

LAPORAN PENELITIAN
ANALISIS PENGARUH VARIABEL WAKTU RETENSI PROSES HIDROTHERMAL
***LIQUEFACTION* LIMBAH DISTILASI BIOETANOL GENERASI II**
UNTUK MENGHASILKAN *FINE CHEMICAL*

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Penyelesaian Gelar Diploma IV (D-IV)
Program Studi Teknologi Kimia Industri Pada Sekolah Tinggi Manajemen Industri



Disusun Oleh :

Daniel Sayoga	(1511020)
Yanuar Putra Sulistiadi	(1511023)

KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN REPUBLIK INDONESIA
SEKOLAH TINGGI MANAJEMEN INDUSTRI JAKARTA
PROGRAM STUDI TEKNOLOGI KIMIA INDUSTRI
2015

LAPORAN PENELITIAN
ANALISIS PENGARUH VARIABEL WAKTU RETENSI PROSES HIDROTHERMAL
***LIQUEFACTION* LIMBAH DISTILASI BIOETANOL GENERASI II**

UNTUK MENGHASILKAN *FINE CHEMICAL*

TUGAS AKHIR

**Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Penyelesaian Gelar Diploma IV (D-IV)
Program Studi Teknologi Kimia Industri Pada Sekolah Tinggi Manajemen Industri**



Disusun Oleh :

Daniel Sayoga (1511020)

Yanuar Putra Sulistiadi (1511023)

**KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN REPUBLIK INDONESIA
SEKOLAH TINGGI MANAJEMEN INDUSTRI JAKARTA
PROGRAM STUDI TEKNOLOGI KIMIA INDUSTRI**

2015

ABSTRAK

Bioetanol generasi kedua merupakan salah satu bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar minyak (BBM) yang pembuatannya berasal dari bahan berlignoselulosa seperti tandan kosong kelapa sawit. Proses pengolahan bioetanol generasi kedua juga menghasilkan limbah, antara lain limbah dari proses distilasi berupa *Black Liquor*. Limbah distilasi ini memiliki potensi untuk diproses kembali guna mendapatkan hasil atau produk baru. Penelitian ini bertujuan menghasilkan *Fine Chemical* (bahan kimia adi) dari proses hidrotermal *liquefaction* limbah distilasi bioetanol generasi II dan dihasilkan diharapkan mempunyai nilai tambah yang besar dan dapat diolah menjadi material yang berguna. Pengolahan limbah distilasi ini dapat dilakukan salah satunya dengan cara proses hidrotermal *liquefaction*. Analisa *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dilakukan sebelum melakukan proses untuk mengetahui kadar air dan kandungan didalam limbah. Variasi waktu retensi digunakan untuk mengetahui hasil optimum dari produk. Proses *recovery* digunakan untuk memisahkan *liquid* dan *char* yang dihasilkan dari proses hidrotermal *liquefaction*. Dari hasil pengamatan lapangan diperoleh kadar *liquid* paling banyak (87,71% pada waktu retensi 90 menit). Analisa *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GCMS) dilakukan setelah proses untuk mengetahui kandungan yang terdapat dalam produk. Dari hasil analisa GCMS, diketahui kandungan dalam produk yaitu asam asetat, fenol, dan pirolidin. Kandungan asam asetat paling banyak (83,63%) terdapat pada waktu retensi 60 menit. Kandungan fenol paling banyak (5,72%) terdapat pada waktu retensi 0 menit.

Kata kunci : bioetanol generasi kedua, limbah distilasi, proses hidrotermal, HPLC, GCMS, *Fine Chemical*.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penyusun panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa atas segala karunia serta Ridho-Nya sehingga dapat menyelesaikan Laporan Penelitian ini. Ungkapan terimakasih dan hormat, penyusun tujukan kepada semua pihak yang telah memberikan bimbingan serta motivasi hingga terselesaikannya Laporan Penelitian yang dilaksanakan pada tanggal 4 Febuari – 30 April 2015 di Laboratorium Kimia, Pusat Penelitian Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (PUSPIPTEK), Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong, Tangerang.

