

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *State of the Art Penelitian*

Biofuel dari tandan kosong kelapa sawit merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan. Proses pembuatan biofuel dengan bahan baku tandan kosong telah dilakukan beberapa penelitian sebelumnya. Pada umumnya dibutuhkan proses yang tepat untuk menghasilkan biofuel ini. Pirolisis merupakan salah satu proses pembentukan bio-oil dimana pirolisis merupakan pengeringan dengan cara pembakaran tidak sempurna bahan-bahan yang mengandung karbon pada suhu tinggi [9]. Beberapa penelitian mengenai proses pirolisis dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Penelitian Pirolisis Terdahulu

Peneliti	Jenis Biomassa Variasi	Hasil
Sukiran, dkk. 2014	Pirolisis TKKS terhadap pengaruh Suhu (300, 400, 500 dan 600)	Hasil pirolisis pada variasi suhu menghasilkan bio-char tertinggi pada suhu 300 °C 40-44%, bio-oil suhu 500 °C 35-40%, dan gas pada suhu 600 °C 45-47%
Sembiring, dkk. 2015	Pirolisis TKKS terhadap pengaruh suhu terhadap yield (Suhu 400,500 dan 600)	Hasil pirolisis pada variasi suhu menghasilkan produk bio-oil tertinggi pada suhu 400°C sebanyak 40-50% dan pada suhu 600°C menghasilkan 50-60% gas
Park <i>et al.</i> 2014	<i>Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields</i> (Reaktor skala lab suhu 300-700)	Nilai kalor arang menurun seiring peningkatan suhu. Konsentrasi H ₂ dan CH ₄ meningkat seiring peningkatan suhu, namun menurunkan konsentrasi CO dan CO ₂
Ginting. 2014	Karakterisasi gas-gas hasil pyrolisis tandan kosong kelapa sawit (Reaktor Skala lab 200-450)	Peningkatan suhu meningkatkan konsentrasi gas H ₂ dan CH ₄ namun menurunkan konsentrasi gas CO.
Jeong-Woo Park, Juheon Heo, Hoang Vu Ly, Jinsoo Kim, Hankwon Lim, Seung-Soo Kim. 2019	<i>Fast Pyrolysis of Acid-Washed Oil Palm Empty Fruit Bunch for Bio-Oil Production in A Bubbling Fluidized-Bed Reactor</i>	Dengan adanya pretreating pencucian tandan kosong kelapa sawit dengan asam nitrat total peningkatan hasil persen yield bio-oil adalah dari 52,2 wt% menjadi 63,9 wt% dan pengurangan hasil char dari 39,9 wt% menjadi 41,9 wt% dibandingkan dengan EFB asli
Fauzan dan Muhammad Ikhwanus. 2018	Pemurnian Asap Cair Tempurung Kelapa Melalui Distilasi Dan Filtrasi Menggunakan Zeolit Dan Arang Aktif	Kualitas asap cair yang dihasilkan berwarna bening dan aroma asap yang jauh berkurang.

2.2 Biomassa

Biomassa bersumber dari limbah kayu, pertanian, perkebunan, hutan, dan komponen organik dari industri dan rumah tangga. Energi biomassa dapat menjadi sumber energi alternatif pengganti bahan bakar fosil (minyak bumi) karena beberapa sifatnya yang menguntungkan. Sumber energi ini dapat dimanfaatkan secara lestari karena sifatnya yang dapat diperbaharui (*renewable resources*) [15]. Keuntungan dalam penggunaan biomassa sebagai energi adalah meningkatkan efisiensi energi, karena dari jumlah limbah yang ada dan akan terbuang dan dapat berdampak negatif jika tidak dimanfaatkan. Selain itu, penggunaan biomassa dapat menghemat biaya karena seperti yang kita ketahui membuang sampah selain dampak negatifnya juga membutuhkan biaya yang relatif besar karena memerlukan tempat yang lebih besar [16].

Biomassa bersumber dari material organik, tumbuhan, dan hewan meliputi organisme air dan darat, limbah hewan, limbah pertanian dan residu hutan. Unit pembangunan biomassa selama fotosintesis tanaman mengkombinasikan CO₂ dari udara dan air dari dalam tanah menjadi karbohidrat. Energi matahari untuk fotosintesis disimpan dalam bentuk ikatan kimia pada komponen struktural biomassa. Maka energi matahari merupakan bentuk dari energi biomassa. Komponen biomassa bergantung pada rata-rata yang terdiri atas 75% karbohidrat yang merupakan selulosa dan hemiselulosa, 25% lignin [11]. Ada beberapa kelompok tentang potensi biomassa, kelompok pertama menjelaskan tentang potensi biomassa yang bersumber dari residu primer hasil pertanian, diantaranya: jerami padi sawah, jerami padi ladang, batang jagung dan batang ubi kayu. Kelompok kedua merupakan potensi biomassa yang bersumber dari sekunder pertanian, yang terdiri dari: sekam padi sawah, sekam padi ladang, dan tongkol jagung. Sedangkan kelompok ketiga adalah potensi biomassa yang bersumber dari perkebunan kelapa sawit, yang terdiri dari: tandan kosong kelapa sawit, serat, cangkang dan limbah cair (POME) [17]. Karakteristik dari tiga komponen pokok biomassa itu adalah hemiselulosa terdekomposisi antara temperatur 220–320°C, selulosa terdekomposisi setelah hemiselulosa yaitu antara 250–360°C dan untuk lignin terdekomposisi antara temperatur 400–500°C karena mempunyai sifat yang berbeda dengan dua komponen di atas sehingga terdekomposisi secara merata antara temperatur hemiselulosa dan selulosa [18].

2.3 Tandan Kosong Kelapa Sawit

Tandan Kosong Kelapa Sawit adalah limbah pabrik kelapa sawit yang jumlahnya sangat melimpah. Setiap pengolahan 1 ton TBS (Tandan Buah Segar) akan dihasilkan TKKS sebanyak 22 – 23% TKKS atau sebanyak 220 – 230 kg TKKS. Apabila dalam sebuah pabrik dengan kapasitas pengolahan 100 ton/jam dengan waktu operasi selama jam, maka akan dihasilkan sebanyak 23 ton TKKS [19].

Tandan kosong kelapa sawit merupakan sumber bahan organik yang kaya unsur hara N, P, K, dan Mg. Dalam setiap ton tandan kosong kelapa sawit mengandung hara N 1,5%, P 0,5%, K 7,3%, dan Mg 0,9% yang dapat digunakan sebagai substitusi pupuk pada tanaman kelapa sawit [20].

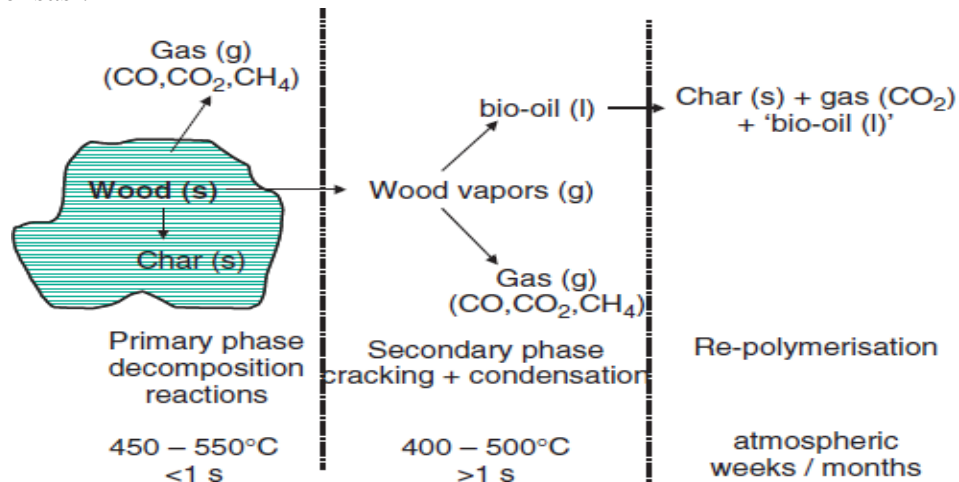
Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) adalah potensi biomasa lignoselulosa yang sangat melimpah dari limbah pabrik kelapa sawit (PKS). Volumennya sangat-sangat besar dan belum dimanfaatkan. Tiga komponen utama TKKS adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Setiap komponen punya potensinya sendiri-sendiri. Biomassa lignoselulosa ini merupakan potensi yang luar biasa. TKKS tidak hanya berpotensi untuk dijadikan kompos atau pupuk organik saja, banyak yang bisa dihasilkan dari TKKS misalnya saja selulosa. Selulosa adalah polimer dari glukosa. Rantainya lurus. Selulosa dan glukosa adalah bahan yang bisa dijadikan bahan baku untuk berbagai macam produk. Pemanfaatan dari selulosa yang paling umum adalah pulp atau bubur kertas. Pulp masih mengandung sedikit lignin dan sedikit hemiselulosa. Pulp bisa dimurnikan lebih lanjut menjadi selulosa murni.

Tandan Kosong Kelapa Sawit yang mengandung 41-46.5% selulosa dan 25.3-33.8% hemiselulosa dan 27.6-32.5% lignin. Tingginya kadar selulosa pada polisakarida itu dapat dihidrolisis menjadi gula sederhana. Sebagaimana halnya gula yang lain, glukosa dari selulosa juga berasa manis jika sudah jadi gula banyak yang bisa dibuat, antara lain: ethanol, asam sitrat, asam laktat, atau asam-asam organik lainnya. Etanol bisa jadi bahan bakar atau pelarut. Asam laktat juga bisa jadi bahan baku bioplastik [21].

2.4 *Thermal cracking*

Thermal cracking Process (Proses Perengkahan Termal) adalah proses pemisahan ikatan kimia yang terdapat pada biomassa menggunakan energi panas dengan sedikit atau tanpa oksigen. Pada proses *thermal cracking*, rantai hidrokarbon biomassa yang panjang

dan rumit dipecah menjadi rantai yang lebih pendek dan sederhana sehingga menghasilkan produk berupa arang aktif (*char*), minyak pirolisis (*tar*) dan gas yang tidak terkondensasi.



