

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1. Tinjauan Pustaka

Tinjauan pustaka yang dimaksud ialah penelitian yang terkait dengan metode pirolisis dan bahan baku seperti cangkang sawit dan plastik kresek dengan menggunakan katalis, antara lain:

Abnisa dkk (2015) telah menginvestigasi proses pirolisis dari campuran bahan baku cangkang sawit dan ban bekas. Percobaan dilakukan menggunakan *fixed-bed reactor*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan ban bekas pada biomassa berhasil meningkatkan kuantitas dan kualitas *pyrolytic oil*. Peningkatan temperatur setelah kondisi optimum (500°C) sedikit meningkatkan *pyrolytic oil* dan gas, serta menurunkan jumlah arang. Adanya tambahan ban bekas dapat menurunkan kandungan oksigen dan kadar air dalam fase organik. Hasil analisis unsur menunjukkan bahwa kandungan hidrokarbon meningkat secara signifikan dengan penambahan ban bekas. HHV (*higher heating value*) dari fase organik menunjukkan kecenderungan untuk meningkat. Berdasarkan hasil penelitian ini merekomendasikan bahwa campuran bahan baku adalah metode potensial untuk pengembangan bahan bakar alternatif dari limbah biomassa.

Syamsiro (2015) telah mengidentifikasi terkait pengaruh pengaplikasian katalis terhadap kualitas produk minyak. Bahan yang digunakan untuk proses pirolisis yaitu plastik jenis polietilen, polipropilen, dan polistiren. Hasil dari analisis tersebut diperoleh bahwa adanya penggunaan katalis mampu mengurangi produksi *wax* yang dapat menghambat proses pirolisis. Dengan adanya katalis juga dapat memproduksi distribusi produk cair (minyak), arang, dan gas yang dihasilkan. Pada proses perengkahan, katalis dapat mengakibatkan jumlah minyak berkurang, sedangkan jumlah gas akan bertambah karena sebagian minyak akan dikonversi menjadi gas.

Dewangan dkk (2016) telah melakukan penelitian terkait pengaruh campuran plastik jenis *low-density polyethylene* (LDPE) terhadap hasil produk pirolisis dari ampas tebu. Tipe reaktor yang digunakan ialah *semi-batch reactor* skala laboratorium yang berbahan *stainless steel*. Hasil dari penelitian ini yaitu campuran kedua bahan tersebut memiliki potensi yang sangat layak untuk memproduksi minyak. Hasil *yield* minyak tertinggi pada perbandingan 1:1 yaitu sebesar 52,75% pada temperatur optimal 500°C. Hasil minyak tersebut memiliki kandungan air yang lebih rendah dan nilai kalor yang lebih tinggi dari 40 MJ/kg. Hasil analisis GC-MS, minyak yang diperoleh cenderung mengandung senyawa fenolik dan asam.

Yang dkk (2016) telah meneliti proses pirolisis cepat dengan bahan baku LDPE dan residu biomassa untuk memproduksi minyak. Residu biomassa yang dimaksud ialah kayu cedar dan tangkai bunga matahari. Proses pirolisis yang dilakukan menggunakan reaktor jenis *fixed-bed*. Penelitian ini dilakukan perbandingan bahan baku terhadap distribusi produk dan senyawa kimia. Hasil penelitian didapatkan bahwa pada temperatur 600°C variasi bahan baku LDPE saja mengandung kadar air dan arang yang rendah, juga memiliki jumlah minyak terbanyak daripada variasi bahan baku yang lainnya. Hasil kromatogram dari minyak pirolisis, campuran bahan baku dengan LDPE dapat meningkatkan kandungan hidrokarbon serta mengalami peningkatan kualitas minyak.

Wardana dkk (2016) telah mengkaji pengaruh katalis zeolit alam terhadap campuran bahan baku cangkang sawit dan plastik LDPE menggunakan reaktor tipe *fixed-bed*. Penelitian ini dilakukan pada temperatur 400°C, 450°C, dan 500°C. Kandungan produk *pyrolytic oil* kemudian diuji menggunakan alat GC-MS untuk mengetahui unsur senyawa kimia. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa keberadaan katalis zeolit alam terhadap bahan baku akan berpengaruh pada peningkatan hasil gas dan penurunan hasil *pyrolytic oil*. Hal tersebut disebabkan karena katalis zeolit mereduksi komponen oksigen yang menimbulkan golongan gas karbon oksida (CO) dan karbon dioksida (CO₂). Peningkatan golongan senyawa alkana, alkena, maupun fenol juga disebabkan karena adanya katalis zeolit alam.

Surono dkk (2016) telah menginvestigasi terkait pengolahan sampah plastik menjadi bahan bakar minyak dengan metode pirolisis. Bahan yang digunakan meliputi kantong plastik (PE), gelas kemasan air (PP), dan botol kemasan air (PET). Alat yang dipakai yaitu tipe *fixed-bed reactor* yang pemanasnya menggunakan kompor gas. Hasil yang diperoleh dari penelitian ini diantaranya jenis PP adalah jenis plastik yang sangat layak diolah menjadi bahan bakar, namun jumlah minyak yang dihasilkan dari jenis PE lebih banyak daripada PP. Untuk mengetahui karakteristik bahan bakar, dilakukan pengujian nilai kalornya. Hasil uji nilai kalor didapatkan bahwa jenis PP (46,5 MJ/kg) dan PE (44,9 MJ/kg) memiliki nilai kalor yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan premium. Pengujian GC-MS juga dilakukan guna mengetahui senyawa kimia yang terkandung dalam minyak. Hasil uji GC-MS diperoleh bahwa minyak dari jenis PP dan PE mengandung jumlah atom karbon sebesar 6 sampai 18. Nilai tersebut dapat dikatakan bahwa kedua jenis plastik ini mendekati karakteristik dari bahan bakar bensin dan minyak tanah.

Sirait (2016) telah melakukan analisis terkait kandungan produk *pyrolytic oil* dari limbah cangkang sawit berdasarkan variasi temperatur. Alat yang digunakan yakni reaktor tipe *batch*. Hasil dari analisis penelitian, proses pirolisis dengan pemanasan bertemperatur 600°C menghasilkan kuantitas *pyrolytic oil* yang paling banyak dengan persentase sebesar 44,567%. Hasil *pyrolytic oil* tersebut memiliki kecenderungan yang sulit untuk terbakar. Hal tersebut disebabkan kandungan *pyrolytic oil* memiliki kadar air serta kandungan asam yang tinggi. Setelah melakukan pengujian menggunakan alat GC-MS, kandungan *pyrolytic oil* tersebut juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku oleh industri petrokimia dikarenakan mengandung senyawa asam (*acid*) yang banyak.

Pratiwi (2017) telah menganalisis karakteristik produk pirolisis dari limbah plastik PE dan PP berlapis alumunium berkatalis zeolit alam dari Gunungkidul. Bahan yang digunakan dalam penelitiannya yakni kemasan *snack* dengan minuman *sachet* menggunakan katalis berupa zeolit alam yang telah teraktivasi dengan kalsinasi pada suhu 600°C. Dari analisis penelitian tersebut menunjukkan produk hasil pirolisis dengan plastik berlapis alumunium tanpa zeolit menghasilkan gas (35-55%), minyak (16-23%), dan abu (5-30%). Sementara pirolisis multilayer

plastik menggunakan zeolit menghasilkan gas (28-47%), minyak (9-27%), dan abu (7-45%). Adanya katalis zeolit alam dari Gunungkidul pada kondisi suhu 550°C dan 600°C minyak tidak berubah menjadi *wax* pada suhu ruangan.

Juliansyah (2017) telah melakukan penelitian terkait pengaruh campuran cangkang sawit dengan plastik LDPE berkatalis CaO pada proses pirolisis. Hasil dari penelitian ini diperoleh bahwa kuantitas *pyrolytic oil* dipengaruhi oleh campuran plastik dengan cangkang sawit akan terjadi penurunan jumlah *pyrolytic oil*. Penurunan jumlah tersebut disebabkan adanya volatil yang terdapat di dalam cangkang sawit yang sulit untuk melepaskan, dikarenakan permukaan cangkang sawit tertutup oleh lelehan plastik tersebut. Angka keasaman dan nilai kalor dipengaruhi oleh jumlah senyawa oksigen yang terkandung pada *pyrolytic oil*. Pada pengujian derajat keasaman, senyawa oksigen berfungsi untuk pembentukan senyawa asam. Sedangkan pengujian nilai kalor, kandungan oksigen dapat menurunkan nilai kalor.

