z., and Hu, X. 2020. Impact of Acidic/Basic Sites of the Catalyst on Properties of the Coke Formed in Pyrolysis of Guaiacol: A Model Compound of the Phenolics in Bio-oil. *Energy and Fuels*. **34**(9): 11026-11040.
- Li, L., Rowbotham, J. S., Christopher Greenwell, H., and Dyer, P. W. 2013. An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for

Biomass Conversion. In *New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion*. Elsevier.

- Li, Z., Zhong, Z., Zhang, B., Wang, W., Zhao, H., and Ben, H. 2021. Parametric study of the catalytic fast pyrolysis of rice husk over hierarchical micro-mesoporous composite catalyst in a microwave-heated fluidized bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **157**: 105210.
- Lin, X., Zhang, D., Ren, X., Zhang, Q., Cai, H., Yi, W., and Lei, H. 2020. Catalytic co-pyrolysis of waste corn stover and high-density polyethylene for hydrocarbon production: The coupling effect of potassium and HZSM-5 zeolite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **150**: 104895.
- Lin, Y., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., and Huber, G. W. 2009. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry*. **113**(46): 20097-20107.
- Liu, M., Ren, Y., Wu, J., Wang, Y., Chen, J., Lei, X., and Zhu, X. 2020. Effect of cations on the structure, physico-chemical properties and photocatalytic behaviors of silver-doped zeolite Y. *Microporous and Mesoporous Materials*. **293**: 109800.
- Liu, S., Wu, G., Gao, Y., Li, B., Feng, Y., Zhou, J., Hu, X., Huang, Y., Zhang, S., and Zhang, H. 2021. Understanding the catalytic upgrading of bio-oil from pine pyrolysis over CO<sub>2</sub>-activated biochar. *Renewable Energy*. **174**: 538-546.
- Lo, B. T. W., Ye, L., and Tsang, S. C. E. 2018. The Contribution of Synchrotron X-Ray Powder Diffraction to Modern Zeolite Applications: A Mini-review and Prospects. *Chem*. **4**(8): 1778-1808.
- Lutz, W. 2014. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*. **2014**: 1-20.
- Manjare, S. B., and Chaudhari, R. A. 2020. Environment-friendly synthesis of palladium nanoparticles loaded on Zeolite Type-Y (Na-form) using Anacardium Occidentale shell extract (Cashew nut shell extract), characterization and application in C C coupling reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **8**(5): 104213.
- Martin, J. A., and Boateng, A. A. 2014. Combustion performance of pyrolysis oil/ethanol blends in a residential-scale oil-fired boiler. *Fuel*. **133**: 34-44.
- Miteva, A., and Stoyanova, V. 2020. Zeolites application in terrestrial and space industry – a review. *Aerospace Research in Bulgaria*. **32**: 209-223.
- Mo, W., Xiong, Z., Leong, H., Gong, X., Jiang, L., Xu, J., Su, S., Hu, S., Wang, Y., and Xiang, J. 2022. Processes simulation and environmental evaluation of biofuel production via Co-pyrolysis of tropical agricultural waste. *Energy*. **242**: 123016.