Sumber : [22]

Gambar 2. Representasi jalur reaksi *thermal cracking* dengan biomassa kayu

Proses *thermal cracking* zat organik sangat rumit dan terdiri dari reaksi bersama dan terus menerus saat zat organik dipanaskan dalam lingkungan *non reaktive*. Pada proses ini dekomposisi termal mulai pada temperatur 350°C – 550°C dan naik hingga 700 – 800°C tanpa adanya oksigen. Rantai panjang senyawa karbon, hidrogen, dan oksigen pada biomassa pecah menjadi molekul yang lebih kecil dalam bentuk gas, uap yang mampu terkondensasi (*tar* dan minyak), dan padatan arang dibawah *kondisi thermal cracking*. Laju dan banyaknya komponen tersebut tergantung oleh parameter proses antara lain temperatur reaktor, laju pemanasan, konfigurasi reaktor, dan bahan umpan.

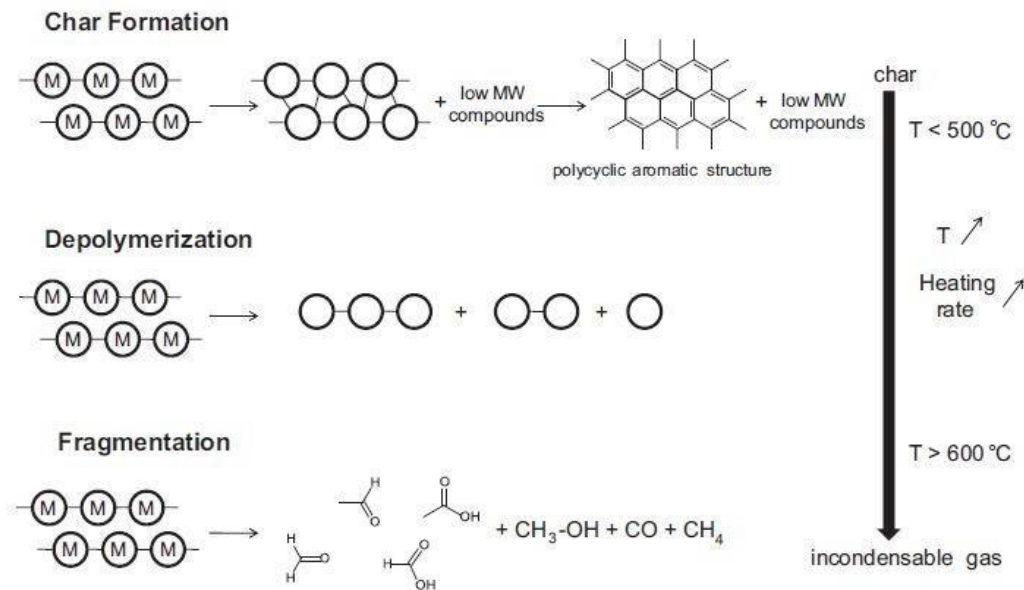
2.4.1 Mekanisme *Thermal cracking*

Selama biomassa dipanaskan, ikatan kimia yang berabeda pada polimer terputus yang menghasilkan zat - zat volatil dan terjadi reaksi rekombinasi dalam kandungan residu. Reaksi ini disebut reaksi primer. Setelah susunan tersebut, beberapa senyawa volatil tidak stabil dan dapat mengalami perubahan tambahan yang disebut reaksi sekunder.

2.4.1.1 Mekanisme Primer

Komponen utama penyusun biomassa adalah biopolimer, perubahan primer menghasilkan sifat umum dan dapat dijelaskan dengan 3 jalur reaksi, berdasarkan sifat

dari masing-masing senyawa kimia yang terputus. tiga jalur reaksi tersebut antara lain pembentukan char, depolimerisasi dan fragmentasi ditunjukkan pada Gambar 3.



Sumber : [23]

Gambar 3. Jalur reaksi pirolisis primer (M; monomer; MW: molecular weight)

a. Pembentukan Char

Pembentukan char terdiri dalam perubahan biomassa menjadi padatan sisa yang disebut char yang menghasilkan struktur polisiklik aromatik. Jalur reaksi ini secara umum dihasilkan oleh reaksi pembentukan kembali inter dan intramolekular yang menghasilkan derajat retikulasi yang lebih tinggi dan pada stabilitas termal yang tinggi dari residu. Langkah utama pada jalur ini adalah pembentukan gugus benzena dan kombinasi dari gugus struktur polisiklik. Semua reaksi rekombinasi secara umum disertai oleh pelepasan air atau gas yang tidak terkondensasi.

b. Depolimerisasi

Depolimerisasi terdiri dalam pemecahan ikatan antara monomer dari polymer. Setelah masing masing pecah, terjadilah 2 rantai stabil yang baru. Depolimerisasi menyebabkan penurunan derajat polimerisasi rantai hingga diproduksinya zat volatil.

c. Fragmentasi

Fragmentasi terdiri dalam sambungan dari banyak ikatan kovalen pada polymer. Bahkan didalam unit monomer. Dan menghasilkan bentuk gas tidak terkondensasi dan beragam senyawa organik rantai pendek yang terkondensasi pada temperatur lingkungan.

2.4.1.2 Mekanisme Sekunder

Saat pelepasan senyawa volatil yang tidak stabil; pada kondisi temperatur reaktor, mereka dapat mengalami reaksi sekunder seperti *cracking* atau rekombinasi. Di dalam reaksi pemutusan terjadi pemecahan ikatan kimia pada senyawa volatil, yang menghasilkan molekul ringan. Pada hasil pemutusan ikatan kimia yang sama dalam bentuk polimer, senyawa volatil memiliki kesamaan pada produk yang dihasilkan dari fragmentasi dan reaksi pemutusan dan terkadang sulit untuk menentukan siapa yang menjadi penghasil utama daribentuk senyawa ringan. Proses rekombinasi ada kombinasi dari senyawa volatil yang akan menghasilkan senyawa dengan molekul yang lebih berat, yang terkadang sudah tidak berwujud gas lagi pada kondisi reaktor. Saat rekombinasi terjadi di dalam pori pori polimer, reaksi tersebut dapat menyebabkan pembentukan dari char sekunder. Pada rekombinasi, reaksi ini dapat menyebabkan pembentukan deposit pada permukaan katalitik. Dapat dikatakan bahwa distribusi pembentukan char dan senyawa volatil terjadi dipengaruhi oleh laju pemanasan polimer. Dengan laju pemanasan rendah (100°C), ikatan kimia terlemah mengalami pemisahan, sedangkan yang lainnya masih stabil. Jadi struktur polimer hanya sedikit terpengaruh. Beberapa penelitian telah mengatakan bahwa pembentukan senyawa volatil meningkat seiring dengan penurunan ukuran partikel.

Distribusi senyawa volatil sangat dipengaruhi oleh temperatur pada reaktor. Reaksi depolimerisasi terjadi di antara temperatur 250 dan 500. Reaksi fragmentasi yang terjadi pada temperatur ini hanya terfokus pada sedikit ikatan kimia. Pembentukan optimum liquid diperoleh pada proses dimana temperatur reaktor secara umum antara 450°C dan 550°C. dengan menaikkan temperatur reaktor di atas 550°C semakin banyak reaksi fragmentasi yang terjadi, yang menghasilkan pembentukan dari senyawa dengan berat molekul yang rendah, beberapa di antaranya tidak terkondensasi. Mengenai reaksi sekunder, aktifitas tertentu berpengaruh pada *cracking* senyawa volatil di atas 600°C. dengan kemunculan PAH, sifat reaksi rekombinasi, secara umum diamati pada temperatur lebih tinggi $\geq 800^\circ\text{C}$. reaksi sekunder kemungkinan juga terjadi dimana waktu tahanan senyawa volatil diperpanjang.

Pada umumnya proses *thermal cracking* berlangsung pada suhu diatas 300°C dalam waktu 4-7 jam [24]. Namun, keadaan ini sangat bergantung pada bahan baku dan

cara pembuatannya. Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi proses *thermal cracking* adalah [21]

1. Temperatur

Temperatur memiliki pengaruh yang besar dalam proses *thermal cracking*. Semakin tinggi temperatur maka semakin banyak gas yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan bahan baku padatan akan menguap dan berubah menjadi gas sehingga berat dari padatan bahan baku akan berkurang. Namun, semakin tinggi temperatur akan membuat produk yang dihasilkan semakin berkurang. Hal ini dikarenakan temperatur yang tinggi dapat merubah hidrokarbon rantai panjang dan sedang menjadi hidrokarbon rantai pendek. Jika rantai hidrokarbon sangat pendek maka diperoleh hasil gas yang tidak dapat dikondensasi. Temperatur pirolisis berlangsung pada suhu di atas 300°C.

2. Waktu reaksi

Waktu memiliki pengaruh pada proses *thermal cracking*. Dalam kondisi vakum, waktu reaksi yang lama akan menyebabkan produk *thermal cracking* menjadi gas karena semakin lama waktunya maka akan membuat hidrokarbon rantai panjang menjadi hidrokarbon rantai pendek. Produk padatan juga akan semakin berkurang karena menguap jika waktu reaksinya semakin lama.

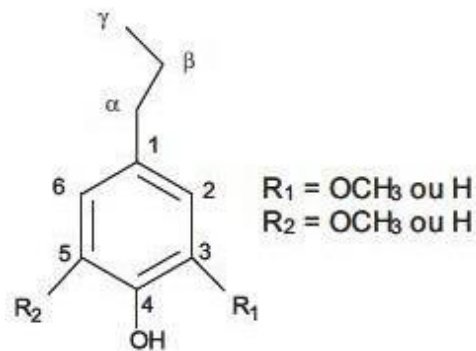
Proses *thermal cracking* biomasa secara ringkas dimulai dengan memotongnya sesuai dengan ukuran yang diinginkan kemudian direndam dan dikeringkan. Penggunaan sistem *cyclone* dan kondenser dapat digunakan untuk mendapatkan hasil yang diinginkan. *Cyclone* digunakan untuk proses pengumpulan produk berupa arang dan kondenser digunakan pada proses kondensasi uap untuk menghasilkan produk cair. Pendinginan yang cepat juga akan mempengaruhi kuantitas produk cair yang diperoleh.