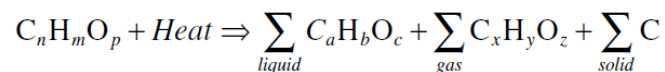
Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Sirait pada tahun 2016, memproduksi *pyrolytic oil* dari biomassa (cangkang sawit). Hasil menunjukkan bahwa kuantitas *pyrolytic oil* paling banyak sebesar 44,5% dengan waktu reaksi yang cukup lama. Namun hasil *pyrolytic oil* tersebut sulit terbakar, karena masih memiliki kandungan air yang sangat tinggi. Berdasarkan studi literatur, penambahan plastik LDPE pada proses pirolisis dapat meningkatkan kandungan volatil yang dapat terkondensasi menjadi *pyrolytic oil*. Keberadaan plastik LDPE diharapkan mampu meningkatkan kualitas serta meningkatkan nilai kalor pada *pyrolytic oil*. Dalam meningkatkan kualitas, katalis ikut berperan untuk mereduksi asam dan meningkatkan laju reaksi, sehingga proses dekomposisi akan lebih cepat dibandingkan dengan yang tidak menggunakan katalis. Penelitian ini difokuskan pada campuran cangkang sawit dengan penambahan plastik LDPE berkatalis (CaO dan zeolit alam).

2.2. Dasar Teori

2.2.1. Pirolisis

Metode pirolisis didefinisikan sebagai suatu proses pemisahan ikatan senyawa kimia dengan menggunakan energi panas (termal) yang tidak melibatkan

oksigen, untuk menghasilkan produk yang bermanfaat. Basu (2010) menyatakan bahwa, pirolisis merupakan proses dekomposisi kimia dari suatu bahan pada kondisi pemanasan yang tinggi tanpa adanya oksigen. Proses pirolisis mampu menghasilkan produk berupa padat, cair maupun gas. Reaksi dari proses pirolisis dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Reaksi dari proses pirolisis (Basu, 2010).

Selama proses pirolisis, bahan baku dimasukkan ke dalam reaktor kemudian dipanaskan pada temperatur tertentu dengan kondisi tanpa adanya oksigen. Pada bahan baku, molekul hidrokarbon yang besar dan kompleks akan terurai menjadi molekul yang relatif kecil dan sederhana dari produk yang dihasilkan. Gambar 2.1 dapat diketahui apabila kelompok senyawa karbon (C), hidrogen (H), dan oksigen (O) dipanaskan, maka akan menghasilkan produk berupa cairan, gas, maupun padat. Ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi dari ketiga produk tersebut, termasuk temperatur akhir serta tingkat pemanasan (cepat atau lambat) yang dicapai oleh bahan baku. Dalam lingkup analisis *proximate*, produk padat berupa arang disebut *fixed carbon*, produk cair dan gas disebut *volatile matters* (Sirait, 2016).

1. Jenis-jenis Pirolisis

Proses pirolisis berdasarkan tingkat pemanasan dapat dikategorikan sebagai pirolisis cepat (*fast pyrolysis*) dan pirolisis lambat (*slow pyrolysis*). Proses pirolisis dianggap cepat atau lambat tergantung pada parameter temperatur pemanasan ($T_{heating}$) yang digunakan untuk memanaskan bahan bakar apakah cepat atau lama dari waktu reaksi (t_r). Dapat diketahui, apabila waktu reaksi proses pirolisis berlangsung secara cepat maka dianggap sebagai pirolisis cepat, begitu sebaliknya. Untuk perbandingan dapat dituliskan, pirolisis cepat apabila $T_{heating} > t_r$, sedangkan untuk pirolisis lambat yakni $T_{heating} < t_r$. Pirolisis cepat dan lambat dapat dijelaskan sebagai berikut:

a. Pirolisis cepat

Proses pirolisis jenis ini memiliki tujuan utama yakni memaksimalkan produk cairan berupa *pyrolytic oil*. Tingkat pemanasan mampu mencapai 1000°C hingga 10.000°C. Bahan baku yang telah dimasukkan ke dalam reaktor akan dipanaskan dengan sangat cepat sehingga mencapai temperatur puncak (maksimal). Untuk menghasilkan produk *pyrolytic oil* dibatasi temperatur puncak harus di bawah 650°C. Jika dilakukan pada temperatur melebihi 650°C bahkan 1000°C, maka produk utama yang dihasilkan berupa gas (Basu, 2010).

b. Pirolisis lambat

Proses pirolisis ini memiliki tujuan utama yaitu memproduksi arang (*char*). Bahan baku yang telah berada di dalam reaktor dipanaskan secara perlahan-lahan tanpa adanya oksigen ke temperatur yang relatif rendah ($\pm 400^\circ\text{C}$) dengan waktu reaksi yang panjang. Proses ini ada kemungkinan dapat memproduksi produk berupa uap yang dapat terkondensasi menjadi *pyrolytic oil* dalam waktu yang cukup dan juga memproduksi gas yang tidak bisa dikondensasi (Basu, 2010).

2. Faktor-faktor yang Berpengaruh Terhadap Pirolisis

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi sifat produk yang dihasilkan pada proses pirolisis. Kinerja proses pirolisis dipengaruhi oleh penggunaan campuran cangkang sawit dengan plastik, serta beberapa parameter lain seperti temperatur, laju pemanasan, dan waktu. Parameter temperatur, laju pemanasan, dan katalis yang memberikan pengaruh cukup besar dalam proses pirolisis (Panda dkk, 2013). Beberapa parameter yang berpengaruh terhadap produk pirolisis yaitu:

a. Temperatur

Parameter temperatur dapat divariasikan sesuai dengan biomassa yang digunakan pada proses pirolisis. Saat temperatur di atas 600°C, produk utama yang dihasilkan berupa campuran gas seperti H₂, CH₄, dan hidrokarbon ringan. Jika dipanaskan pada temperatur 400-600°C menghasilkan minyak yang komposisi utamanya berupa gasolin, minyak diesel, dan kerosin (Jelita, 2015). Meningkatnya parameter temperatur maka akan meningkatkan pula produk gas dan hidrokarbon

ringan ($C_1 - C_4$) dan menurunkan produk dengan jumlah karbon tinggi ($C_{21} - C_{30}$) (Pratiwi, 2017).

Pirolisis sampah plastik pada suhu terendah yakni 460°C diperoleh cairan kental (*wax*) yang sangat besar dengan kandungan rantai hidrokarbon panjang yang tinggi, sedangkan pada temperatur tertinggi yaitu 600°C diperoleh cairan dengan kandungan aromatik yang cukup tinggi. Temperatur sangat berpengaruh besar pada karakteristik produk pirolisis (López dkk, 2011). *Wax* dan *char* berkarbon akan menempel di dalam reaktor apabila dikalsinasi pada temperatur rendah. Komposisi dari produk cair dapat ditingkatkan dan juga komposisi *wax* dapat dikurangi dengan cara menaikkan temperatur untuk kalsinasi proses pirolisis (Pratiwi, 2017).

b. Laju pemanasan

Laju pemanasan merupakan salah satu faktor yang akan memberikan perbedaan dalam *yield* produk pirolisis dan kualitas produk yang dihasilkan. Semakin besar laju pemanasan maka hasil produk cair yang didapatkan akan semakin banyak, sedangkan hasil gas dan *char* akan semakin kecil (Onay dkk, 2004). Pemanasan dengan laju lambat ditambah dengan suhu maksimum yang rendah akan memaksimalkan hasil dari produk padatan (*char*). Kenaikan laju pemanasan proses akan menurunkan *yield* padatan, sedangkan *yield* aluminium tetap (Jelita, 2015).

c. Waktu Reaksi

Waktu reaksi pirolisis yang lama akan memberikan kesempatan terjadinya *cracking* kedua fase gas sehingga produk cair yang dihasilkan akan semakin rendah. Waktu reaksi yang singkat akan meningkatkan produk cair yang dihasilkan (Onay dkk, 2004). Pengaruh waktu tidak sebesar pengaruh temperatur kecuali dalam waktu reaksi yang sangat singkat (0-15 menit). Waktu 15-30 menit merupakan waktu optimum terjadinya konversi dalam pirolisis plastik, waktu yang lama tidak terlalu berpengaruh pada karakteristik produk (López dkk, 2011).

d. Katalis

Katalis dapat meningkatkan reaksi perengkahan gas pirolisis, rantai panjang hidrokarbon merengkah menjadi gas hidrokarbon ringan. Luas permukaan yang lebih tinggi akan memberikan lebih banyak kontak antara katalis dan gas hasil

pirolisis. Sehingga gas yang merangkah lebih banyak untuk menghasilkan hidrokarbon rantai pendek (Pratiwi, 2017).

e. Kadar Air

Nilai kadar air pada bahan yang tinggi dapat mengakibatkan timbulnya uap air pada proses pirolisis, sehingga uap air akan menempel pada dinding jalur keluarnya minyak atau gas. Kadar air juga mengakibatkan waktu yang digunakan untuk kalsinasi semakin lama, karena uap air yang akan dibuang semakin banyak (Aridito, 2016).

f. Ukuran Partikel

Jika ukuran partikel cukup kecil maka partikel dapat dipanaskan secara merata di seluruh bagian. Semakin besar ukuran partikel maka pemanasan partikel akan berlangsung lambat, sehingga suhu rata-rata partikel akan lebih rendah. Hal ini mengakibatkan hasil volatil akan lebih sedikit (Jelita, 2015).