Penelitian di Prodi Teknologi Kimia Industri Sekolah Tinggi Manajemen Industri dimaksudkan untuk melatih mahasiswa dalam menerapkan teori dan pengetahuan yang telah diperoleh selama masa kuliah. Dengan tugas penelitian ini, diharapkan mahasiswa memiliki ketrampilan dalam melakukan analisis, sintetis, analogi, generalisasi, mengembangkan hipotesis, mengembangkan konsep, melakukan percobaan dan mengambil keputusan.

Dalam menyelesaikan Laporan Penelitian ini, penyusun mendapat bantuan dari berbagai pihak, oleh karena itu dalam kesempatan ini penyusun ingin mengucapkan terimakasih kepada :

1. Kedua orang tua, keluarga, dan para sahabat penyusun tercinta yang tanpa henti selalu memberikan doa, motivasi dan bimbingan secara intensif
2. Bapak Drs. Achmad Zawawi, MA, MM. selaku Ketua Sekolah Tinggi Manajemen Industri Kementerian Perindustrian RI.
3. Bapak Dr.Ir. Gatot Ibnusantosa, DEA selaku Ketua Prodi Teknologi Kimia Industri Sekolah Tinggi Manajemen Industri Kementerian Perindustrian RI.
4. Bapak Dr.Ir. Agus Mundiyo selaku pembimbing penelitian di Sekolah Tinggi Manajemen Industri Kementerian Perindustrian RI.
5. Bapak Sabar Pangihutan Simanungkalit, MT selaku pembimbing penelitian di Pusat Penelitian Kimia LIPI.
6. Ibu Fitria Ika Aryanti, M.Eng, selaku Sekretaris Jurusan Teknologi Kimia Industri Sekolah Tinggi Manajemen Industri Kementerian Perindustrian RI.
7. Seluruh teman-teman seperjuangan mahasiswa Teknologi kimia industri Sekolah Tinggi Manajemen Industri angkatan 2011 yang telah banyak membantu memberikan saran kepada penyusun.

8. Teman-teman dari Teknologi Kimia Industri Sekolah Tinggi Manajemen Industri dan Universitas Brawijaya yang sudah membantu kami selama penelitian disini.
9. Keluarga Besar Ikatan Mahasiswa Teknologi Kimia Industri (IMTEK) dan rekan Teknologi Kimia Industri Sekolah Tinggi Manajemen Industri Kementerian RI angkatan 2007, 2008, 2009, 2010, 2011 yang telah banyak membantu.
10. Untuk rekan kerja tugas akhir ini, Yanuar Putra Sulistiadi yang telah sabar menghadapi saya selama mengerjakan laporan.
11. Terima kasih untuk Sinta Dewi Khoirunnisa yang selalu menemani dan untuk dukungan, semangat, dan motivasinya.

Seperti pepatah yang mengatakan bahwa *Tak Ada Gading Yang Tak Retak*, begitu pula dengan laporan Penelitian ini yang masih jauh dari kata sempurna, oleh karena itu saran dan kritik yang sifatnya membangun sangat penyusun harapkan untuk penyempurnaan Laporan Penelitian ini.

Jakarta, 27 Agustus 2015

Penyusun

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	
iii	
DAFTAR TABEL	v
DAFTAR GAMBAR	
vi	
ABSTRAK	
vii	
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	
3	
1.3 Tujuan Penelitian	
3	
1.4 Manfaat Penelitian	
3	
1.5 Batasan Masalah	
3	
1.6 Sistematika Penulisan	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Biomassa	
5	
2.2 Lignoselulosa	7
2.2.1 Selulosa	
8	
2.2.2 Hemiselulosa	
9	

2.2.3	Lignin	10
2.3	<i>FineChemical</i>	12
2.4	Bioetanol	13
2.4.1	Bioetanol Generasi 1	14
2.4.2	Bioetanol Generasi 2	15
2.5	Proses Hidrotermal	15
2.6	<i>High Performance Liquid Chromatograph (HPLC)</i>	17
2.6.1	Prinsip Kerja <i>High Performance Liquid Chromatograph (HPLC)</i>	17
2.7	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS)</i>	18
2.7.1	Prinsip Kerja <i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN		
3.1	Waktu dan Tempat Penelitian	21
3.2	Bahan dan Alat yang Digunakan	21
3.2.1	Bahan	21
3.2.2	Alat	21
3.3	Penetapan Variabel	22
3.3.1	Variabel Tetap	22