Kondisi operasi proses *thermal cracking*, pada temperatur di bawah 300°C, maka reaksi yang dominan adalah dehidrasi. Disini akan banyak dihasilkan gas CO₂, air, dan CO. Produk utama yang dihasilkan adalah arang. Pada temperatur diatas 400°C, terjadi depolimerisasi yang menghasilkan *levoglucosan*. Pemanasan yang tinggi mengakibatkan reaksi dehidrasi sangat kecil terjadi sehingga hasil utamanya adalah berupa cair.

Mekanisme reaksi pada proses *thermal cracking* ini berbeda pada setiap komponennya untuk menghasilkan produk yang beragam. Mekanisme perubahan reaksi untuk selulosa, hemiselulosa, dan lignin.

2.5 Perubahan Lignin

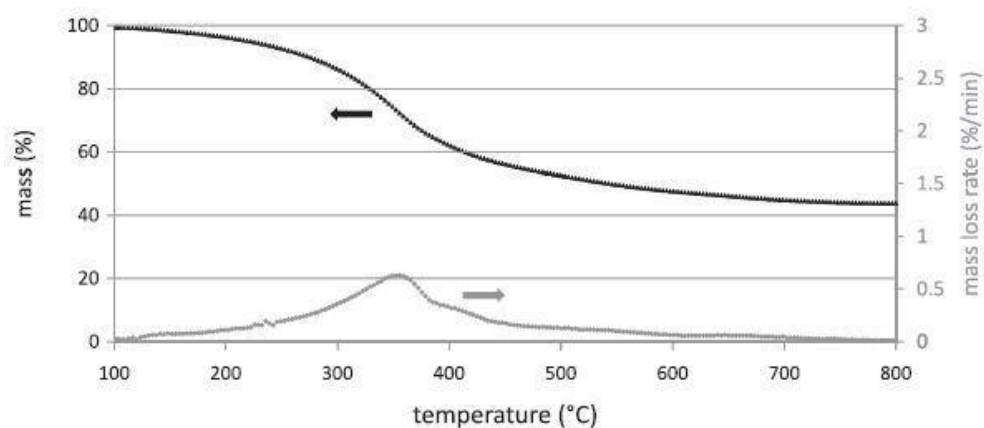
Lignin adalah polimer amorf yang terdiri dari 3 *phenylppane* : p hydroxyphenyl(H), guaicyl(G) and syringyl(S). bagian bagian dari monomer sangat beragam dan tergantung oleh lignuselolosa. Salah satu penyusun lignin dapat dilihat pada unit-unit ini mengandung gugus hidroksil dalam posisi dari rantai alkil, berbeda dalam derajat metoksilasi gugus aromatik seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4. Unit dihubungkan oleh eter dan karbon yang berbeda terhadap ikatan karbon. Yang paling umum adalah β -O-4, 4-O-5, α -O-4, β - β , β -5, β -1,5-5 [25]. Selain fungsi eter yang dibuat selama biosintesis lignin, rantai alkil juga mengandung kelompok beroksigen lainnya seperti fungsi alkohol, karbonil dan karboksilat [23]



Sumber : [23]

Gambar 4. Senyawa Penyusun Lignin

Fungsi kimia yang beragam memiliki stabilitas termal yang berbeda, langkah perubahan utama pada lignin terjadi pada temperatur tinggi dengan jarak 200°C hingga 450°C. dengan laju dekomposisi tertinggi pada temperatur 360°C dan 400°C yang dapat dilihat pada Gambar 5.

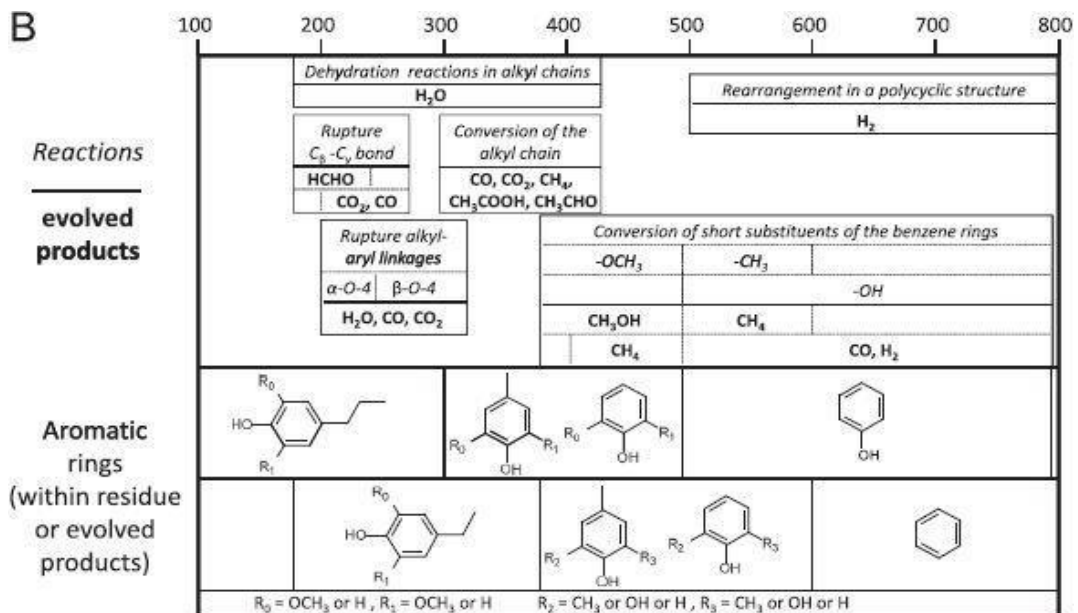


Sumber : [23]

Gambar 5. Analisis *thermogravimetric* reaksi pada lignin (kondisi 2°C /min)

Reaksi yang terjadi berperan dalam pelepasan senyawa volatil yang kebanyakan disebabkan oleh ketidakstabilan dari rantai *prophyl*, beberapa sambungan antar monomer, dan substituen pada gugus aromatik. Setelah langkah tersebut, senyawa volatil dilepas, dan terjadi proses pembentukan char yang diakibatkan oleh kerangka char yang tersus kembali dalam struktur aromatik polisiklik. Senyawa volatil yang dilepaskan oleh reaksi penyusunan kembali sebagian besar gas ringan yang tidak terkondensasi.

Pada kondisi atmosfer, gugus benzena sangat stabil dan konsentrasi dalam residu cenderung meningkat melalui reaksi. Oleh sebab itu gugus aromatik yang akan terbentuk sudah ada pada lignin. Perubahan pertama pada lignin dan senyawa volatil ringan yang dilepaskan tiap proses diilustrasikan pada Gambar 6.



Sumber : [23]

Gambar 6. Reaksi utama perubahan dan evolusi dari struktur kimia gugus aromatik (dalam residu dan produk yang telah berubah) seiring bertambahnya temperatur

2.5.1 Perubahan Rantai Alkil dan Pemecahan Beberapa Sambungan antar Unit

Pada temperatur 180°C rantai propil mulai berubah, kelompok hidroksil mengalami proses dehidrasi. Selama hidroksil terletak pada carbon C_γ. Fragmentasi antara atom C_β dan C_γ yang menimbulkan pelepasan formaldehid juga terjadi. Saat Carbon C_γ tersisipi pada fungsi carbonil dan carboksil, reaksi yang sama mungkin terjadi, pada temperatur sedikit lebih tinggi akan menyebabkan pembentukan CO dan CO₂. Dengan

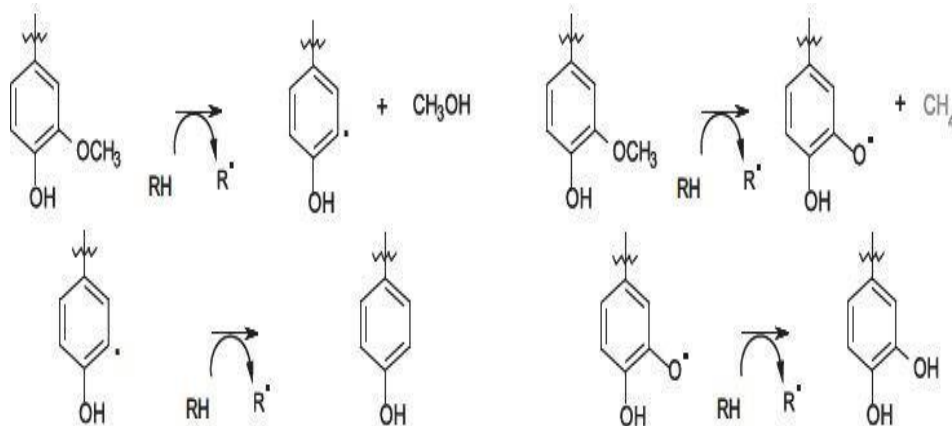
sambungan kimia pada monomer, semakin eter sambungan meliputi rantai alkil seharusnya kurang stabil.

Sambungan α -O-4 bereaksi pada temperatur 200°C. sambungan yang paling umum padalignin α -O-4 dapat bereaksi saat temperatur mencapai 245°C. Reorganisasi kelompok kimia dengan pemecahan ikatan eter, dapat menyebabkan pembentukan senyawa oksigenasi seperti CO, CO₂, dan H₂O.

Pada temperatur lebih tinggi (T.300°C), kebanyakan ikatan C-C di antara rantai alkil menjadi tidak stabil dan bereaksi. Senyawa rantai pendek telah dilepaskan selama proses sebelumnya. Senyawa lain mengandung 1-3 atom karbon seperti CH₄, asetildehid asam asetik dapat terbentuk. Reaksi tersebut akan menyebabkan banyak pemecahan pada cabang anat gugus aromatik, hal tersebut berperan dalam peningkatan laju dekomposisi lignin (360-400°C) dan laju produksi fenol yang maksimum.