g. Tipe Pirolisis

Tipe pirolisis mempengaruhi hasil yang diperoleh dari proses pirolisis. Pirolisis cepat menghasilkan lebih banyak hasil *pyrolytic oil* dan gas daripada hasil padatan. Pirolisis lambat menghasilkan *pyrolytic oil*, gas, dan gas yang hampir seimbang (Ferdianta, 2017).

h. Berat Partikel

Semakin banyak bahan yang dimasukkan akan menyebabkan hasil bahan bakar cair (tar) dan arang meningkat (Ramadhan dkk, 2012).

i. Jenis Reaktor

Jenis reaktor pirolisis berpengaruh signifikan terhadap laju perpindahan panas, pencampuran plastik dengan produk pirolisis, tingkat refluks produk. Reaktor dapat diklasifikasikan menjadi *fixed-bed*, *batch*, *fluidized-bed* dan lainnya. Dalam reaktor *fixed-bed*, pirolisis terjadi pada *stasioner bed* yang mudah untuk dirancang dan dioperasikan. Namun, ukuran dan bentuk yang tidak teratur dari bahan baku dapat menyebabkan masalah *feeding* dalam proses kontinyu. Dalam beberapa sistem, reaktor *fixed-bed* hanya digunakan sebagai reaktor pirolisis sekunder karena produk dari pirolisis primer terutama dalam fase cair dan gas yang dapat dengan mudah dimasukkan ke *fixed-bed* (Gao, 2010).

j. Tekanan

Tekanan operasi secara signifikan berpengaruh baik pada proses pirolisis dan produk. Titik didih dari produk pirolisis meningkat di bawah tekanan yang lebih tinggi. Pengaruh tekanan pada nomor hidrokarbon dan fraksinya dalam produk pirolisis *polyethylene*. Akibatnya, di bawah pirolisis bertekanan, lebih banyak energi diperlukan untuk proses *cracking* hidrokarbon lebih lanjut. Juga ditemukan bahwa tekanan tinggi meningkatkan hasil dari gas yang tidak dapat terkondensasi dan menurunkan hasil produk cair. Berat molekul rata-rata produk gas juga menurun dengan meningkatnya tekanan (Gao, 2010).

k. Faktor yang Mempengaruhi Lainnya

Pirolisis lebih lanjut dari produk utama terjadi di sebagian besar proses. Reaksi perengkahan sekunder (*secondary cracking*) ditemukan di banyak laporan yang diperkuat oleh tekanan tinggi dan waktu tinggal yang lama. Banyak peneliti mengamati pengaruh dampak dari *secondary cracking*. Proses *secondary cracking* pada hasil dan kualitas produk. Kebanyakan terjadi selama pirolisis *polyethylene*, namun jarang pada pirolisis *polystyrene*, ini mungkin karena perbedaan dalam produk utama mereka. Produk utama yang dihasilkan dari pirolisis *polyethylene* mengandung sebagian besar hidrokarbon berat dengan nomor rantai karbon hingga 80. Berat molekul rata-rata produk dari *polyethylene* jauh lebih tinggi daripada plastik lainnya. *Secondary cracking* terutama efektif untuk hidrokarbon berat, karena memiliki efek yang lebih kecil pada pirolisis plastik lainnya (Gao, 2010).

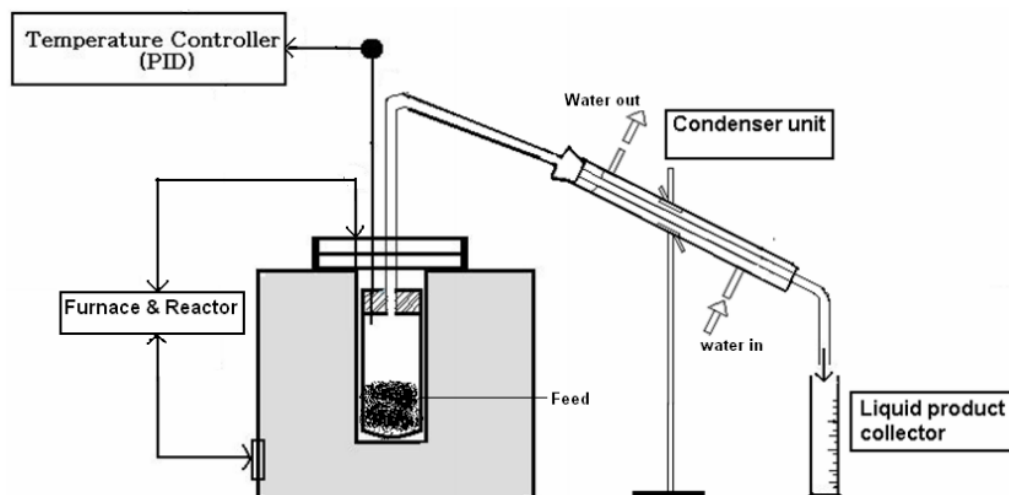
3. Tipe Reaktor Pirolisis

Reaktor merupakan suatu alat yang dirancang guna sebagai tempat terjadinya reaksi pirolisis. Ada tiga tipe reaktor yang biasa digunakan untuk penelitian proses pirolisis meliputi:

a. *Fixed-bed Reactor / Batch Reactor*

Reaktor tipe ini banyak digunakan karena konstruksi dan pengoperasiannya paling sederhana dalam penelitian skala laboratorium. Jenis reaktor ini, umpan (bahan baku) dimasukkan ke dalam reaktor dan ditutup rapat (vakum) selama proses berlangsung. Reaktor ditutup rapat dikarenakan agar tidak ada udara/oksigen

yang masuk selama proses. Reaktor tersebut terbuat dari bahan baja tahan karat (*stainless steel*) yang dipanaskan secara eksternal. Untuk saat ini banyak perkembangan reaktor *fixed-bed* dengan pemanasan menggunakan pemanas listrik (*heater*). sehingga sulit membayangkan terkait pemanasan yang terjadi. Saat proses pirolisis berlangsung, reaktor ini tidak dapat menambahkan bahan baku ke dalam reaktor tersebut (Sirait, 2016). Pada prosesnya, gas akan melewati saluran pipa dan terkondensasi (berubah fase menjadi cair) oleh *condenser* yang kemudian keluar dari saluran pipa menuju ke penampungan minyak. Namun, juga ada jenis gas yang tidak dapat terkondensasi oleh *condenser*. Untuk produk arang akan menempel di permukaan dinding dalam reaktor, sehingga pembuangan arang dilakukan setelah proses selesai. Skema dari reaktor tipe *fixed-bed* dapat dilihat pada Gambar 2.2.

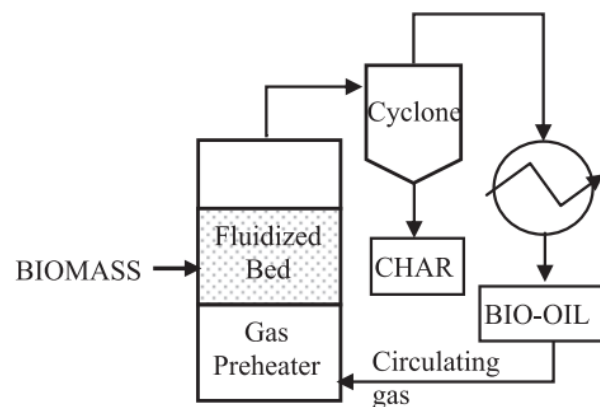


Gambar 2.2. Reaktor tipe *fixed-bed* (Kumar dkk, 2011)

b. *Fluidized-bed Reactor*

Reaktor tipe ini paling banyak diminati oleh peneliti dalam melakukan penelitian. Dalam reaktor ini, pemanasan partikel biomassa berlangsung cepat yang bercampur dengan partikel pasir pada temperatur tinggi. Pencampuran pasir dengan partikel biomassa yang mudah menguap menyebabkan koefisien perpindahan panas dan massa yang tinggi. Kondisi tersebut menguntungkan untuk jenis pirolisis cepat. Biomassa akan disalurkan ke dalam reaktor, tempat tidur dipanaskan secara eksternal dengan pemanasan tinggi yang menyebabkan kecepatan gas lebih besar.