3.3.2	Variabel Tidak Tetap	22
3.4	Sumber Data	22
3.5	Bagan Alir Penelitian	23
3.5.1	Proses Recovery	26
3.5.2	Pengujian dengan GCMS	26
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Analisa Persiapan Bahan Baku	27
4.2	Proses Tertutup Menggunakan Reaktor	27
4.2.1	Proses dengan Variasi Waktu Retensi	28
4.3	Neraca Massa	29
4.4	Hasil Analisa GCMS	30
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan	33
5.2	Saran	33
DAFTAR PUSTAKA		
		34
LAMPIRAN A		
		37
LAMPIRAN B		
		42

LAMPIRAN C

45

LAMPIRAN D

46

LAMPIRAN E

51

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Jenis biomassa dan rasio ketersediaan energi	6
Tabel 2.2 Komposisi kimia bahan lignoselulosa dari TKKS	8
Tabel 2.3 Sifat kimia Selulosa, Hemiselulosa, dan Lignin	12
Tabel 4.1 Hasil Pengolahan Data GC-MS dengan basis bahan baku	31
Tabel A.1 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 0 Menit	37
Tabel A.2 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 30 Menit	38
Tabel A.3 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 60 Menit	39

Tabel A.4 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 90 Menit

40

Tabel A.5 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 120 Menit

41

Tabel D.1 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 0 menit

46

Tabel D.2 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 30 menit

47

Tabel D.3 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 60 menit

48

Tabel D.4 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 90 menit

49

Tabel D.5 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 120 menit

50

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur selulosa	8
Gambar 2.2 Struktur unit-unit penyusun hemiselulosa	10
Gambar 2.3 Struktur unit-unit penyusun lignin	11
Gambar 2.4 Gambar Blok Diagram	17
Gambar 2.5 Prinsip kerja <i>High Performance Liquid Chromatograph</i> (HPLC)	18
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian24
Gambar 3.2 Reaktor Hidrothermal	25
Gambar 4.1 Hasil pengamatan variasi waktu retensi secara keseluruhan	28
Gambar 4.2 Neraca Massa dengan Variasi Waktu Retensi	29
Gambar 4.3 Grafik Hasil Pengolahan Data GCMS dengan basis bahan baku	32
Gambar D.1 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu 0 Menit	46
Gambar D.2 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu 30 Menit	47
Gambar D.3 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu 60 Menit	48
Gambar D.4 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu 90 Menit	49
Gambar D.5 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu 120 Menit	50
Gambar E.1 Sampel Waktu Retensi 0 menit	51

Gambar E.2 Sampel Waktu Retensi 30 menit

51

Gambar E.3 Sampel Waktu Retensi 60 menit

51

Gambar E.4 Sampel Waktu Retensi 90 menit

52

Gambar E.5 Sampel Waktu Retensi 120 menit

52

Gambar E.6 Reaktor Hydrothermal Liquefaction.....

.....52

ABSTRAK

Bioetanol generasi kedua merupakan salah satu bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar minyak (BBM) yang pembuatannya berasal dari bahan berlisin selulosa seperti tandan kosong kelapa sawit. Proses pengolahan bioetanol generasi kedua juga menghasilkan limbah, antara lain limbah dari proses distilasi berupa *Black Liquor*. Limbah distilasi ini memiliki potensi untuk diproses kembali guna mendapatkan hasil atau produk baru. Penelitian ini bertujuan menghasilkan *Fine Chemical* (bahan kimia adi) dari proses hidrotermal *liquefaction* limbah distilasi bioetanol generasi II dan dihasilkan diharapkan mempunyai nilai tambah yang besar dan dapat diolah menjadi material yang berguna. Pengolahan limbah distilasi ini dapat dilakukan salah satunya dengan cara proses hidrotermal *liquefaction*. Analisa *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dilakukan sebelum melakukan proses untuk mengetahui kadar air dan kandungan didalam

limbah. Variasi waktu retensi digunakan untuk mengetahui hasil optimum dari produk. Proses *recovery* digunakan untuk memisahkan *liquid* dan *char* yang dihasilkan dari proses hidrotermal *liquefaction*. Dari hasil pengamatan lapangan diperoleh kadar *liquid* paling banyak (87,71% pada waktu retensi 90 menit). Analisa *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GCMS) dilakukan setelah proses untuk mengetahui kandungan yang terdapat dalam produk. dari hasil analisa GCMS, diketahui kandungan dalam produk yaitu asam asetat, fenol, dan pirolidin. Kandungan asam asetat paling banyak (83,63%) terdapat pada waktu retensi 60 menit. Kandungan fenol paling banyak (5,72%) terdapat pada waktu retensi 0 menit.