2.5.2 Perubahan dari Substituen Pendek Gugus Aromatik dan Proses Pembentukan Char

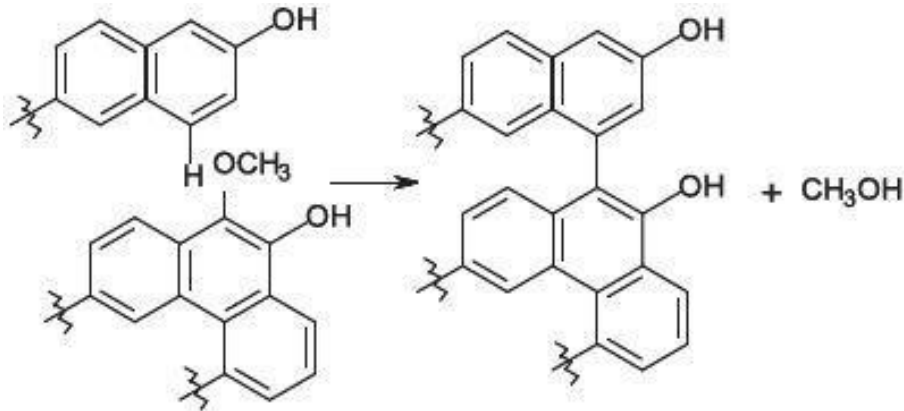
Kelompok metoksi dalam posisi orto dari kelompok hidroksil menjadi reaktif saat temperatur mencapai 380°C. Perbedaan jenis dari reaksi fragmentasi menghasilkan substituen kelompok metoksi dengan kelompok -OH, CH₃ or -H. Pada temperatur 400°C fragmentasi kelomok metoksi menyebabkan pembentukan utama metanol, dan pada temperatur 430°C kelompok metoksi juga memproduksi CH₄. Dua reaksi fragmentasi tersebut, yang harusnya terjadi setelah pemecahan homolitik menjelaskan pembentukan masing masing substituen -H atau -OH baru seperti pada Gambar 7.



Sumber : [23]

Gambar 7. Fragmentasi pada metoksi (A) menghasilkan metanol (B) menghasilkan CH₄

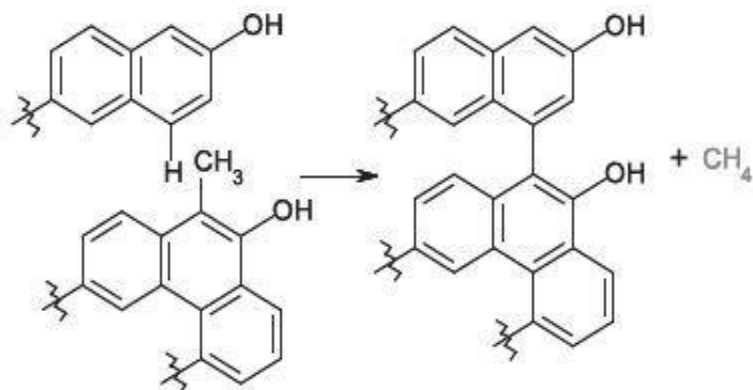
Reaksi pada kelompok etoksi dalam posisi orto dari kelompok hidroksi membutuhkan keterlibatan dari pemberian grup hidrogen. Beberapa atom hidrogen dapat terbawa oleh molekul H_2 . Atom hidrogen mungkin juga diberikan oleh gugus aromatik lain seperti pada gambar. Dalam kasus ini perubahan kelompok metoksi akan menghasilkan retikulasi tinggi residu.



Sumber : [23]

Gambar 8. Atom hidrogen yang dibawa oleh gugus aromatik lain dan menghasilkan metanol

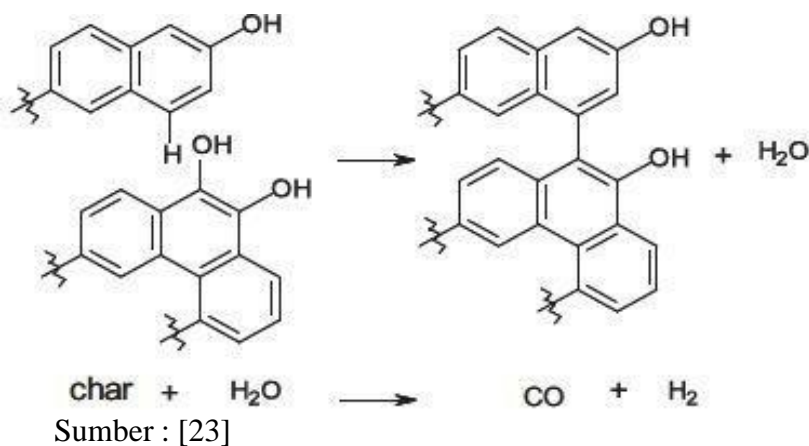
Pada temperatur $450^{\circ}C$ kebanyakan ikatan dalam antar monomer telah terputus. Hanya sambungan yang lebih stabil seperti sambungan fenil 5-5 dan sambungan eter 4-O-5 yang masih ada. Substituen gugus aromatik pendek adalah $-CH_3$ atau $-OH$. Char menjadi semakin aromatik dan sebagian besar senyawa yang berubah menjadi gas tidak terkondensasi. Pembentukan CH_4 pling besar pada temperatur diantara $550 - 580^{\circ}C$. Hal ini disebabkan kemungkinan CH_4 dilepaskan pada reaksi dimetilasi seperti pada Gambar 9, yang membuat semakin banyak struktur retikulasi.



Sumber : [23]

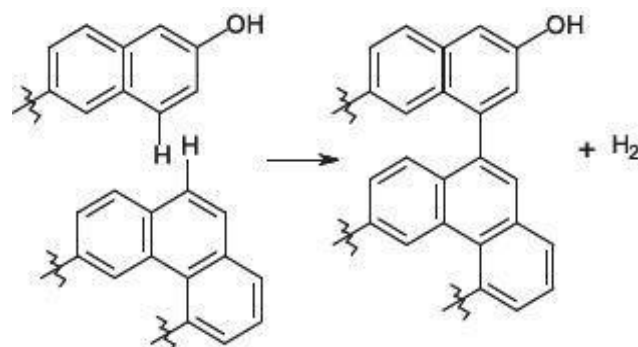
Gambar 9. Mekanisme dimetilasi yang menghasilkan CH_4 pada temperatur $550-580^{\circ}C$

Beberapa peneliti menemukan bahwa mekanisme pada lignin melepaskan banyak CO pada temperatur 500-800°C. pada kondisi tersebut, gaks yang dapat terkondensasi sangat sedikit dihasilkan. Hubungan mekanisme kompleks yang terdiri dari 2 bagian fenol. Pada dua mekanisme ini, satu langkah terdiri dari perubahan atau pemecahan dari gugus benzen yang sangat stabil. Berdasarkan mekanisme yang melibatkan substitusi metil yang dapat dilihat pada Gambar 8. ada kemungkinan reaksi yang sama terjadi dengan substituen hidroksi. Reaksi ini menyebabkan pembentukan molekul H₂O didalam partikel. Yang seketika dapat bereaksi dengan Char dengan vapoasifikasi untuk memberikan CO dan H₂.



Gambar 10. Reaksi H₂O bereaksi dengan char menghasilkan CO dan H₂

Untuk reaksi yang melibatkan kelompok oksigenasi terakhir dibutuhkan temperatur yang lebih tinggi dari 800°C, sebagian besar gugus aromatik dan senyawa volatil dan residu teroksidasi. yang akhirnya diprosuksi H₂ yang disebabkan reaksi penyusunan kembali gugus aromatik dalam struktur polisiklik.

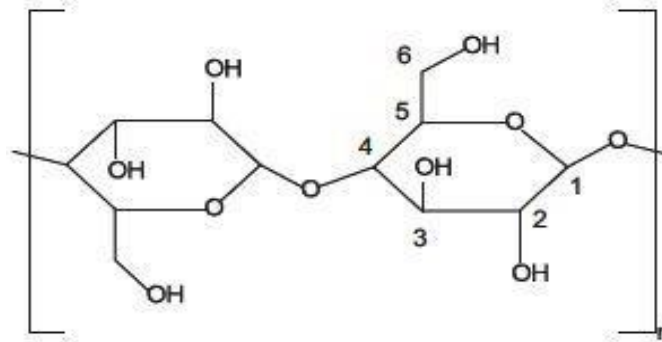


Sumber : [23]

Gambar 11. Reaksi penyusunan kembali gugus aromatik dalam struktur polisiklik

2.6 Perubahan Selulosa

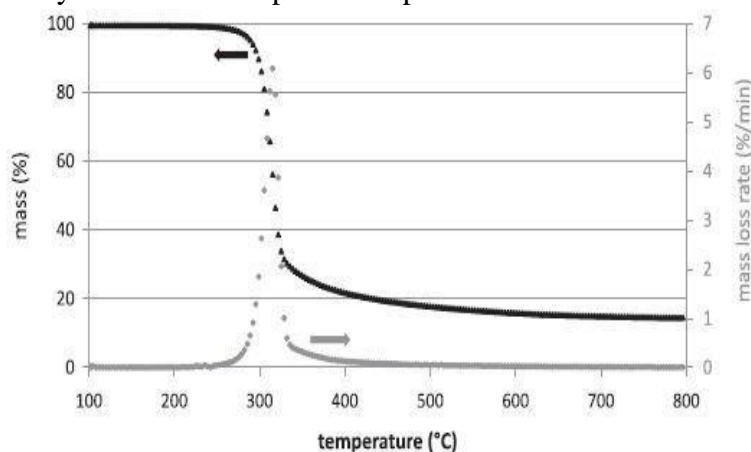
Selulosa adalah homopolisakarida dari monomer selubiosa. Terdiri dari dua unit β -glukpiranosa yang dapat dilihat pada Gambar 12. Seluruh ikatan kovalen antar pola padasusunan β -glukopiranosa adalah ikatan β -1,4-glikosidik. Derajat polimerisasi dari selulosa alam tergantung pada sumber dan dapat mencapai lebih dari 5000.