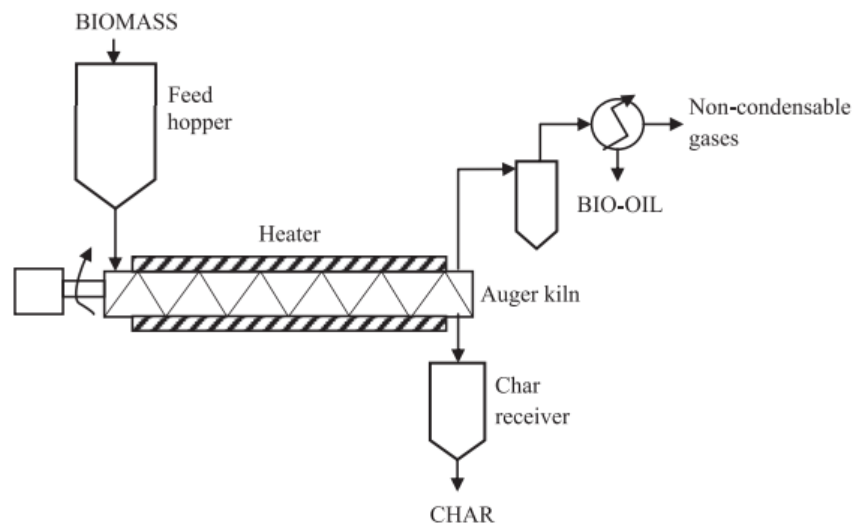
Kondisi tersebut pasir akan berhamburan di dalam reaktor, kemudian produk gas dan arang akan menuju ke *cyclone*. Gas dan arang akan terpisah, sehingga arang akan ditangkap oleh *cyclone*. Selanjutnya gas akan terkondensasi menjadi *pyrolytic oil*, namun ada juga gas yang tidak dapat terkondensasi yang kemudian gas tersebut bersirkulasi kembali untuk memanaskan reaktor (Dhyani dkk, 2017). Skema dari reaktor tipe *fluidized-bed* dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Reaktor tipe *fluidized-bed* (Dhyani dkk, 2017)

c. *Screw/auger Kiln Reactor*

Reaktor *auger* (sekrup) adalah reaktor dengan posisi tubular. Jenis ini ialah reaktor kontinu di mana biomassa diangkut melalui sekrup yang berputar. Reaktor ini memerlukan panas untuk proses pirolisis yang diangkut sepanjang dinding tubular reaktor. Dengan demikian sekrup memenuhi dua tujuan yaitu mencampur bahan baku dan mengontrol waktu tinggal bahan baku dalam reaktor. Dalam proses, tingkat perpindahan panas pada reaktor jenis ini lebih rendah dibandingkan dengan yang dicapai dalam reaktor *fluidized-bed* dan *fixed-bed* (Dhyani dkk, 2017). Skema reaktor tipe *auger kiln* dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Reaktor tipe *auger kiln* (Dhyani dkk, 2017)

2.2.2. Bahan Baku Cangkang Sawit

Di daerah tropis seperti Indonesia, tumbuhan yang berkembang dengan baik salah satunya yaitu kelapa sawit. Pohon kelapa sawit tingginya mampu mencapai 24 meter. Daging buahnya mengandung minyak, biasanya digunakan sebagai bahan minyak goreng, lilin, dan lainnya. Sementara yang bagian lainnya seperti tandan, serat, dan cangkang hanya menjadi limbah. Telah berkembang pesat industri kelapa sawit di Indonesia, karena iklim tropis memberikan peluang yang baik untuk pertumbuhan kelapa sawit. Dengan adanya potensi itu, banyak yang mendirikan perusahaan yang bergerak dalam pengelolaan kelapa sawit. Pada industri pengolahan CPO (*crude palm oil*) belum begitu memaksimalkan pemanfaatan dari limbah cangkang sawit, yakni hanya sebagai bahan bakar untuk boiler di pabrik. Padahal senyawa yang terkandung dalam limbah cangkang sawit ini berpotensi menjadi *pyrolytic oil* maupun *bio-bricket*. Seiring berjalannya waktu, perkembangan kelapa sawit dapat memberikan kontribusi yang cukup besar terhadap devisa negara.

Senyawa yang terkandung dalam cangkang sawit terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Untuk kasus degradasi termal, senyawa hemiselulosa dan selulosa paling mudah terdegradasi sedangkan lignin yang cukup sulit terdegradasi. Ketiga senyawa tersebut juga akan mempengaruhi jumlah *pyrolytic oil* yang

dihasilkan (Sirait, 2016). Menurut Basu (2010) selulosa merupakan senyawa organik yang paling banyak di bumi, yaitu komponen utama struktural dinding sel dalam cangkang sawit. Selulosa adalah polimer rantai panjang dengan polimerisasi komposisi tingkat tinggi dan berat molekul yang besar. Selulosa memiliki struktur kristal dari ribuan unit yang terdiri dari banyak molekul glukosa. Hemiselulosa memiliki rumus kimia $(C_5H_8O_4)_n$, terdegradasi pada rentang suhu 150–350°C. Hasil degradasi hemiselulosa berupa gas yang tidak dapat terkondensasi serta jumlah tar yang lebih sedikit dibandingkan pada selulosa. Lignin memiliki struktur tiga dimensi sehingga sulit untuk didekomposisi baik oleh kimia maupun mikroorganisme. Rentang suhu terdegradasi dari lignin yaitu 350–500°C. Karena terdegradasi lebih lama, lignin berkontribusi pada pembentukan *char* (Basu, 2010).

1. Analisis *proximate* dan *ultimate* limbah cangkang sawit

Untuk mengetahui kandungan kelapa sawit dapat dianalisis dengan dua metode yakni analisis *proximate* dan *ultimate*. Kelapa sawit mempunyai kandungan *proximate* yang menunjukkan persen berat dari jumlah kadar air (*moisture content*), bahan yang mudah menguap (*volatile matters*), abu (*ash*), dan karbon padat (*fixed carbon*). Selain itu, analisis *ultimate* pada kelapa sawit menentukan berbagai macam unsur-unsur kimia, meliputi karbon, hidrogen, oksigen, belerang, dan nitrogen. Jumlah kandungannya ditampilkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Kandungan *proximate* dan *ultimate* cangkang sawit (Raju, 2016)

<i>Proximate Analysis (%)</i>				<i>Ultimate Analysis (%)</i>				
<i>Moisture Content</i>	<i>Volatile Matters</i>	<i>Ash</i>	<i>Fixed Carbon</i>	C	H	O	S	N
3,87	69,54	6,78	19,81	68,45	9,52	20,99	0,74	0,20

Dilihat dari Tabel 2.1, bahwa analisis *ultimate* dari limbah cangkang sawit memiliki nilai kadar air yang sangat rendah. Kadar air akan menurunkan kandungan panas, sehingga dapat mempengaruhi nilai kalor dari *pyrolytic oil*. Kandungan abu pada cangkang sangat rendah dibanding yang lain, jika semakin tinggi kandungan

abunya maka akan tinggi pula dalam memproduksi arang (Raju, 2016). Untuk nilai *volatile matters* cukup tinggi sebesar 69,54% sehingga menunjukkan mudahnya penyalaan bahan bakar (Sirait, 2016). Dari nilai tersebut, diharapkan dapat melakukan penguraian dengan mudah dan penyalaan bahan bakar yang baik.

Dapat dilihat pada *analysis ultimate*, bahwa senyawa oksigen (O) yang terkandung dalam cangkang sawit mencapai 20%. Hal ini menyebabkan terbentuknya senyawa oksigenat pada produk yang bersifat cair akan semakin besar, sehingga dapat menyebabkan nilai kalor menurun. Kandungan belerang (S) dan nitrogen (N) berada di bawah 1%, nilai tersebut akan mengakibatkan jumlah emisi SO_x (sulfur oksida) dan NO_x (nitrogen oksida) pada limbah memiliki nilai yang kecil jika dibandingkan dengan batubara (Raju, 2016).

2. Nilai kalor cangkang kelapa sawit

Pada analisis *ultimate* cangkang sawit terdiri atas senyawa oksigen, hidrogen, dan karbon. Senyawa tersebut apabila dibakar dengan sempurna akan menghasilkan air dan karbon dioksida, hasil tersebut mengandung kalor laten yang terbebas saat perubahan fase atau kondensasi (Raju, 2016). Pada penelitian Raju (2016) nilai kalor cangkang sawit lebih besar dibandingkan dengan tandan sawit. Nilai kalor cangkang sawit cukup besar yaitu 19,15 MJ/kg sedangkan tandan sawit hanya 18,72 MJ/kg. Dengan mengetahui nilai kalor yang dikandungnya, maka dapat diketahui jumlah energi panas yang dihasilkan pada suatu bahan untuk melakukan pembakaran sempurna (Sirait, 2016).

2.2.3. Bahan Baku Plastik

Bahan plastik merupakan salah satu jenis bahan yang secara alami sulit untuk terurai meskipun sudah ditimbun didalam tanah. Plastik sangat banyak digunakan sebagai penunjang kebutuhan karena bentuk yang praktis dan ringan. Plastik didefinisikan sebagai salah satu jenis makromolekul yang dibentuk dengan proses penggabungan molekul sederhana menjadi molekul besar (polimer atau makromolekul) melalui proses kimia (Surono, 2013). Plastik berasal dari hasil proses penyulingan minyak bumi. Plastik juga merupakan bahan yang sangat sulit

untuk terurai oleh bakteri di dalam tanah. Apabila plastik dibakar dengan cara yang sembarang, plastik tersebut akan melepaskan gas yang beracun (dioksin) bagi lingkungan (Istadi, 2011).