Kata kunci : bioetanol generasi kedua, limbah distilasi, proses hidrotermal, HPLC, GCMS, *Fine Chemical*.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia adalah produsen minyak kelapa sawit terbesar di dunia dengan luas perkebunan kelapa sawit lebih dari 6 juta hektar. Indonesia merupakan daerah tropis yang cocok digunakan sebagai lahan budidaya tanaman kelapa sawit. Dalam kenyataannya setiap wilayah memiliki karakteristik iklim dan curah hujan yang berbeda-beda, yang nantinya berujung pada pertumbuhan kelapa sawit yang berbeda-beda pula. Lokasi perkebunan kelapa sawit terluas berada di Riau dengan luas wilayah sebesar 1.500.000 hektar. Jumlah produksi kelapa sawit di Indonesia setiap tahunnya terus meningkat. Pada tahun 2005 jumlah produksi kelapa sawit sebesar 10.375.792 ton meningkat pada tahun 2013 sebesar 20.577.976 ton.

Kelapa sawit memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi dan dapat diolah menjadi minyak sawit yang bermanfaat untuk bidang pangan maupun non-pangan. Dalam pengolahan 1 ton Tandan Buah Segar (TBS) kelapa sawit, dihasilkan 160-200 kg minyak mentah, 230-250 kg tandan kosong kelapa sawit, 130-150 kg serat, 65 kg cangkang, dan 55-60 kg biji. Karena ketersediaannya yang melimpah dan belum banyak dimanfaatkan, Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) berpotensi tinggi untuk diolah kembali menjadi produk baru yang lebih bernilai.

Salah satu pemanfaatan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) yakni dapat diolah menjadi bioetanol generasi II. Bioetanol generasi II ini memanfaatkan biomassa lignoselulosa yang terkandung dalam limbah pertanian seperti Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). Kandungan selulosa dan hemiselulosa yang terdapat dalam Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) inilah yang nantinya dikonversi menjadi bioetanol generasi kedua

PP-Kimia LIPI telah mengembangkan bioetanol generasi II dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). Proses pembuatan bioetanol berbasis biomassa lignoselulosa Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) di

PP-Kimia LIPI terdiri dari 4 tahapan proses, yaitu *pretreatment*, sakarifikasi, fermentasi, dan distilasi. Pada proses *pretreatment* dilakukan secara fisika dan kimia. Untuk *pretreatment* secara fisika menggunakan suhu dan tekanan, sedangkan *pretreatment* secara kimia menggunakan larutan alkali atau NaOH. Proses *pretreatment* ini dilakukan untuk menghilangkan kandungan lignin. Proses sakarifikasi dilakukan untuk mengubah selulosa dan hemiselulosa menjadi glukosa dan xylosa, pada proses ini menggunakan bantuan asam dan enzim. Enzim yang digunakan dalam proses ini adalah enzim *selulase* (c-tec) dan enzim xylanase (h-tec). Pada proses fermentasi ini glukosa diubah menjadi etanol dengan menggunakan *yeast* (*Saccharomyces cereviceae*) dan dihasilkan etanol dengan kemurnian 5-7%. Kemudian etanol dengan kemurnian 5-7% di destilasi dengan titik didih 78°C menggunakan distilator sehingga dihasilkan etanol dengan kemurnian 96%.

Pada produksi bioetanol generasi-2 dari tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang terdapat pada PP-Kimia LIPI ini juga menghasilkan limbah, antara lain limbah dari proses *pretreatment* dan limbah dari proses distilasi. Limbah dari proses *pretreatment* yakni berupa *black liquor*. *Black liquor* ini memiliki kandungan lignin, sedikit hemiselulosa dan larutan NaOH. Sedangkan limbah dari proses distilasi adalah limbah hasil destilasi pemurnian bioetanol dengan titik didih 78°C. Limbah destilasi ini merupakan limbah paling akhir produksi bioetanol generasi kedua yang masih belum dimanfaatkan dan langsung dibuang ke lingkungan.