Sumber : [23]

Gambar 12. Struktur Selulosa

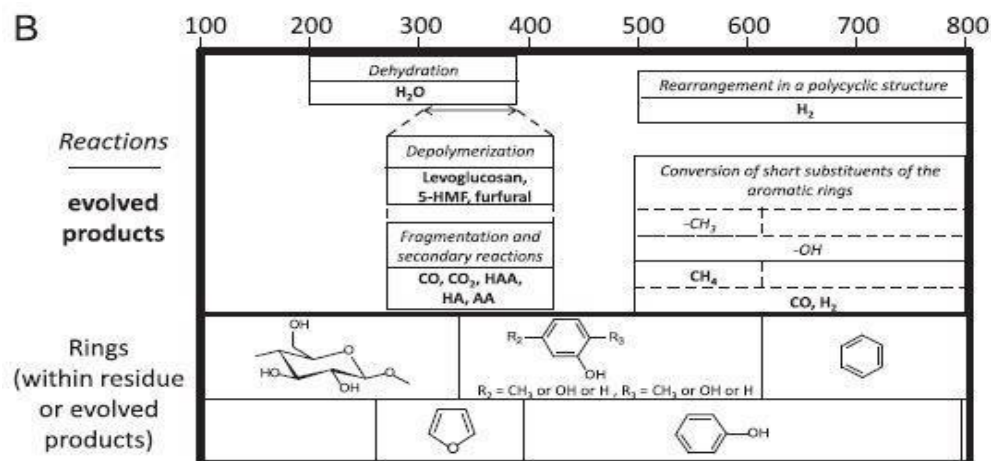
Berdasarkan penelitian yang menggunakan termogram yang dapat dilihat pada Gambar 13 setelah mengalami sedikit perubahan dari awal sampai temperatur 300°C , perubahan utama selulosa terjadi saat temperatur mencapai $300 - 390^{\circ}\text{C}$ dengan laju dekomposisi tertinggi secara umum terjadi diantara $300 - 390^{\circ}\text{C}$. Pada tingkatan ini, sebagian besar produk adalah senyawa organik yang dapat terkondensasi. Total pembentukan senyawa tersebut dapat mencapai 70% berat.



Sumber : [23]

Gambar 13. Analisis termogravimetrik dari selulosa

Untuk temperatur lebih tinggi dari 400°C residu akan menjadi lebih aromatik. Langkah-langkah utama pada perubahan selulosa dan pelepasan senyawa volatil diperjelas dan diilustrasikan pada Gambar 14.



Sumber : [23]

Gambar 14. Reaksi utama dan perubahan struktur kimia selulosa terhadap kenaikan temperatur (HAA: hidroksiacetaldehid; HA: hidroksiaseton dan AA: asetaldehid)

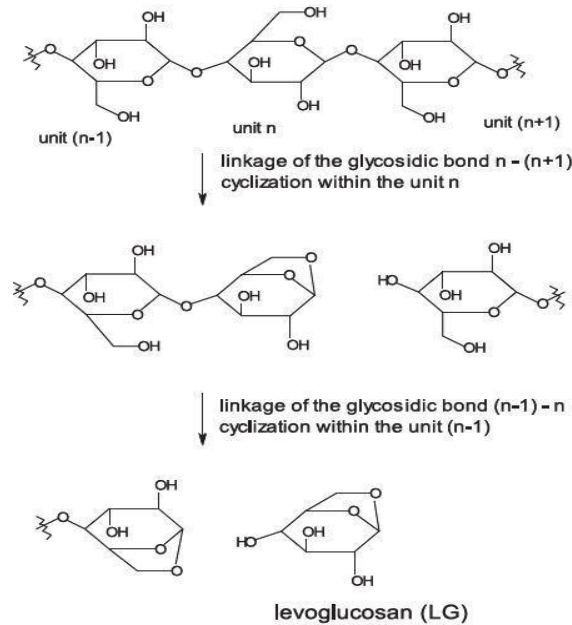
2.6.1 Pembentukan Selulosa Aktif atau Anhidroselulosa

Selama kehilangan sedikit massa sebelum temperatur $300^{\circ}C$, beberapa reaksi berbeda terjadi dan berperan dalam pembentukan selulosa aktif atau anhidroselulosa. Pada temperatur ini terjadi proses dehidrasi yang berperan dalam sebagian besar penurunan massa pada selulosa. Saat molekul H_2O telah dilepas pada temperatur $200^{\circ}C$. CO , CO_2 dan senyawa organik sedikit terdeteksi dalam fase senyawa volatil pada temperatur $280^{\circ}C$. Proses dehidrasi dapat terjadi secara intermolekular (antar 2 rantai) dan intramolekular (dalam bagian glukopiranos). Dehidrasi intermolekular dapat menghasilkan pembentukan ikatan kovalen tambahan, menghasilkan retikulasi dan kestabilan termal yang tinggi. Intramolekular dehidrasi dapat menyebabkan pembentukan $C=C$ ikatan ganda, yang dapat mendukung pembentukan gugus benzena yang menyusun char. Pada temperatur $270-300^{\circ}C$ selulosa kehilangan kristalinitas, juga berkontribusi reaktif untuk temperatur tinggi.

2.6.2 Depolimerisasi

Temperatur lebih tinggi dari $300^{\circ}C$, ikatan glicosidik menjadi sangat reaktif dan banyak reaksi yang terjadi secara serentak. Depolimerisasi selulosa terjadi sangat cepat dan perubahannya membentuk lebih dari 80% senyawa volatil yang kebanyakan menjadi senyawa organik yang dapat terkondensasi. Depolimerisasi selulosa mengatakn pembentukan proporsi tinggi dari anhidro-oligosacarida dan anhidro-sakarida, kecuali levoglucosan (1,6-anhidro- β -d-glukopiranos, $C_6H_{10}O_5$) dimana pembentukannya dapat

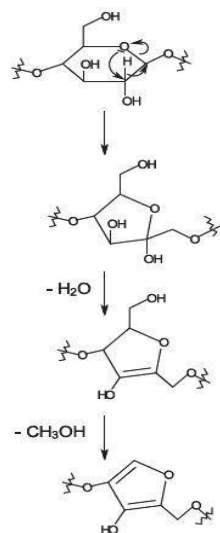
dicapai hingga 60%. Apapun mekanismenya, semuanya muncul saat gugus baru terbentuk dari siklisasi antar atom karbon C_1 dan atom oksigen dari kelompok hidroksil yang terhubung pada atom C_6 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 15.



Sumber : [23]

Gambar 15. Pembentukan Levoglukosan

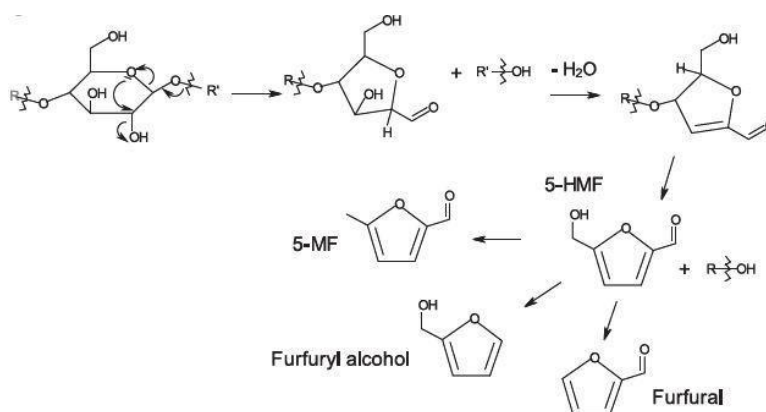
Beberapa kelompok fungsi furan terdeteksi dalam char pada temperatur 270°C . kontraksi antara gugus pyran terjadi dengan pecahnya sambungan atom oksigen dan atom karbon C_1 dan dengan siklisasi antara atom oksigen yang sama dan atom karbon C_2 seperti pada Gambar 16.



Sumber : [23]

Gambar 16. Gugus Furan dalam Residu

Siklisasi ini dapat dicapai dengan eliminasi kelompok oksigenasi, yang menyebabkan pembentukan ikatan ganda C=C begitu juga dengan gugus furan, dalam beberapa kasus pembentukan gugus furan menyebabkan pemecahan pada sambungan glikosidik, seperti pada Gambar 17 yang menjelaskan pelepasan dari 5-hidrometilfuran pada volatil. Banyaknya reaksi depolimerisasi juga berperan dalam pembentukan beberapa senyawa tidak stabil yang mengandung fungsi baru seperti kelompok karbonil dan karboksil. Pada jarak temperatur senyawa ini mengalami proses dehidrasi atau fragmentasi, dikarenakan memproduksi banyak H₂O, CO, CO₂ dan senyawa rantai pendek (hidroksiasetaldehid, asetaldehid, hidroksiaseton).



Sumber : [23]

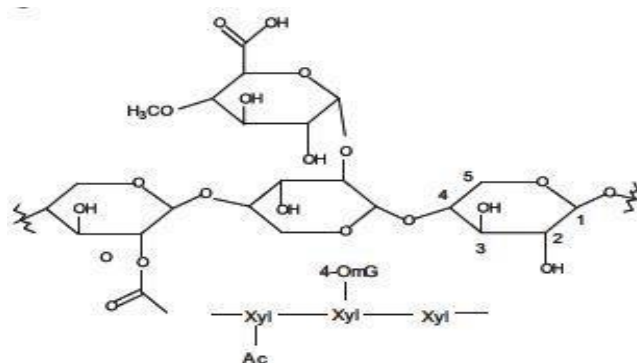
Gambar 17. Senyawa Volatil yang memproduksi H₂O, CO dan CO₂

2.6.3 Proses Pembentukan Char

Pada temperatur 270-400°C struktur char selulosa berubah secara cepat, perubahan gugus pyran hampir selesai pada 320°C. konsentrasi gugus furan secara bertambah sampai 350°C kemudian menurun. Gugus benzena pertama muncul pada 300°C konsentrasinya pada char menjadi lebih kuat pada 400°C. Untuk gugus benzena dihubungkan pada beberapa aliphatic dan grup oksidasi (hidroksil dan eter) yang tersisi, karena struktur char selulosa mirip dengan char lignin pada temperatur 400°C. Kelompok alipatik secara bertahap menghilang antara 400°C dan 600°C. CH₄ diproduksi pada temperatur 500-600°C secara serentak menurunkan konsentrasi metyl pada residu, karena CH₄ diproduksi oleh mekanisme dimetilasi seperti pada Gambar 9. Dengan cara yang sama CO₂ dan H₂ terlepas dari char selulosa antara 500-800°C seperti yang terjadi pada mekanisme yang hampir mirip pada proses pembentukan char pada lignin seperti pada Gambar 10 dan Gambar 11 sebelumnya.