1. Jenis Plastik

Berdasarkan ketahanan terhadap panas, plastik dikelompokkan menjadi dua jenis yakni *thermoplastic* dan *thermoset*.

a. *Thermoplastic*

Thermoplastic merupakan suatu polimer yang sifatnya tidak tahan terhadap panas. Jenis plastik ini yang apabila dipanaskan sampai temperatur tertentu akan meleleh, jika didinginkan akan memadat dan mempunyai sifat dapat balik (*reversible*) ke sifat aslinya. Proses tersebut dapat terjadi berulang, maka dapat dibentuk dengan mudah menjadi bentuk yang diinginkan (Surono, 2013). Jenis *thermoplastic* diantaranya *polypropylene*, *polyethylene*, *polystyrene*, *polyethylene terephthalate*, *acrylonitrile butadiene styrene*, *polyacetal*, dan lain-lain.

b. *Thermoset*

Thermoset merupakan suatu polimer yang sifatnya tahan terhadap panas. Jenis plastik ini tidak dapat mengikuti perubahan suhu (*irreversible*) yang jika telah dibuat dalam bentuk padat, tidak dapat dicairkan kembali dengan cara dipanaskan. Polimer ini memiliki sifat permanen pada bentuk awalnya yakni pada saat pembuatan. Polimer *thermoset* memiliki ikatan-ikatan silang yang mudah dibentuk pada saat dipanaskan, hal tersebut membuat polimer menjadi kaku dan keras. Apabila polimer ini dipanaskan untuk kedua kalinya maka akan menyebabkan lepasnya ikatan silang antar rantai polimer (Surono, 2013). Jenis plastik *thermoset* antara lain *melamine formaldehyde*, *poly urethane*, *polyester*, epoksi dan lain-lain.

Berdasarkan sifat kedua jenis plastik di atas terdapat perbedaan, yakni plastik jenis *thermoplastic* memungkinkan dapat didaur ulang dengan pemanasan. Namun, jenis *thermoset* sudah tidak bisa kembali ke fase cair apabila dipanaskan. Jenis plastik yang dapat didaur ulang, diberi kode berupa nomor untuk memudahkan dalam mengidentifikasi dan penggunaannya (lihat pada Gambar 2.5 dan Tabel 2.2).



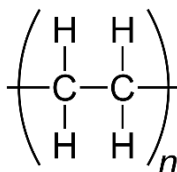
Gambar 2.5. Nomor Kode Plastik (Kurniawan, 2012)

Tabel 2.2. Kode, jenis *thermoplastic*, dan contoh aplikasi (Kurniawan, 2012)

Kode	Jenis <i>thermoplastic</i>	Contoh
1.	PET (<i>polyethylene terephthalate</i>)	Botol kemasan air mineral, botol minyak goreng, jus, botol sambal, botol obat
2.	HDPE (<i>High-density Polyethylene</i>)	Botol obat, botol susu cair, derigen pelumas, botol kosmetik
3.	PVC (<i>Polyvinyl Chloride</i>)	Pipa selang air, pipa bangunan, mainan, taplak meja dari plastik, botol shampoo
4.	LDPE (<i>Low-density Polyethylene</i>)	Plastik kresek, plastik, plastik pembungkus, plastik tipis lainnya
5.	PP (<i>Polypropylene</i>)	Gelas plastik, tutup botol plastik, mainan anak
6.	PS (<i>Polystyrene</i>)	Sendok dan garpu plastik, gelas plastik
7.	<i>Other</i> , jenis lain selain dari no.1 hingga 6	Galon air minum, suku cadang mobil, alat-alat rumah tangga, alat elektronik, sikat gigi

2. Plastik Polietilena

Plastik tipe polietilena (PE) terbagi menjadi dua, yaitu *low-density polyethylene* (LDPE) dan *high-density polyethylene* (HDPE). Reaksi pemetakan PE ini dilakukan pada tekanan tinggi (1500-3000 atm) dan temperatur tinggi (80-300°C). Polietilen yang digolongkan dengan LDPE ialah dengan massa jenis 0,910-0,926 g/cm³. Penggunaan PE sangat luas karena mudah dibentuk, murah, tahanan kimia yang baik, dan memiliki tahanan impak yang tinggi. Plastik kresek merupakan golongan jenis *thermoplastic* LDPE yang memiliki polimer yang lunak apabila dipanaskan, maka dapat dibentuk sesuai yang diharapkan (Pratiwi, 2017).



Gambar 2.6. Struktur Molekul Polietilena (Pratiwi, 2017)

Struktur molekul polietilen ditunjukkan pada Gambar 2.6. Jika ikatan kimia di dalam rantai karbon dipotong, maka akan menghasilkan molekul dengan jumlah rantai karbon yang lebih pendek (Istadi, 2011). Jika dihasilkan hidrokarbon dengan rantai karbon berjumlah C₅–C₁₂, maka dihasilkan cairan hidrokarbon dalam rentang gasolin. Jika dihasilkan rantai karbon antara C₁–C₄ dihasilkan gas hidrokarbon ringan (metana, propana, butana, dan lain) bahkan berupa gas hidrogen (H₂).

3. Analisis *proximate* dan *ultimate* LDPE

Hasil dari analisis karakteristik *proximate* dan *ultimate* yang telah dilakukan oleh Jiao dkk (2009) dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Analisis *proximate* dan *ultimate* dari LDPE (Jiao dkk, 2009)

<i>Proximate Analysis (%)</i>				<i>Ultimate Analysis (%)</i>				
<i>Moisture Content</i>	<i>Volatile</i>	<i>Ash</i>	<i>Fixed Carbon</i>	C	H	O	S	N
0,02	99,83	0,15	0	85,83	14,38	0	0,07	0,16

Tabel 2.3 dapat diketahui bahwa LDPE memiliki kadar air yang sangat sedikit bisa dikatakan tidak memiliki kadar air karena LDPE itu sendiri tidak mengandung senyawa oksigen. Kandungan volatil dari LDPE sangat tinggi sebesar 99,83%, volatil merupakan bahan yang paling mudah menguap dibandingkan dengan biomassa sehingga LDPE tidak memiliki kandungan *fixed carbon*. Selain itu, nilai kalor yang dihasilkan dari LDPE memiliki nilai yang mendekati dengan bahan bakar bensin (premium) yakni sebesar 46,362 MJ/kg (Jiao dkk, 2009).

2.2.4. Katalis CaO dan Zeolit Alam

Katalis merupakan bahan yang mampu meningkatkan laju reaksi tanpa ikut terpakai setelah reaksi berakhir, maka tidak mengalami perubahan massa secara kimiawi pada akhir reaksi (Syamsiro, 2015). Menurut Dewangan dkk (2016) produk cair berupa *pyrolytic oil* yang diperoleh dari proses pirolisis umumnya memiliki kadar air dan keasaman yang tinggi, sehingga tidak cocok diaplikasikan langsung menjadi bahan bakar pada mesin bensin. Oleh karena itu, untuk memperbaiki kualitas pada *pyrolytic oil* dibutuhkan penggunaan katalis.

Zeolit merupakan zat pengemban yang baik karena memiliki pori-pori dan luas permukaan yang cukup besar. Bahan zeolit alam banyak bercampur dengan zat pengotor seperti Na, K, Ca, Mg, dan Fe yang dapat mengurangi aktivitas zeolit, maka zeolit alam perlu dilakukan aktivasi guna meningkatkan aktivitasnya sebagai peran katalis (Lusiana, 2017). Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan secara fisika maupun kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pemanasan pada suhu tinggi. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pengasaman, tujuannya untuk menghilangkan materi pengotor yang dapat mengurangi kinerja zeolit namun pengasaman ini akan menyebabkan terjadinya pertukaran kation dengan hidrogen $[H^+]$ (Lestari, 2010). Berikut adalah reaksi pada zeolit alam (Dickerson dkk, 2013):

1. Reaksi dehidrasi



2. Reaksi dekarbonilasi

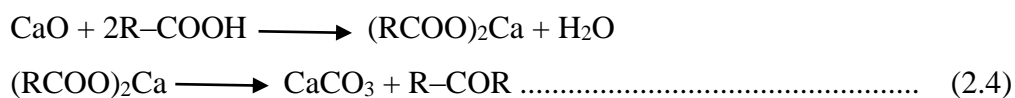
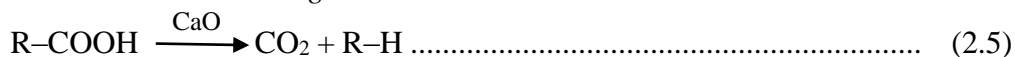
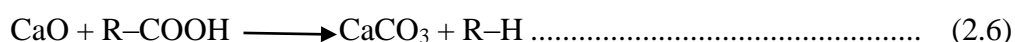