- Mohabeer, C., Reyes, L., Abdelouahed, L., Marcotte, S., Buvat, J. C., Tidahy, L., Abi-Aad, E., and Taouk, B. 2019. Production of liquid bio-fuel from catalytic de-oxygenation: Pyrolysis of beech wood and flax shives. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*. **47**(2): 153-166.
- Mohamed, R. M., Mkhallid, I. A., and Barakat, M. A. 2015. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. *Arabian Journal of Chemistry*. **8**(1): 48-53.
- Mohammed, A., and Abdullah, A. 2019. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *International Conference on Hydraulics and Pneumatics*. 1-9.
- Mohan, A., Dutta, S., Balusamy, S., and Madav, V. 2021. Liquid fuel from waste tires: novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive. *RSC Advances*. **11**(17): 9807–9826.
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., and Jensen, A. D. 2011. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. **407**(1-2): 1-19.
- Moshoeshoe, M., Silas Nadiye-Tabbiruka, M., and Obuseng, V. 2017. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*. **7**(5): 196-221.
- Muhammad, I., and Manos, G. 2021. Improving the conversion of biomass in catalytic pyrolysis via intensification of biomass-Catalyst contact by co-pressing. *Catalysts*. **11**(7): 805.
- Nduni, M. N., Osano, A. M., and Chaka, B. 2021. Synthesis and characterization of aluminium oxide nanoparticles from waste aluminium foil and potential application in aluminium-ion cell. *Cleaner Engineering and Technology*. **3**: 100108.
- Niebel, A., Balcazar, H., Reisch, T., Lappas, A., and Michailof, C. 2012. Feedstock selection, Characterization and Preparation. *BioBoost*. **24**: 282873.
- Nuagah, M. B., Boakye, P., Oduro-Kwarteng, S., and Sokama-Neuyam, Y. A. 2020. Valorization of faecal and sewage sludge via pyrolysis for application as crop organic fertilizer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **151**: 104903.
- Nualsing, D., Pannucharoenwong, N., Rattanadecho, P., Echaroj, S., Benjapiyaporn, C., and Benjapiyaporn, J. 2021. Textural characteristic of anodized aluminium foil for thermal energy storage application. *Energy Reports*. **7**: 720-729.
- Oladeji, J. T., Itabiyi, E. A., and Okekunle, P. O. 2015. A comprehensive review of biomass pyrolysis as a process of renewable energy generation. *Journal of Natural Sciences Research*. **5**(5): 99-105.
- Onay, O., and Kockar, O. M. 2003. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed.

- Renewable Energy*. **28**(15): 2417-2433.
- Özbay, G., Koçak, E., and Ahmad, M. S. 2021. Pyrolysis of water buffalo manure: Influence of temperature and alkali hydroxide additives on the quality of bio-oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotech.* **38**: 102230.
- Palčić, A., and Valtchev, V. 2020. Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*. **606**: 1-56.
- Palumbo, A. W., Bartel, C. J., Sorli, J. C., and Weimer, A. W. 2019. Characterization of products derived from the high temperature flash pyrolysis of microalgae and rice hulls. *Chemical Engineering Science*. **196**: 527-537.
- Pandiangan, K. D., Arief, S., Jamarun, N., and Simanjuntak, W. 2017. Synthesis of zeolite-X from rice husk silica and aluminum metal as a catalyst for transesterification of palm oil. *Journal of Materials and Environmental Science*. **8**(5): 1797-1802.
- Pangesti, G. G., Pandiangan, K. D., Simanjuntak, W., Sascori, S., and Rilyanti, M. 2021. Synthesis of zeolite-Y from rice husk silica and food grade aluminum foil using modified hydrothermal method. In *Journal of Physics: Conference Series*. **1751**(1): 1-8.
- Parmar, D., Niu, Z., Liang, Y., Dai, H., and Rimer, J. D. 2022. Manipulation of amorphous precursors to enhance zeolite nucleation. *Faraday Discussions*. **235**: 322–342.
- Patra, B. R., Nanda, S., Dalai, A. K., and Meda, V. 2021. Slow pyrolysis of agro-food wastes and physicochemical characterization of biofuel products. *Chemosphere*. **285**: 131431.
- Pattiya, A. 2018. Catalytic Pyrolysis. In *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. Elsevier.
- Peng, W., Zhang, H., Lü, F., Shao, L., and He, P. 2022. From food waste and its digestate to nitrogen self-doped char and methane-rich syngas: Evolution of pyrolysis products during autogenic pressure carbonization. *Journal of Hazardous Materials*. **424**: 127249.
- Platon, A., and Thomson, W. J. 2003. Quantitative Lewis/Brønsted Ratios Using DRIFTS. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **42**(24): 5988-5992.
- Qiao, Y., Wang, B., Zong, P., Tian, Y., Xu, F., Li, D., Li, F., and Tian, Y. 2019. Thermal behavior, kinetics and fast pyrolysis characteristics of palm oil: Analytical TG-FTIR and Py-GC/MS study. *Energy Conversion and Management*. **199**: 111964.
- Ramalingam, S., Ezhumalai, M., and Govindasamy, M. 2019. Syngas: Derived from biodiesel and its influence on CI engine. *Energy*. **189**: 116189.
- Ramesh, K., and Reddy, D. D. 2011. Zeolites and Their Potential Uses in

Agriculture. *Advances in Agronomy*. **113**: 219-241.