2.7 Perubahan Hemiselulosa

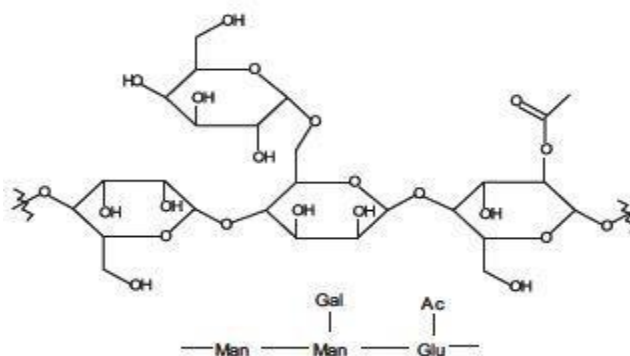
Hemiselulosa adalah heteropolysakarida, yang memiliki komposisi berbeda tergantung pada spesies tumbuhan. Angiospermae pada hemiselulosa mengandung xylan, dan kebanyakan gymnosperm hemiselulosa mengandung glukomanan. Pada Gambar 18 dapat dilihat xylan terdiri dari struktur linear β -(1 \rightarrow 4)-terhubung dengan β -D-xylopiranosa dencangcabang mengandung 4-O-methyl- α -D-asam glukuronik, α -D-asam glukuronik dan α -L- arabinofuranosa.



Sumber : [23]

Gambar 18. Struktur Parsial dari Xylan

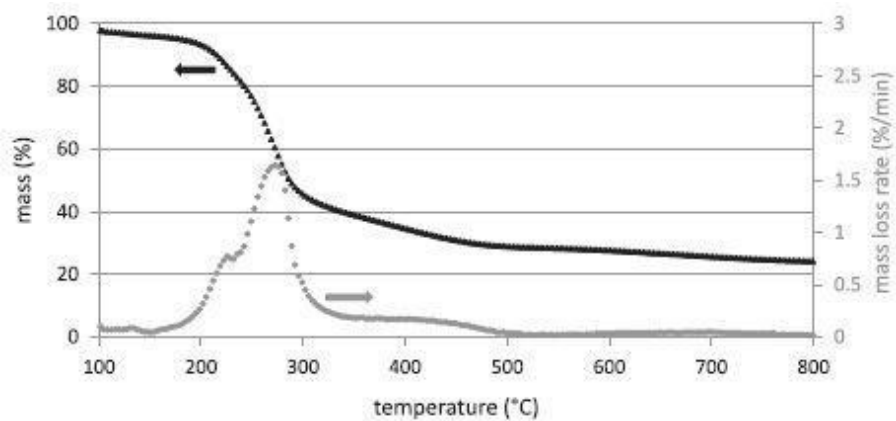
Glukomanan terdiri dari struktur linear dari β -D-glukopyranosa dan β -D-mannopyranosa dengan sambungan β -(1 \rightarrow 4) dan cabang yang mengandung α -D-galaktopyranosa seperti pada gambar. Selain itu, pada xylan dan glukomanan, unit dari rantai utama terkadang berbentuk asetilasi dalam posisi C₂ dan C₃. derajat polimerisasi dari rantai hemiselulosa secara umum di bawah 200, dan berbeda dengan selulosa hemiselulosa hanya dibentuk pada fase amorf.



Sumber : [23]

Gambar 19. Struktur parsial glukomanan (Xyl: xylopyranose; 4-OmG: 4-O methylglucuronic acid; Man: Mannopyranose; Glu:glucopyranose; Gal : Galactopyranose, Ac:acetyl)

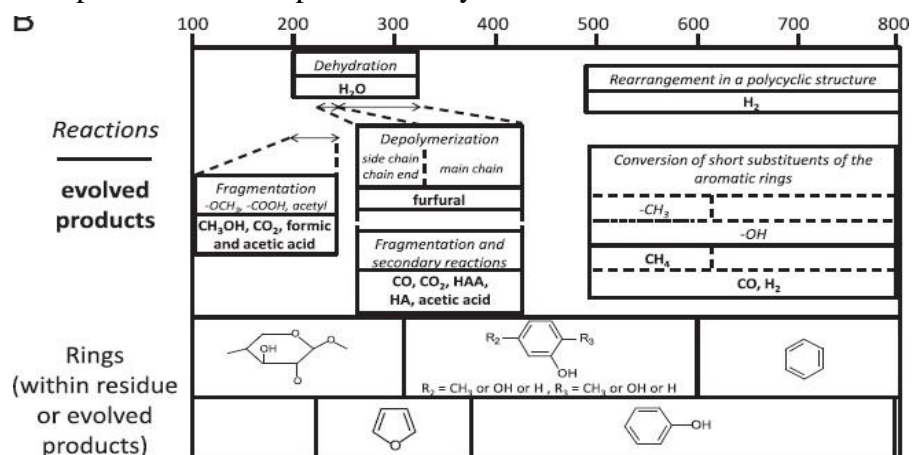
Berdasarkan analisis termogravimetrik, perubahan pada hemiselulosa utamanya terjadi pada temperatur 200-350°C . dari grafik laju pengurangan massa dapat dilihat bahwa pengurangan berat maksimum terjadi pada temperatur yang mendekati 310°C dan puncak kecil muncul pada temperatur sekitar 260°C seperti yang terlihat pada Gambar 20. Dimana pengurangan berat paling tinggi terjadi pada puncak kedua, dapat dikatakan bahwa depolimerisasi rantai utama (rantai xylapyranos di dalam lapisan xylan dan rantai glucopyranose-mannopyranose didalam lapis glucomanan) yang terjadi sangat tinggi pada temperatur 290°C untuk xylan dan 310°C untuk glocomannan.



Sumber : [23]

Gambar 20. Analisis umum termogravimetrik lignin

Untuk temperatur yang lebih tinggi dari 350°C. Kehilangan massa terkait pada reaksi pembentukan residu selama proses pembentukan char. Langkah - langkah utama perubahan hemiselulosa dan senyawa volatil yang dilepas pada masing masing langkah diilustrasikan pada Gambar 21 pada kasus xylan.



Sumber : [23]

Gambar 21. Reaksi utama yang terjadi dan perubahan pada struktur pada gugus (termasuk residu dan perubahan produk) terhadap peningkatan temperatur; HAA: hydroxyacetaldehyde dan HA: Hydroxyacetone

2.7.1 Dehidrasi dan Pemecahan Sambungan Kurang Stabil

Pelepasan H₂O karakteristik reaksi dehidrasi dengan polysakarida, menjadi signifikan pada temperatur 200°C. Pada temperatur ini beberapa fungsi muncul dalam *substituen* dari rantai utama juga menjadi tidak stabil. Metanol diproduksi dari fragmentasi kelompok metoxydari 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid. Pemecahan fungsi asam karboksilik dari asam heksuronik berperan dalam memproduksi *formic acid*. Beberapa molekul CO₂ terlepas pada temperatur 200°C. Deteksi molekul furfural pada temperatur rendah 220°C menunjukkan dehidrasi dan fragmentasi dari beberapa fungsi kimia bukanlah reaksi yang hanya terjadi pada jarak temperatur ini. Pembentukan senyawa furan membuktikan bahwa beberapa reaksi depolimerisasi juga mungkin terjadi.

2.7.2 Depolimerisasi

Dengan kenaikan temperatur hingga 240°C untuk xylan dan 270°C untuk glukomanan. Sambungan glikosidik antar unit monomer menjadi sangat tidak stabil dan depolimerisasi cepat terjadi. Reaksi ini berperan dalam pembentukan dari anhydro-sugars yang berbeda. Pada minyak pirolisis diperoleh dari perubahan glukomanan, satu dapat ditemukan levoglukosan, levomannosan (1,6-anhydro- α -D-mannopyranose) dan levogalaktosan (1,6-anhydro- α -D-galaktopyranosa), senyawa ini terbentuk dari depolimerisasi unit β -D-glukopiranos, β -D-mannopyranose, dan α -D-galaktopyranosa, kemungkinan mengikuti mekanisme yang mirip pada yang dijelaskan untuk depolimerisasi pada Gambar 20. Depolimerisasi cepat pada hemiselulosa menyebabkan pembentukan beberapa fungsi kimia yang berbeda dan banyak perantara tidak stabil. Molekul ini mengalami dehidrasi, fragmentasi dan reaksi sekunder yang berperan dalam pembentukan H₂O, CO₂, dan CO.

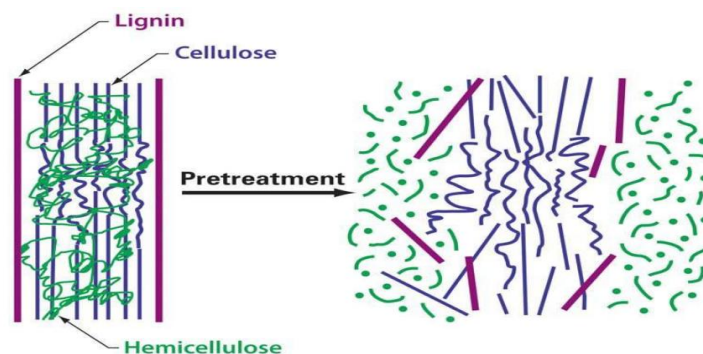
2.7.3 Pembentukan Char

Saat temperatur meningkat melebihi 300°C, struktur residu menjadi semakin aromatik, beberapa gugus benzena diproduksi mengandung methyl dan substituen oksigenasi, sebagaimana dibuktikan oleh identifikasi dari beberapa methylphenols pada senyawa volatil diperoleh dari pirolisis hemiselulosa 320°C atau 350°C, berdasarkan CH₄ yang terbentuk, maksimal di temperatur 550°C.