3. Reaksi dekarboksilasi



Katalis CaO berkontribusi dalam perengkahan senyawa berat (rantai panjang) menjadi senyawa yang lebih ringan (rantai pendek), serta efektif dalam mereduksi senyawa asam dalam minyak (Kouzu dkk, 2008). Manfaat CaO pada proses pirolisis berguna dalam mengurangi kadar fenolik serta golongan asam. Katalis CaO juga dapat meningkatkan pembentukan hidrokarbon serta beberapa senyawa ringan (Lu dkk, 2010). Berikut adalah reaksi pada CaO (Wang dkk, 2010):

1. Reaksi netralisasi

2. Reaksi *thermal cracking*3. Reaksi *catalytic cracking***2.2.5. Produk Cair (*Pyrolytic oil*)**

Pyrolytic oil yaitu cairan yang dihasilkan oleh proses kondensasi uap dari reaksi pirolisis. *Pyrolytic oil* ialah salah satu produk yang diinginkan dari proses pirolisis yang bermanfaat menjadi sumber energi alternatif, sebagai pengganti bahan bakar fosil. Ciri fisik dari *pyrolytic oil* yakni berwarna gelap yang mirip seperti kopi, namun aroma yang terkandung dalam *pyrolytic oil* seperti bau asap. Secara kimia, *pyrolytic oil* tersusun seperti senyawa oksigen maupun hidrokarbon yang kompleks (Sirait, 2016). Untuk karakteristik dari *pyrolytic oil* dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Karakteristik *Pyrolytic oil* (Sirait, 2016)

Tampilan	Berdasarkan bahan baku dan tipe pirolisis yang dipakai, warna yang dihasilkan biasanya berwarna hitam sampai coklat kemerahan atau juga hijau tua.
Aroma	Cairan memiliki aroma khusus, berbau asap tajam yang dapat mengiritasi mata jika terbuka terhadap udara luar dengan waktu yang cukup lama.
Kandungan Air	Cairan mengandung kandungan air yang berbeda, yang berbentuk campuran fasa tunggal yang stabil. Biasanya kandungannya sebesar 15-30%wt, tergantung dari cara memproduksi cairan.

Densitas	Densitas dari cairan sangat tinggi yaitu 1,2 kg/l dibandingkan dengan bahan bakar cair ringan yang hanya sekitar 0,85 kg/l.
Viskositas	Viskositas dari <i>pyrolytic oil</i> bervariasi dan yang terendah yaitu 40 cP hingga yang tertinggi 100 cP. Viskositas berguna pada aplikasi bahan bakar.
Pengaruh Waktu	Perubahan waktu menyebabkan meningkatnya viskositas, dan menurunnya volatilitas.

Saat terurai dan degradasi selulosa, hemiselulosa, dan lignin maka cairan *pyrolytic oil* akan terbentuk dari pendinginan yang cepat. *Pyrolytic oil* ini berguna sebagai bahan bakar atau bahan baku kimia dalam industri petrokimia (Sirait, 2016). Dalam penelitian ini, *pyrolytic oil* yang dihasilkan akan dibandingkan campuran kedua bahan baku dengan persentase berat terhadap karakteristik fisik maupun kimia.

2.2.6. Golongan Senyawa

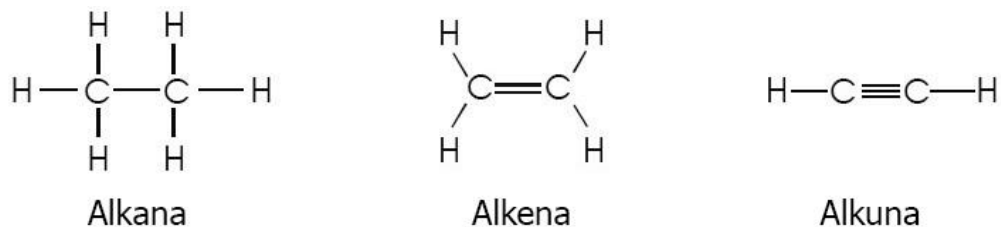
2.2.6.1. Golongan Hidrokarbon

Golongan hidrokarbon merupakan senyawa kimia yang tersusun dari unsur atom karbon (C) dan atom hidrogen (H). Rantai unsur karbon dan hidrogen saling berikatan pada golongan hidrokarbon (Kusumaningati, 2012). Berikut merupakan senyawa-senyawa yang termasuk dalam golongan oksigenat yaitu

a. Alifatik

Senyawa alifatik merupakan senyawa karbon yang membentuk rantai lurus, juga dapat berantai cabang dan melingkar seperti cincin. Berdasarkan jenis ikatan antar atom karbon, senyawa alifatik diklasifikasikan menjadi dua kelompok yakni alifatik jenuh dan alifatik tak jenuh. Senyawa alifatik didefinisikan sebagai senyawa alifatik yang rantai atom karbonnya terdiri dari ikatan kovalen tunggal (alkana). Sedangkan senyawa alifatik tak jenuh didefinisikan sebagai senyawa alifatik yang rantai karbonnya memiliki ikatan kovalen rangkap dua (alkena) atau rangkap tiga

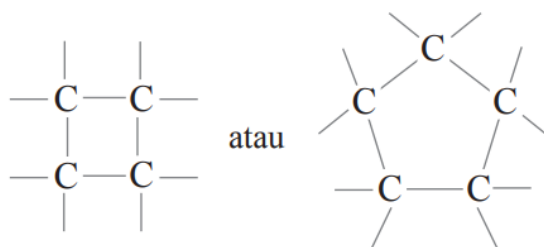
(alkuna) (Kusumaningati, 2012). Contoh dari senyawa alifatik adalah seperti etana, etena, dan etuna sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Contoh senyawa alifatik (Kusumaningati, 2012).

b. Siklik

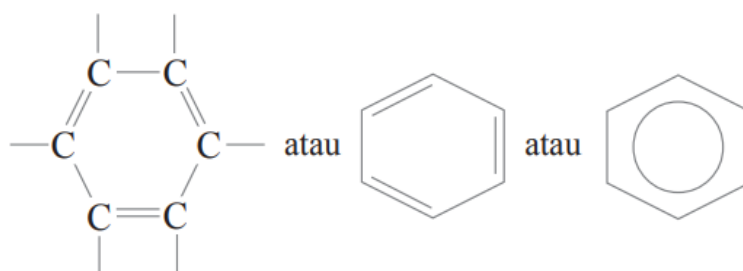
Senyawa siklik merupakan senyawa yang memiliki ikatan tunggal membentuk rantai karbon tertutup yang saling berikatan. Contoh senyawa siklik dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Contoh senyawa siklik (Kusumaningati, 2012)

c. Aromatik

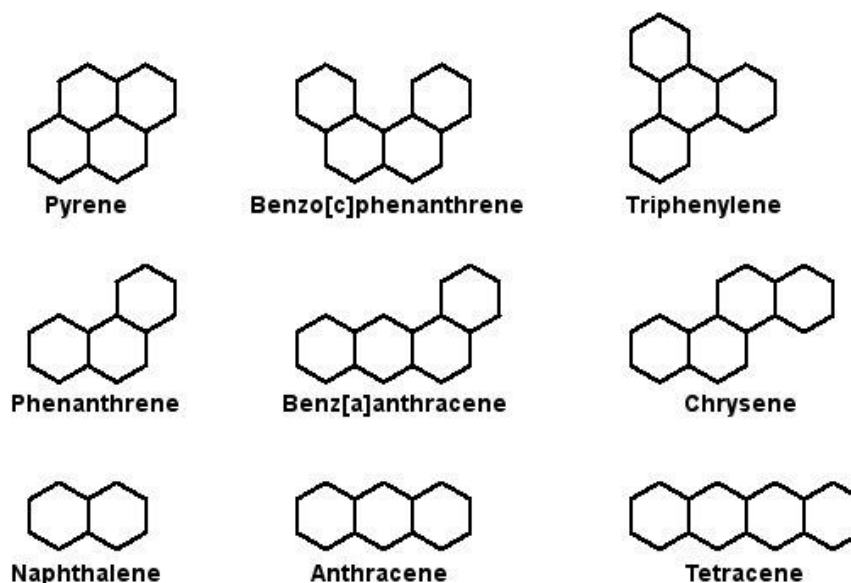
Senyawa aromatik ialah senyawa yang terdiri atas 6 atom karbon atau lebih yang membentuk rantai melingkar seperti cincin. Senyawa ini mempunyai ikatan antar atom karbon rangkap 2 secara selang-seling atau konjugasi. (Kusumaningati, 2012). Salah satu contoh senyawa aromatik ditunjukkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Contoh senyawa aromatik (Kusumaningati, 2012)

d. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) merupakan senyawa yang mengandung dua atau lebih cincin benzene yang saling berikatan. Biasanya senyawa ini berasal dari hasil metode pirolisis atau pembakaran bahan organik yang tidak sempurna (Ahmad, 2012). PAH merupakan senyawa kimia yang bersifat racun yang dapat menyebabkan kanker pada manusia. Contoh-contoh senyawa PAH ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10. Contoh senyawa PAH (Ahmad, 2012)