Limbah distilasi ini masih memiliki kandungan glukosa, xilosa, dan etanol sehingga memiliki potensi untuk di proses kembali guna mendapatkan hasil atau produk baru. Pengolahan limbah distilasi ini dapat dilakukan salah satunya dengan cara proses hidrotermal *liquefaction*. Proses hidrotermal merupakan suatu proses yang sangat ideal untuk bahan baku basah misalnya lumpur atau *slurry*. Proses hidrotermal *liquefaction* menggunakan perlakuan termal dengan suhu dan tekanan tinggi untuk menghasilkan liquid, char, dan gas.

1.2 Perumusan Masalah

Rumusan masalah yang diambil adalah:

1. Bagaimana limbah bioetanol generasi II dapat diubah menjadi material yang berguna ?
2. Proses apa yang digunakan untuk mengubah limbah distilasi bioetanol generasi II menjadi material yang berguna?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Menghasilkan *Fine Chemical* (bahan kimia adi) dari proses hidrotermal *liquefaction* limbah distilasi bioetanol generasi II
2. *Fine Chemical* (bahan kimia adi) yang dihasilkan diharapkan mempunyai nilai tambah yang besar dan dapat diolah menjadi material yang berguna.

1.4 Manfaat Penelitian

1. diharapkan dari limbah distilasi bioetanol generasi II mempunyai nilai tambah yang besar .
2. Mengetahui waktu retensi optimum untuk menghasilkan *Fine Chemical* yang efisien.

1.5 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini antara lain:

1. Bahan baku yang digunakan adalah limbah distilasi bioetanol generasi II dari *Pilot Plant* Pusat Penelitian Kimia - LIPI.
2. Proses yang digunakan adalah proses hidrotermal *liquefaction* dengan variasi waktu retensi.

1.6 Sistematika Penulisan

Bagian ini merupakan gambaran secara keseluruhan. Di dalamnya terdapat lima bab yang masing-masing berkaitan erat. Adapun susunan kelima bab tersebut sebagai berikut :

Bab I Pendahuluan

Bab ini terdiri dari latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian dan sistematika penulisan.

Bab II Tinjauan Pustaka

Memuat dasar teori kelapa sawit, tanda kelapa sawit , limbah distilasi bieotanol generasi kedua ,serta segala hal yang berhubungan dengan proses pembuatan *fine chemical*

Bab III Metode Penelitian

Bab ini berisi uraian tentang materi penelitian, yaitu menyangkut, persiapan penelitian, bahan dan alat yang digunakan, prosedur pelaksanaan penelitian (penetapan variabel, tempat pelaksanaan penelitian dan bagan alir penelitian).

Bab IV Hasil dan Pembahasan

Bab ini berisi tentang hasil pengamatan yang berupa data-data.

Bab V Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan memuat pernyataan singkat dan tepat yang dijabarkan dari hasil penelitian dan pembahasan untuk membuktikan hipotesis atau menjawab 4 permasalahan.Saran dibuat berdasarkan pengalaman dan pertimbangan penulis yang ditujukan kepada para peneliti dalam bidang sejenis yang ingin melanjutkan, mengembangkan atau menerapkan penelitian yang sudah dihasilkan.

BAB II

Tinjauan Pustaka

2.1 Biomassa

Secara umum biomass merupakan bahan yang dapat diperoleh dari tanaman baik secara langsung maupun tidak langsung dimanfaatkan sebagai energi atau bahan dalam jumlah besar. “secara tidak langsung“ mengacu pada produk yang diperoleh melalui peternakan dan industri makanan. Biomassa disebut juga sebagai “fitomassa” dan seringkali diterjemahkan sebagai bioresource atau sumber daya yang diperoleh dari hayati. Basis sumber daya meliputi ratusan dan ribuan spesies tanaman, daratan dan lautan, berbagai sumber pertanian, perhutanan dan limbah residu dan proses industri, limbah dan kotoran hewan. Biomassa jenis perkebunan seperti kayu putih, poplar hibrid, kelapa sawit, rumput gajah, dan lain lain.