- Rego, F., Xiang, H., Yang, Y., Ordovás, J. L., Chong, K., Wang, J., and Bridgwater, A. 2022. Investigation of the role of feedstock properties and process conditions on the slow pyrolysis of biomass in a continuous auger reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **161**: 105378.
- Ren, X., Liu, S., Qu, R., Xiao, L., Hu, P., Song, H., Wu, W., Zheng, C., Wu, X., and Gao, X. 2020. Synthesis and characterization of single-phase submicron zeolite Y from coal fly ash and its potential application for acetone adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. **295**: 109940.
- Sánchez, J., Curt, M. D., Robert, N., and Fernández, J. 2019. Biomass Resources. In *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*. Elsevier. 25-111.
- Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A., and Karo-Karo, P. 2017. Effect of alumina addition on the phase transformation and crystallisation properties of refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica. *Journal of Asian Ceramic Societies*. **5**(2): 186-192.
- Shoppert, A. A., Loginova, I. V., Chaikin, L. I., and Rogozhnikov, D. A. 2017. Alkali Fusion-Leaching Method For Comprehensive Processing Of Fly Ash. *KnE Materials Science*. **2**(2): 89-96.
- Simanjuntak, A., Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., and Sembiring, Z. 2019. The Effect of Sugarcane Bagasse to Rubber Seed Oil Ratios on the Chemical Composition of Liquid Fuels Produced by Zeolite-y Catalyzed Pyrolysis. In *Journal of Physics: Conference Series*. **1338**(1): 012013.
- Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., Sembiring, Z., and Sihombing, I. P. 2021. Biogasoline production by zeolite-A catalyzed co-pyrolysis of torrefied cassava root and palm oil. In *Journal of Physics: Conference Series*. **1751**(1): 012088.
- Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., Sembiring, Z., and Simanjuntak, A. 2019. Liquid Fuel Production by Zeolite-A Catalyzed Pyrolysis of Mixed Cassava Solid Waste and Rubber Seed Oil. *Oriental Journal of Chemistry*. **35**(1): 71-76.
- Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., Sembiring, Z., and Simanjuntak, A., and Hadi, S. 2021. The effect of crystallization time on structure, microstructure, and catalytic activity of zeolite-A synthesized from rice husk silica and food-grade aluminum foil. *Biomass and Bioenergy*. **148**: 106050.
- Simanjuntak, W., Sembiring, S., Pandiangan, K. D., Syani, F., and Situmeang, R. T. M. 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): 2079-2085.
- Simon, A. H. 2018. Sputter Processing. In *Handbook of Thin Film Deposition: Fourth Edition*. Elsevier.

- Soongprasit, K., Sricharoenchaikul, V., and Atong, D. 2021. Selective aromatic production from fast pyrolysis of sugarcane bagasse lignin over ZSM-5 catalyst. *Energy Reports*. **7**: 830-843.
- Steven, S., Restiawaty, E., and Bindar, Y. 2021. Routes for energy and bio-silica production from rice husk: A comprehensive review and emerging prospect. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **149**: 111329.
- Suka, I. G., Simanjuntak, W., Sembiring, S., and Trisnawati, E. 2008. Karakteristik Silika Sekam Padi Dari Provinsi Lampung Yang Diperoleh Dengan Metode Ekstraksi. *MIPA dan Pembelajarannya*. **37**(1): 47-52.
- Supriyanto, R., Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., Situmeang, R. T. M., and Ahmadhani, M. Y. 2018. Chemical composition of liquid fuel produced by co-pyrolysis of sugarcane bagasse and sludge palm oil using zeolite-Y as catalyst. *Oriental Journal of Chemistry*. **34**(3): 1533-1540.
- Tan, S., Zhang, Z., Sun, J., and Wang, Q. 2013. Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. **34**(4): 641-650.
- Tanabe, K. 1981. *Solid Acid and Base Catalyst in Catalysis Science and Technology*. Springer-Link.
- Tran, Q. K., Le, M. L., Ly, H. V., Woo, H. C., Kim, J., and Kim, S.-S. 2021. Fast pyrolysis of pitch pine biomass in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **98**: 168-179.
- Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., and Ashrafur, S. M. 2018. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*. **11**(11): 1-23.
- Vaid, S., Sharma, S., Dutt, H. C., Mahajan, R., and Bajaj, B. K. 2021. One pot consolidated bioprocess for conversion of Saccharum spontaneum biomass to ethanol-biofuel. *Energy Conversion and Management*. **250**: 114880.
- Valle, B., Palos, R., Bilbao, J., and Gayubo, A. G. 2022. Role of zeolite properties in bio-oil deoxygenation and hydrocarbons production by catalytic cracking. *Fuel Processing Technology*. **227**: 107130.
- Varma, A. K., and Mondal, P. 2017. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*. **95**: 704-717.
- Verma, M., and Kaur, G. 2021. A mini review on zeolite. *Materials Today: Proceedings*. Elsevier.
- Vidinha, P., Augusto, V., Nunes, J., Lima, J. C., Cabral, J. M. S., and Barreiros, S. 2008. Probing the microenvironment of sol-gel entrapped cutinase: The role of added zeolite NaY. *Journal of Biotechnology*. **135**(2): 181-189.
- Warner, T. E., Galsgaard Klokke, M., and Nielsen, U. G. 2017. Synthesis and