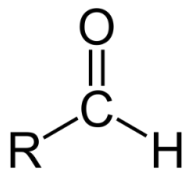
2.2.6.2. Golongan Oksigenat

Golongan oksigenat merupakan golongan yang mengandung oksigen sebagai bagian struktur dari kimianya. Golongan oksigenat tersusun dari unsur karbon (C), hidrogen (H), dan oksigen (O). Berikut merupakan senyawa-senyawa yang termasuk dalam golongan oksigenat yaitu:

a. Aldehid

Prinsip penamaan senyawa aldehid pada alkana akhiran (a) dirubah menjadi (al), senyawa ini yang paling sederhana ialah formaldehida ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) atau metanal yang sering disebut sebagai formalin. Senyawa ini memiliki sekurangnya satu atom Hidrogen yang terikat terhadap gugus karbonil. Berdasarkan struktur kimia,

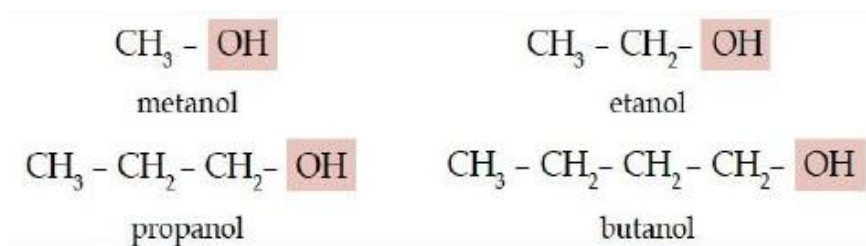
terdapat gugus (R) kemungkinan berupa alkil, aril atau H (Wardiyah, 2013). Struktur senyawa Aldehid dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Struktur aldehid (Wardiyah, 2013)

b. Alkohol

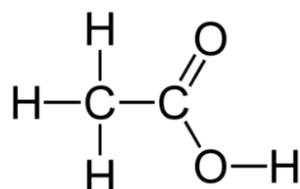
Alkohol merupakan senyawa organik dengan gugus fungsi –OH (Hidroksil) yang terikat pada atom karbon, dengan rumus umum senyawa ini adalah $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ atau R-OH. Penamaan untuk alkohol menggunakan nama hidrokarbon induk dari deret alkana dengan huruf akhir (ana) diubah menjadi (anol atau diol) terlihat pada Gambar 2.12 (Wardiyah, 2016).



Gambar 2.12. Contoh senyawa alkohol (Wardiyah, 2013)

c. Asam

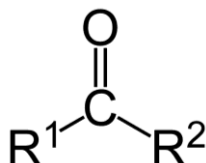
Asam merupakan senyawa kimia yang molekulnya memiliki gugus fungsional OH yang unsur hidrogennya (H) dapat menjadi ion H^+ (Wardiyah, 2013). Struktur asam dapat dilihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13. Struktur asam (Wardiyah, 2013)

d. Keton

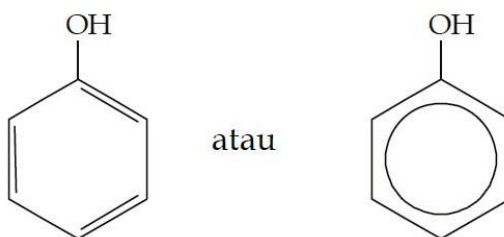
Prinsip penamaan senyawa keton pada alkana pada huruf akhir (a) diubah menjadi (on) seperti contoh propana menjadi propanon, butana menjadi butanon serta pentana menjadi pentanon. Keton memiliki rumus kimia R_2CO terlihat pada Gambar 2.14 (Wardiyah, 2013).



Gambar 2.14. Struktur keton (Wardiyah, 2013)

e. Phenol

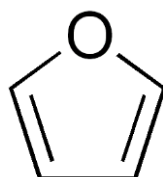
Phenol adalah zat kristal yang tidak berwarna yang mempunyai bau khas dan strukturnya memiliki gugus hidroksil ($-OH$) yang berikatan dengan cincin fenil (Wardana, 2015). Struktur senyawa Phenol ditunjukkan pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15. Struktur phenol (Wardana, 2015)

f. Furan

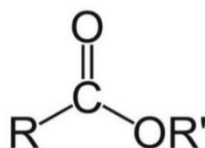
Furan termasuk senyawa heterosiklik aromatik yang paling sederhana. Senyawa heterosiklik aromatik ialah senyawa yang mempunyai lebih dari satu jenis atom dalam rantai cincin (Wardiyah, 2013). Struktur senyawa furan dapat dilihat pada Gambar 2.16.



Gambar 2.16. Struktur furan (Wardiyah, 2013)

g. Ester

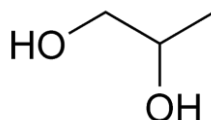
Ester merupakan senyawa turunan dari asam karboksilat sehingga bisa dikatakan sama, tetapi ada perbedaan yaitu pada unsur hidrogen asam digantikan oleh gugus alkil. Dalam pemberian nama senyawa ester pertama disebutkan terlebih dahulu gugus alkil esternya, kemudian diikuti nama asam karboksilatnya dengan menghilangkan nama asam (Wardiyah, 2016). Struktur senyawa ester dapat dilihat pada Gambar 2.17.



Gambar 2.17. Struktur ester (Wardiyah, 2013)

h. Glycol

Glycol merupakan senyawa kimia yang memiliki dua gugus hidroksil (-OH) yang melekat pada atom karbon (C) yang berbeda (Wardiyah, 2013). Struktur senyawa glycol dapat dilihat pada Gambar 2.18.



Gambar 2.18. Struktur glycol (Wardiyah, 2013)

2.2.7. Karakteristik Bahan Bakar Cair

Bahan bakar cair merupakan hasil penyulingan yang berasal dari minyak bumi. Di berbagai sektor sering menggunakan bahan bakar cair sebagai energi penggerakannya. Apabila minyak bumi dieksploitas secara terus menerus, maka akan mengakibatkan krisis bahan bakar. Dimasa mendatang, kemungkinan perkembangan bahan bakar cair yang berasal dari limbah nabati (biomassa) akan meningkat. Secara teknis, bahan bakar cair merupakan sumber energi terbaik dikarenakan mudah dalam penyimpanan dan nilai kalor pembakarannya cenderung konstan (Wiratmaja, 2010).

Bahan bakar cair berasal dari nabati (*pyrolytic oil*) yang akan diaplikasikan pada mesin bermotor perlu diketahui karakteristiknya, agar dapat mencapai hasil pembakaran yang optimal. Contoh dari bahan bakar cair hasil penyulingan minyak bumi meliputi bensin atau premium, solar, dan minyak tanah. Sifat karakteristik dari solar, premium, dan minyak tanah dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Karakteristik bahan bakar cair (Andriyanto, 2017)

No	Parameter	Premium	Minyak tanah	Solar
1.	Viskositas (cSt)	0,70	1,40	2,0 – 4,5
2.	Nilai kalor (MJ/kg)	47,08	45,79	38,68
3.	Densitas (g/ml)	0,77	0,90	0,80

2.2.7.1. Densitas

Densitas (massa jenis) ialah pengukuran massa tiap satuan volume benda. Densitas yang terkandung dalam *pyrolytic oil* akan mempengaruhi nilai energi. Apabila ada kedua bahan bakar yang memiliki nilai kalor yang sama, mungkin memiliki kuantitas densitas yang berbeda. Dengan meningkatnya densitas, kandungan energi juga akan meningkat (Bardalai, 2015). Massa jenis yang lebih tinggi akan memiliki volume yang lebih rendah. Apabila semakin tinggi nilai densitas pada *pyrolytic oil*, maka akan semakin besar pula massa *pyrolytic oil* setiap volumenya (Askaditya, 2010). Densitas (massa jenis) dapat diperoleh dari persamaan 2.7, yakni:

$$\rho_{\text{pyrolytic-oil}} = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (2.7)$$

dimana,

ρ = Massa jenis (kg/m^3)

m = Massa (kg)

V = Volume (m^3)

2.2.7.2. Viskositas

Viskositas merupakan karakteristik yang sangat penting terhadap penentuan kualitas cairan. Viskositas adalah ukuran ketahanan fluida terhadap deformasi (perubahan bentuk) akibat tegangan geser ataupun deformasi sudut (Sudarja, 2016). Viskositas memiliki peran penting pada desain dan pembuatan mesin di mana bahan bakar cair digunakan. Apabila nilai viskositas rendah pada suatu cairan maka dapat diketahui cairan tersebut encer sehingga mudah untuk mengalir. Di sisi lain, ketika nilai viskositas meningkat (semakin kental) akan ada beberapa gangguan dalam sistem pemompaan dan atomisasi pada ruang pembakaran (Bardalai, 2015).