Biomassa secara spesifik merujuk pada limbah pertanian seperti jerami, sekam padi, limbah perhutanan seperti serbuk gergaji, tinja kotoran hewan, sampah dapur, lumpur kubangan, dan sebagainya. Dalam kategori tanaman, yang termasuk biomassa adalah kayu putih, poplar hybrid, kelapa sawit tebu, rumput, rumput laut, dan lain-lain.

Ada berbagai konversi yang bisa digunakan untuk merubah kualitas biomassa sesuai dengan tujuan penggunaannya. Ada teknik fisika, kimia, dan biologi.

Konversi fisika termasuk penggerusan, dan pengukusan untuk mengurai struktur biomassa dengan tujuan meningkatkan luas permukaan sehingga proses selanjutnya yaitu kimia, termal, dan biologi bisa dipercepat. Proses ini juga meliputi pemisahan, ekstraksi, penyulingan dan sebagainya untuk mendapatkan bahan berguna dari biomassa serta proses pemampatan, pengeringan atau kontrol kelembaban dengan tujuan membuat biomassa lebih mudah diangkut dan disimpan.

Konversi kimia meliputi hidrolisis, oksidasi parsial, pembakaran, karbonisasi, pirolisis, reaksi hidrotermal untuk penguraian biomassa, serta

polimerisasi, hidrogenasi untuk membangun molekul baru atau pembentukan kembali biomassa.

Konversi biologi umumnya terdiri atas proses fermentasi seperti fermentasi etanol, fermentasi metana, fermentasi aseton-butanol, dan perlakuan enzimatik yang berperan penting pada penggunaan bioetanol generasi kedua.

Unsur kimia yang terkandung dalam biomassa adalah karbon (C) yang berbasis campuran molekul organik yang hidrogen (H), oksigen (O), nitrogen (N) dan sejumlah kecil atom lainnya, termasuk alkali, alkali tanah dan logam berat.

Biomassa dapat berupa sumber daya biologi yang utuh, sisa panen, limbah pengolahan/limbah penggunaan atau kotoran ternak. Jenis biomassa yang banyak digunakan adalah sisa limbah dari kehidupan sehari-hari akan tetapi perlu dipertimbangkan ketersediaan stok biomassa sehingga potensi energi yang dihasilkan dari keseluruhan stok saat ini bisa diperkirakan. Berikut jenis biomassa dan rasio ketersediaan energi.

Tabel 2.1 Jenis biomassa dan rasio ketersediaan energi

Jenis Limbah	Jenis biomassa	Rasio ketersediaan energi (%)
Limbah pertanian	Padi, gandum, jagung, akar dan umbi, tebu (residu hasil panen)	25
Limbah peternakan	Sapi, kambing, domba, babi, kuda, kerbau, unta, unggas	12,5
Limbah kehutanan	Kayu industri	75
	Kayu bahan bakar	25
	Total limbah kayu	100

Bagan diatas menunjukkan bahwa bagian terbesar potensi energi limbah biomassa (nilai tahunan) berasal dari biomassa limbah kehutanan, yaitu sekitar 22 EJ terutama dari sisa kayu yang menyumbang sebesar 15 EJ, yaitu sekitar dua pertiga dari limbah biomassa kehutanan yang setara dengan 36% dari total sumber daya biomassa. Terdapat sekitar 15 EJ biomassa dari limbah pertanian. Setiap jenis biomassa yang ada didalam

biomassa pertanian berkontribusi rata-rata sekitar 1,5-3,5 EJ. Di sisi lain, biomassa jenis kotoran ternak hanya menyumbang sekitar 5,4 EJ dimana penyumbang utama adalah kotoran sapi yaitu sekitar 2,8 EJ.