Characterization of Zeolite Na–Y and Its Conversion to the Solid Acid Zeolite H–Y. *Journal of Chemical Education*. **94**(6): 781-785.

- Watanabe, Y., Yamada, H., Tanaka, J., Komatsu, Y., and Moriyoshi, Y. 2005. Ammonium Ion Exchange of Synthetic Zeolites: The Effect of Their Open-Window Sizes, Pore Structures, and Cation Exchange Capacities. *Separation Science and Technology*. **39**(9): 2091-2104.
- Widayatno, W. B., Guan, G., Rizkiana, J., Yang, J., Hao, X., Tsutsumi, A., and Abudula, A. 2016. Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified  $\beta$ -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*. **186**: 166-172.
- Worathanakul, P., Trisuwan, D., Phatrak, A., and Kongkachuichay, P. 2011. Effect of sol–gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **377**(1-3): 187-194.
- Xin, X., Dell, K., Udugama, I. A., Young, B. R., and Baroutian, S. 2021. Transforming biomass pyrolysis technologies to produce liquid smoke food flavouring. *Journal of Cleaner Production*. **294**: 125368.
- Xu, C., Wang, H., Li, X., Zhou, W., Wang, C., and Wang, S. 2019. Explosion characteristics of a pyrolysis biofuel derived from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. **369**: 324-333.
- Yang, J., He, Q., and Yang, L. 2019. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. *Applied Energy*. **250**: 926-945.
- Yang, L., Liu, Z., Liu, Z., Peng, W., Liu, Y., and Liu, C. 2017. Correlation between H-ZSM-5 crystal size and catalytic performance in the methanol-to-aromatics reaction. *Chinese Journal of Catalysis*. **38**(4): 683-690.
- Yang, S., and Navrotsky, A. 2000. Energetics of formation and hydration of ion-exchanged zeolite Y. *Microporous and Mesoporous Materials*. **37**(1-2): 175-186.
- Yang, Y., Hao, J., and Lv, G. 2019. Comparative study of catalytic hydrodeoxygenation performance over SBA-15 and TiO<sub>2</sub> supported 20 wt% Ni for bio-oil upgrading. *Fuel*. **253**: 630-636.
- Zadeh, Z. E., Abdulkhani, A., Aboelazayem, O., and Saha, B. 2020. Recent Insights into Lignocellulosic Biomass. *Processes*. **8**(7): 799.
- Zaman, C. Z., Pal, K., Yehye, W. A., Sagadevan, S., Shah, S. T., Adebisi, G. A., Marliana, E., Rafique, R. F., and Johan, R. Bin. 2017. Pyrolysis: A sustainable way to generate energy from waste. In *Pyrolysis edited by Samer, M.* InTech.
- Zhang, S., Zhang, H., Liu, X., Zhu, S., Hu, L., and Zhang, Q. 2018. Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified



ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel Processing Technology*. **175**: 17-25.

Zheng, Y., Wang, J., Li, D., Liu, C., Lu, Y., Lin, X., and Zheng, Z. 2021. Highly efficient catalytic pyrolysis of biomass vapors upgraded into jet fuel range hydrocarbon-rich bio-oil over a bimetallic Pt–Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. **46**(55): 27922–27940.