2.8 Delignifikasi

Delignifikasi merupakan proses pengurangan lignin dan pemecahan lignoselulosa menjadi lignin, selulosa, dan hemiselulosa. Delignifikasi yang baik harus meningkatkan pembentukan gula pada proses hidrolisis enzimatik, menghindari degradasi selulosa, menghindari pembentukan produk samping yang dapat menghambat proses hidrolisis dan fermentasi, serta ekonomis. Proses pemisahan lignin dapat dibedakan menjadi 3, yaitu [18].

1. Secara mekanis, proses sangat sederhana dan tidak menggunakan bahan kimia. Pada proses ini kandungan lignin dan zat lain masih tinggi.
2. Secara kimia, proses ini menggunakan bahan kimia pada suhu, tekanan, konsentrasi dan waktu tertentu. Proses ini menggunakan bahan kimia sebagai bahan utama untuk melarutkan apa yang tidak diinginkan. Cara kimia ini meliputi tiga macam proses yakni:
 - Proses Sulfat, proses ini termasuk proses basa (alkali) karena sebagai larutan pemasak dipakai NaOH. Tujuan pemanasan ini adalah melarutkan lignin sebagian dan zat lainnya. Setelah terjadi proses pemasakan, lignin dan komponen lainnya dipisahkan dengan pencucian dan penyaringan.
 - Proses Soda, proses ini termasuk proses alkali dimana sebagian bahan bakunya digunakan NaOH yang berfungsi melarutkan lignin, karbohidrat, asam organik sehingga selulosa terlepas dari ikatannya.
 - Proses Sulfit, proses ini merupakan larutan pemasak kalsium, magnesium, ammonia atau sodium bisulfit yang mengandung kelebihan sulfur dioksida atau asam sulfit. Tahap yang dilakukan pada proses ini adalah tahap pemasakan (terjadi pemutusan rantai lignin dan selulosa), tahap pencucian (proses pencucian larutan pemasak dari proses pemasakan), tahap bleaching (pemutihan untuk meningkatkan kemurnian).
3. Secara semi kimia, proses ini merupakan gabungan dari proses kimia dan mekanik. Untuk memisahkan serat dipakai daya kimia, sedangkan yang tak hancur menggunakan proses mekanik.



Sumber: [26]

Gambar 22. Skema Proses Delignifikasi

2.9 Bio-oil

Bio-oil merupakan bahan bakar berwarna coklat tua, serta bau asap yang khas. Untuk penyusun kimia dan properti fisika dari bio-oil dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Karakteristik Bio-oil

Penampilan/rupa	<i>Biooil</i> biasanya cairan biru tua. Berdasarkan bahan baku dan tipe <i>fast pyrolysis</i> yang dipakai, warna yang ditampilkan bisa menjadi hitam sampai coklat kemerah-merahan atau hijau tua.
Bau	Cairan memiliki bau khusus, berbau asap tajam yang dapat mengiritasi mata jika terbuka terhadap udara luar untuk waktu yang lama
Kandungan air	Cairan mengandung kandungan air yang berbeda, yang berbentuk campuran fasa tunggal yang stabil. Biasanya kandungannya sebesar 15-30% berat, tergantung dari cara memproduksi cairan.
Densitas	Densitas dari cairan sangat tinggi yaitu 1,2 kg/L dibandingkan dengan bahan bakar cair ringan yang sekitar 0,85 kg/L
Viskositas	Viskositas dari <i>biooil</i> bervariasi dari yang terendah yaitu 40 cp hingga yang tertinggi, 100 cp. Viskositas berguna pada beberapa aplikasi bahan bakar.
Pengaruh waktu	Perubahan waktu menyebabkan meningkatnya viskositas, menurunnya volatilitas, dan deposisi serta fasa separasi getah dapat terjadi.

Sumber: [27]

Bio-oil adalah campuran kompleks dari beberapa ratus senyawa organik, termasuk asam, alkohol, aldehida, ester, keton, fenol, dan oligomer turunan lignin. Beberapa senyawa ini secara langsung berhubungan dengan sifat yang tidak diinginkan dari bio-oil. Sifat yang tidak diinginkan dari bio-oil sebagai bahan bakar antara lain kadar air yang tinggi, viskositas, abu, kandungan oksigen, dan korosi. Karena sifat-sifat yang tidak diinginkan ini, bio-oil tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar

transportasi. Sifat bahan bakar dari bio-oil dapat ditingkatkan dengan mengadopsi strategi seperti *hydrotreating*, *thermal cracking*, penambahan / esterifikasi pelarut, dan reformasi uap (bio-oil).

2.9.1 Pemurnian Bio-oil

Bio-oil hasil *thermal cracking* perlu dilakukan proses pemurnian, dimana proses ini menentukan jenis bio-oil yang dihasilkan. Proses pemurnian bio-oil yang akan dilakukan dalam penelitian ini meliputi proses adsorpsi-distilasi.

2.9.1.1 Adsorpsi Menggunakan Zeolit Aktif

Zeolit merupakan bagian dari sekelompok mineral yang merupakan hasil dari proses hidrotermal pada batuan beku basa. Struktur khas dari suatu zeolit yaitu hampir sebagian besar merupakan kanal dan pori. Hal ini yang menyebabkan pori memiliki luas permukaan yang besar. Luas permukaan zeolit dapat diperbesar dengan melakukan aktivasi [28].

Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pengecilan ukuran butir, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi, tujuannya untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik, memperbesar pori, dan memperluas permukaan sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pengasaman. Tujuannya untuk menghilangkan pengotor anorganik. Pengasaman ini akan menyebabkan terjadinya pertukaran kation dengan H^+ [28].

Zeolit mempunyai Kapasitas Tukar Kation (KTK) selektif yang tinggi yang membuatnya cocok untuk pemakaian yang beragam dalam menghilangkan zat pengotor [29]. Zeolit aktif digunakan untuk mendapatkan asap cair yang benar-benar bebas dari zat berbahaya seperti benzopiren [5].

Zeolit mempunyai struktur cekung yang dapat membuat senyawa tar dan *benzo(a)pyrene* hasil pirolisis pelepah kelapa sawit terjebak di dalam rongga zeolit ketika melewati filter zeolit aktif [6].

Proses adsorpsi menggunakan zeolit aktif mampu mengurangi jumlah senyawa partikel mikro seperti tar. Kadar tar berhasil mengalami penurunan dari 0,122 gram menjadi 0,046 gram atau sebesar 62% setelah dilakukan proses adsorpsi menggunakan zeolit aktif.

2.10 Distilasi

Distilasi adalah proses pemisahan komponen dari suatu campuran dengan menggunakan dasar bahwa beberapa komponen dapat menguap lebih cepat dari komponen lain. Ketika uap diproduksi dari campuran, uap tersebut lebih banyak berisi komponen-komponen yang bersifat volatil sehingga proses pemisahan komponen-komponen dari campuran dapat terjadi. Proses destilasi asap cair juga dapat menghilangkan senyawa yang tidak diinginkan yaitu senyawa tar dan hidrokarbon polisiklis aromatik (PAH) [29].

Distilasi asap cair yaitu dengan mendistilasi asap cair pada suhu yang dapat menguapkan senyawa tar sehingga dihasilkan senyawa distilasi total asap cair bebas tar. Pemurnian asap cair dilakukan berdasarkan pada suhu didih masing-masing komponen dalam asap cair. Distilasi merupakan suatu cara untuk memisahkan komponen volatil di dalam asap cair. Perbedaan titik didih pada senyawa fungsional asap cair seperti asam asetat, siringol, guaikol, gliksaldehid, gliksal, serta metilgliksal, dan senyawa karsinogen seperti tar dapat dipisahkan hingga sesuai dengan kadar standar untuk bahan bakar [30].

2.11 Biofuel

Biofuel merupakan gabungan senyawa hidrokarbon yang diperoleh dari alam maupun secara buatan. Bahan bakar cair umumnya berasal dari minyak bumi. Di masa yang akan datang, kemungkinan bahan bakar cair yang berasal dari oil shale, tar batubara dan biomassa akan meningkat. Minyak bumi merupakan campuran alami hidrokarbon cair dengan sedikit belerang, nitrogen, oksigen, sedikit sekali metal, dan mineral [31]. Dengan kemudahan penggunaan, ditambah dengan efisiensi thermis yang lebih tinggi, serta penanganan dan pengangkutan yang lebih mudah, menyebabkan penggunaan minyak bumi sebagai sumber utama penyedia energi semakin meningkat. Secara teknis, bahan bakar cair merupakan sumber energi yang terbaik mudah ditangani, mudah dalam penyimpanan dan nilai kalor pembakarannya cenderung konstan.

Di dalam mesin, campuran udara dan bahan bakar (dalam bentuk gas) ditekan oleh piston sampai dengan volume yang sangat kecil dan kemudian dibakar oleh percikan api yang dihasilkan busi. Karena besarnya tekanan ini, campuran udara dan bahan bakar juga bisa terbakar secara spontan sebelum percikan api dari busi keluar. Jika campuran

gas ini terbakar karena tekanan yang tinggi (dan bukan karena percikan api dari busi), maka akan terjadi *knocking* atau ketukan di dalam mesin. *Knocking* ini akan menyebabkan mesin cepat rusak, sehingga sebisa mungkin harus dihindari. Adapun jenis bahan bakar berdasarkan rantai karbon.