Menurut Sudarja (2016) viskositas diklasifikasikan menjadi dua, yaitu:

- Viskositas kinematik (*kinematic viscosity*) adalah perbandingan antara viskositas dinamik dengan massa jenisnya. Viskositas kinematik dapat dinyatakan dengan centistokes (cSt) dalam satuan metrik.
- Viskositas dinamik (*dynamic viscosity*) didefinisikan sebagai ukuran ketahanan fluida terhadap deformasi (perubahan bentuk) akibat tegangan geser ataupun deformasi sudut. Viskositas dinamik dapat dinyatakan dengan satuan centipoise (cP) dalam metrik.

Menurut Askaditya (2010) viskositas kinematik (mm^2/s) dapat dihitung dari dimensi viskometer dengan rumus berikut:

$$v = (10^6 \cdot \pi \cdot g \cdot D^2 \cdot H \cdot t / 128 V \cdot L) - E / t^2 \dots\dots\dots (2.8)$$

dimana,

- v = Viskositas kinematik (mm^2/s)
- g = Percepatan gravitasi (m/s^2)
- D = Diameter pipa kapiler (m)
- L = Panjang pipa kapiler (m)
- H = Panjang pipa kapiler (m)
- V = Volume *timing bulb* (m^3)
- E = Energi kinetik ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
- t = Waktu alir (s)

Jika viskometer yang dipilih menyebabkan waktu alir fluida (t) yang besar, maka energi kinetik menjadi tidak signifikan sehingga dapat diabaikan. Konstanta non-variabel juga dapat disederhanakan menjadi (C) sehingga persamaan di atas dapat disederhanakan menjadi :

$$v = C \cdot t \dots\dots\dots (2.9)$$

Viskositas dinamik dapat dihitung dari viskositas kinematik dengan rumus sebagai berikut:

$$\eta = v \cdot \rho \cdot 10^{-3} \dots\dots\dots (2.10)$$

dimana,

- η = Viskositas dinamik (MPa . s)
- ρ = Massa jenis (kg/m³)

2.2.7.3. Kadar pH (Keasaman)

Keasaman merupakan gambaran jumlah aktivitas ion hidrogen dalam bahan cair, biasanya dikenal dengan istilah pH. Secara umum nilai pH menggambarkan seberapa besar tingkat keasaman atau kebasaan suatu bahan cair. Pada kasus *pyrolytic oil* banyak mengandung asam organik seperti asam asetat, asam karboksilat, dan asam format. Karena nilai pH berkurang (<7), maka *pyrolytic oil* menjadi lebih asam. Apabila keasaman yang tinggi, *pyrolytic oil* memiliki sifat korosif yang dapat menyebabkan korosi terutama pada logam (Bardalai, 2015).

2.2.7.4. Nilai Kalor

Secara umum nilai kalor didefinisikan sebagai jumlah energi panas yang dilepaskan dalam proses pembakaran oleh suatu bahan bakar untuk tiap satuan massa (Bardalai, 2015). Adapun cara mengetahui nilai kalor yang dimiliki suatu bahan adalah dengan mengukurnya menggunakan alat bernama *bomb calorimeter*. Menurut (Elfiano dkk, 2014) panas yang diserap air dalam *bomb calorimeter* dapat dihitung dengan persamaan 2.11 yaitu:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \dots\dots\dots (2.11)$$

dimana,

- Q = Panas yang diserap (kJ)
- m = Massa air di dalam *bomb calorimeter* (kg)
- C_p = *Spesific heat* (4,186 kJ/kg°C)
- ΔT = Perbedaan temperatur (°C)

Berdasarkan temperatur pengujiannya, nilai kalor dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu nilai kalor lebih tinggi (HHV) dan nilai kalor lebih rendah (LHV). HHV adalah nilai kalor yang diperoleh secara eksperimen menggunakan *bomb calorimeter* di mana hasil pembakaran bahan bakar didinginkan sampai suhu kamar. Oleh karena itu, sebagian besar uap air yang terbentuk dari pembakaran hidrogen mengembun dan melepaskan panas latennya. Data yang diperoleh dari hasil pengujian *bomb calorimeter* adalah temperatur air pendingin sebelum dan sesudah penyalaan (Sihaloho, 2009). Selanjutnya untuk menghitung nilai kalor (HHV) dapat dihitung dengan persamaan 2.12 yaitu:

$$HHV = (T_2 - T_1 - T_{kp}) \cdot C_v \dots\dots\dots (2.12)$$

dimana,

- HHV = Nilai kalor lebih tinggi (kJ/kg)
- T_1 = Temperatur air pendingin sebelum penyalaan (°C)
- T_2 = Temperatur air pendingin sesudah penyalaan (°C)
- T_{kp} = Kenaikan temperatur akibat kawat penyalanya (0,05 °C)
- C_v = Panas jenis bom kalorimeter (73529,6 kJ/kg °C)

Sedangkan, LHV merupakan nilai kalor bahan bakar tanpa panas laten yang berasal dari pengembunan uap air. Umumnya kandungan hidrogen dalam bahan bakar cair berkisar 15% yang berarti setiap satu satuan bahan bakar, 0,15 bagian merupakan hidrogen. Pada proses pembakaran sempurna, air yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar adalah setengah dari jumlah mol hidrogennya.

Selain berasal dari pembakaran hidrogen, uap air yang terbentuk pada proses pembakaran dapat pula berasal dari kandungan air yang memang sudah ada di dalam bahan bakar (*moisture*). Panas laten pengkondensasian uap air pada tekanan parsial 20 kN/m² (tekanan yang umum timbul pada gas buang) adalah sebesar 2400 kJ/kg (Sihaloho, 2009). Besarnya nilai kalor lebih rendah (LHV) dapat dihitung berdasarkan persamaan 2.13 sebagai berikut:

$$LHV = \frac{(m \cdot C_p \cdot \Delta T)}{m} \dots\dots\dots (2.13)$$

2.2.7.5. Kromatografi Gas – Spektrometri Massa (GC-MS)

GC-MS merupakan suatu metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) dan spektrometri massa (MS). Kromatografi gas yaitu salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Kromatografi gas digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase gas. Sedangkan spektrometri massa yaitu suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan ion yang muatannya dapat diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetik seragam (Sirait, 2016).

Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektrometri massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam mengidentifikasikan senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya. Kromatografi gas ini juga mirip dengan distilasi fraksional, karena kedua proses memisahkan komponen dari campuran terutama berdasarkan pada perbedaan titik didih (tekanan uap). Namun, distilasi fraksional pada skala besar, sedangkan GC dapat digunakan pada skala yang lebih kecil (mikro) (Pratiwi, 2017). Hasil dari GC-MS akan membantu dalam melakukan identifikasi terhadap golongan senyawa hidrokarbon maupun oksigenat yang terkandung pada setiap sampel minyak.

Dalam mekanisme reaksi, pembakaran senyawa organik merupakan hal yang sangat kompleks. Selama proses sejumlah ion-ion dan elektron-elektron

dihasilkan dalam nyala. Kehadiran ion dan elektron dapat dideteksi oleh perangkat detektor. Hasil detektor akan direkam sebagai urutan puncak-puncak, dimana setiap puncak mewakili satu senyawa dalam campuran yang melalui detektor. Sepanjang mengontrol kondisi dalam kolom, dapat menggunakan waktu retensi untuk membantu mengidentifikasi senyawa yang tampak. Berdasarkan sifat karakteristik, detektor pada kromatografi gas dibedakan menjadi 2 macam yakni:

a. *Flame ionization detector* (FID)

Flame ionization detector (FID) merupakan salah satu detektor yang paling banyak digunakan untuk alat kromatografi gas. Detektor ini sangat cocok untuk dianalisis senyawa hidrokarbon seperti metana, etana dan lainnya. Selain hidrokarbon, detektor ini juga sangat cocok untuk bahan yang mudah menguap (*volatile*). Detektor ini merespon sebagian besar senyawa organik tetapi tidak udara dan air. Pada detektor ini, sampel mengalami pembakaran dalam nyala api hidrogen. Ion dan partikel bebas terbentuk dalam nyala api. FID adalah detektor dengan konfigurasi yang dapat digunakan untuk komponen yang lebih spesifik. Sebagai contoh dengan menempatkan methanizer di depan FID, komponen yang mengandung karbon dapat mengalami pembentukan metana dengan demikian cocok untuk analisis FID lebih lanjut. Senyawa CO dan CO₂ umumnya dianalisis dengan tipe detektor FID (Poole, 2015).

b. *Thermionic ionization detector* (TID)

Thermionic ionization detector (TID) adalah detektor yang banyak digunakan untuk mendeteksi secara spesifik terhadap senyawa nitrogen (N) dan fosfor (P) dalam kromatografi gas. Komponen utama dalam tipe detektor ini adalah sumber emisi termionik yang dipanaskan secara elektrik dalam bentuk silinder yang tersusun dari alkali. Sumber termionik diposisikan sehingga senyawa sampel dapat menimpa permukaannya dan setiap ionisasi yang dihasilkan kemudian diukur dengan elektroda kolektor yang berdekatan (Poole, 2015).