1. Nafta, hasil produk yang harus diolah kembali karena sifatnya yang tidak dapat langsung digunakan dan proses pendapatan nafta ini berada pada suhu $110^{\circ}\text{C} - 195^{\circ}\text{C}$.
2. *Kerosene*, salah satu komponen minyak mentah yang memiliki nilai karbon $\text{C}_{11}-\text{C}_{16}$ yang didapat pada suhu $170^{\circ}\text{C} - 290^{\circ}\text{C}$ bahan bakar ini sering digunakan sebagai bahan bakar lampu dan kompor sebagai alat masak.
3. Minyak diesel / solar, memiliki rantai karbon $\text{C}_{15}-\text{C}_{16}$ yang didapat pada suhu $260^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ yang biasa dimanfaatkan sebagai bahan bakar kendaraan.
4. Pelumas, zat kimia berbentuk cair yang dimanfaatkan untuk mengurangi gaya gesek dan sebagai lapisan pelindung yang memisahkan dua permukaan yang berhubungan yang tersusun dari rantai karbon $\text{C}_{15}-\text{C}_{24}$.
5. Long residu, bahan hidrokarbon yang bersifat melekat dan berwarna hitam pekat, yang sering dikenal sebagai asphalt yang digunakan sebagai pelapis jalan raya, produk ini tersusun dari rantai karbon $\text{C}_{25}-\text{C}_{50}$.

2.12 Pengujian Karakteristik Bahan Bakar Cair

2.12.1 Berat Jenis

Berat jenis adalah perbandingan berat dari bahan bakar minyak pada temperatur tertentu terhadap air pada volume dan temperatur yang sama. Umumnya, bahan bakar minyak memiliki *specific gravity* 0,74 – 0,96, dengan kata lain bahan bakar minyak lebih ringan daripada air. Pada beberapa literatur digunakan *American Petroleum Institute (API) gravity*. *Specific gravity* dan *API gravity* adalah suatu pernyataan yang menyatakan density (kerapatan) atau berat per satuan volume dari suatu bahan. [32].

Tujuan dilaksanakan pemeriksaan terhadap berat jenis adalah untuk indikasi mutu minyak dimana semakin tinggi *API Gravity* atau makin rendah berat jenis maka minyak tersebut makin berharga karena banyak mengandung bensin. Sebaliknya semakin rendah *API Gravity* maka semakin banyak lilin. Minyak yang mempunyai berat jenis tinggi berarti minyak tersebut mempunyai kandungan panas (*heating value*) yang rendah.

2.12.2 Viskositas

Viskositas ialah penilaian dari kekebalan fluida yang diubah baik dengan tekanan maupun tegangan. Lebih jelasnya, definisi viskositas ialah sebuah tingkatan kepekatan fluida yang bisa menjelaskan besar kecilnya suatu sentuhan dalam fluida. Kemudian, jika semakin besar viskositas dalam fluida maka akan bertambah sulit untuk bergerak dan juga akan bertambah sulit benda dapat bergerak di dalam fluida. Faktor-faktor yang mempengaruhi viskositas adalah sebagai berikut : tekanan, temperatur, kehadiran zat lain, ukuran dan berat molekul, kekuatan antar molekul, konsentrasi larutan. Rumus Viskositas:

$$\eta \text{ dinamis} = k (\rho \text{ bola} - \rho \text{ minyak}) t \quad (1)$$

$$\eta \text{ kinematik} = \frac{\eta \text{ dinamis}}{\rho \text{ minyak}} \quad (2)$$

2.12.3 Titik Nyala (*flash point*)

Titik nyala (*flash point*) adalah titik temperatur terendah dimana bahan bakar dapat menyala pada kondisi tertentu pada tekanan satu atmosfer. Titik nyala (*flash point*) merupakan faktor penting untuk keamanan terhadap kebakaran. Penentuan nilai titik nyala ini juga berkaitan dengan keamanan dalam penyimpanan penanganan bahan bakar dan diuji dengan menggunakan alat *Pensky Marten Closed Tester* [33].

2.12.4 Analisa Senyawa Kimia dengan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)

GC MS (*Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*) merupakan suatu instrumen yang terdiri dari dua metode analisis. Kromatografi gas berfungsi sebagai pemisah komponen dalam suatu senyawa, sedangkan spektrometri massa berfungsi untuk mendeteksi masing-masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada kromatografi gas [34]. Gas kromatografi merupakan pemisahan campuran menjadi konstituennya dalam fase gerak berupa gas yang melalui fase diam yang berupa sorben. Gas kromatografi dapat digunakan untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif. Analisa kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi dari komponen yang dianalisis dengan waktu retensi zat pembanding pada kondisi analisis yang sama. Sementara untuk analisis kuantitatif dilakukan dengan cara perhitungan relative dari luas puncak kromatogram komponen yang dianalisis terhadap zat baku pembanding yang dianalisis [34]. Metode analisis GC-MS adalah dengan membaca spektra yang terdapat

pada kedua metode yang digabung tersebut. Pada spektra GC jika terdapat bahwa dari sampel mengandung banyak senyawa, yaitu terlihat dari banyaknya puncak (*peak*) dalam spektra GC tersebut. Berdasarkan data waktu retensi yang sudah diketahui dari literatur, bisa diketahui senyawa apa saja yang ada dalam sampel. Selanjutnya adalah dengan memasukkan senyawa yang diduga tersebut ke dalam instrumen spektrometer massa. Hal ini dapat dilakukan karena salah satu kegunaan dari kromatografi gas adalah untuk memisahkan senyawa-senyawa dari suatu sampel. Setelah itu, didapat hasil dari spektra spektrometri massa pada grafik yang berbeda. Informasi yang diperoleh dari kedua teknik ini yang digabung dalam instrumen GC/MS adalah tak lain hasil dari masing-masing spektra. Untuk spektra GC, informasi terpenting yang didapat adalah waktu retensi untuk tiap-tiap senyawa dalam sampel.

2.13 *Life Cycle Assessment (LCA)*

Life Cycle Assessment (LCA) mulai dikembangkan secara sederhana pada tahun 1970-1980an dan saat ini LCA telah memiliki standar internasional. Awal studi LCA yang dilakukan antara tahun 1969-1972 membahas tentang kemasan dan manajemen limbah. Pada tahun 1973 ketika terjadi krisis minyak membuat LCA semakin berkembang karena ketertarikan terhadap LCA yang semakin tinggi.

LCA merupakan sebuah metode berbasis *cradle to grave* yang digunakan untuk mengetahui jumlah energi, biaya, dan dampak lingkungan yang disebabkan oleh tahapan daur hidup produk dimulai dari saat pengambilan bahan baku sampai dengan produk dimulai dari saat pengambilan bahan baku sampai dengan produk itu selesai digunakan oleh konsumen. LCA mulai dikenal secara luas sekitar 20 tahun yang lalu. Hal ini dapat terlihat dari penggunaan dan penerapan LCA pada berbagai bidang yang dilakukan oleh pihak pemerintahan dan swasta untuk pengambilan keputusan. Peningkatan aplikasi LCA terjadi dikarenakan adanya standar yang telah berlaku secara internasional.

Pada tahun 2006 telah diterbitkan dua standar baru terkait LCA, yaitu ISO 14040 dan ISO 14044. Kedua standar ini menggantikan empat standar yang telah ada sebelumnya, yaitu ISO 14040:1997, ISO 14041:1999, ISO 14042:2000 dan ISO 14043:2000. Metode LCA dilakukan dengan melakukan identifikasi secara kuantitatif dari semua aliran input dan output dari sistem terhadap lingkungan dalam setiap tahap daur hidup (*life cycle*). Tahapan LCA dilakukan berdasarkan *Principles and framework*

LCA yang ada pada ISO 14040:2006 yang terdiri dari 4 tahap, yaitu definisi tujuan dan ruang lingkup (*goal and scope definition*), analisis inventaris input dan output (*life cycle inventory analysis*), penilaian dampak lingkungan dari semua input dan output (*life cycle impact assessment*), dan interpretasi hasil (*life cycle interpretation*). Pada praktiknya penyesuaian langkah yang ada dalam *framework* ISO tersebut dapat dilakukan sesuai dengan kondisi dan situasi yang ada.

Pengembangan LCA dipicu oleh berbagai pengembangan dan perkembangan masyarakat yang ada. Untuk mempermudah pemahaman dan penyebaran informasi hasil LCA yang dihasilkan untuk masyarakat maka dibuat berbagai penyederhanaan. Salah satu bentuk penyederhanaan LCA adalah *carbon foot print*. *Carbon foot print* adalah emisi gas rumah kaca yang menghubungkan dengan daur hidup sebuah produk yang ada di pasaran. *Carbon foot print* berfungsi sebagai informasi bagi masyarakat agar masyarakat dapat memilih produk yang lebih ramah lingkungan sehingga dapat tercipta konsumsi dan produksi yang berkelanjutan. Penggunaan LCA terdapat empat pilihan utama untuk menentukan batas-batas sistem yang digunakan berdasarkan standar ISO 14044 didalam sebuah studi LCA:

1. *Cardle to grave*: termasuk bahan dan rantai produksi energi semua proses dari ekstraksi bahan baku melalui tahap produksi, transportasi dan penggunaan hingga produk akhir dalam siklus hidupnya.
2. *Cardle to gate*: meliputi semua proses dari ekstraksi bahan baku melalui tahap produksi (proses dalam pabrik), digunakan untuk menentukan dampak lingkungan dari suatu produksi sebuah produk.
3. *Gate to grave*: meliputi proses dari penggunaan pasca produksi saja, digunakan untuk menentukan dampak lingkungan dari produk tersebut setelah meninggalkan pabrik.
4. *Gate to gate*: meliputi proses dari tahap produksi saja, digunakan untuk menentukan dampak lingkungan dari langkah produksi atau proses.

Studi LCA membutuhkan dan mengenai input dan output seluruh proses secara lengkap, meliputi bahan baku, proses pembuatan, distribusi, transportasi, konsumsi, hasil samping, dan dampak lingkungan agar mendapatkan hasil yang memuaskan dalam studi. LCA dapat berfungsi sebagai alat untuk perencanaan strategis, pembuatan kebijakan publik, pemasaran serta pengembangan dan peningkatan produk (ISO 2006a).