2.2 Lignoselulosa

Lignoselulosa adalah istilah yang biasa digunakan untuk menyebut suatu bahan yang mengandung (utamanya) lignin, selulosa, dan hemiselulosa. Bahan lignoselulosa adalah komponen penyusun dinding sel tanaman terutama pada bagian batang dan penggunaan istilah lignoselulosa ini lebih banyak mengarah kepada limbah tanaman pertanian atau perkebunan seperti pucuk daun tebu, jerami padi, bonggol jagung, dsb. Pada lignoselulosa, senyawa yang sebetulnya ingin dimanfaatkan adalah hemiselulosa dan utamanya selulosa. Hemiselulosa dan selulosa sebagai polisakarida bisa dipecah menjadi monosakarida (gula sederhana) yang nantinya bisa digunakan sebagai bahan utama pembuatan bahan kimia (glukosa, xilosa, cilitol, furfural, dll), bahan bakar (bioetanol), biopolimer (selulosa dan turunannya), bahan pakan, dan produksi enzim. Ketersediaan bahan lignoselulosa yang melimpah di dunia membuat kajian mengenai pemanfaatan bahan ini menjadi sangat menarik. Lignoselulosa dilihat sangat berpotensi menjadi sumber daya alam terbarukan yang cukup menjanjikan untuk bisa menggantikan bahan bakar fosil dan juga untuk pemanfaatan lainnya.

Hemiselulosa dan selulosa pada struktur bahan lignoselulosa terikat (diselubungi) oleh lignin. Struktur lignin sendiri sangat rapat dan kuat sehingga menyulitkan bagi enzim pemecah hemiselulosa dan selulosa untuk bisa masuk ke dalam dan bekerja memecah hemiselulosa dan selulosa menjadi gula sederhana. Untuk membantu kerja enzim, maka terlebih dulu harus dilakukan pretreatment atau perlakuan pendahuluan untuk memecah atau melonggarkan struktur lignin sehingga enzim dapat masuk ke dalam untuk memecah hemiselulosa dan selulosa. Selain lignin, faktor lain yang juga dapat menghambat kerja enzim adalah struktur selulosa itu sendiri. Struktur selulosa terbagi menjadi dua yaitu *crystalline* region (struktur

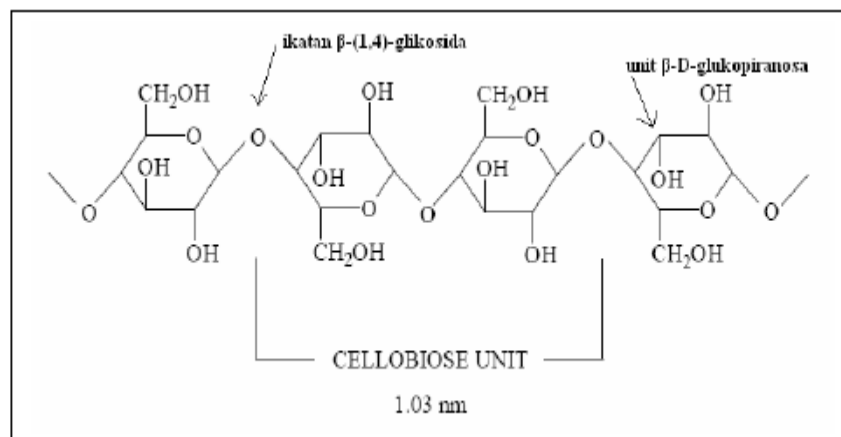
selulosa lurus dan rapat) dan amorphous region (struktur selulosa lebih renggang). Struktur kristalin selulosa adalah salah satu yang dapat menghambat kerja enzim. Selain merusak struktur lignin, pretreatment juga dapat mengubah struktur kristalin selulosa menjadi struktur yang lebih renggang (amorph). Komposisi kimia dari beberapa bahan *lignoselulosa* dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2.2 Komposisi kimia bahan *lignoselulosa* dari TKKS
 (*Darnoko,1995 dan **Herawan & Meta,-)*⁴

Bahan lignoselulosa	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)
Tandan Kosong Kelapa Sawit*	35,71	29,86	21,97
Tandan Kosong Kelapa Sawit**	37,5	28,6	21

1.2.1 Selulosa

Selulosa adalah komponen utama kayu, kira 40-50% kayu kering. Selulosa merupakan homopolisakarida yang tersusun atas unit-unit β -D-glukopiranososa yang terkait satu sama lain dengan ikatan-ikatan β -(1,4)-glukosida, yang ditunjukkan oleh gambar 1.



Gambar 2.1 Struktur selulosa (Ibrahim 1998)*⁹.

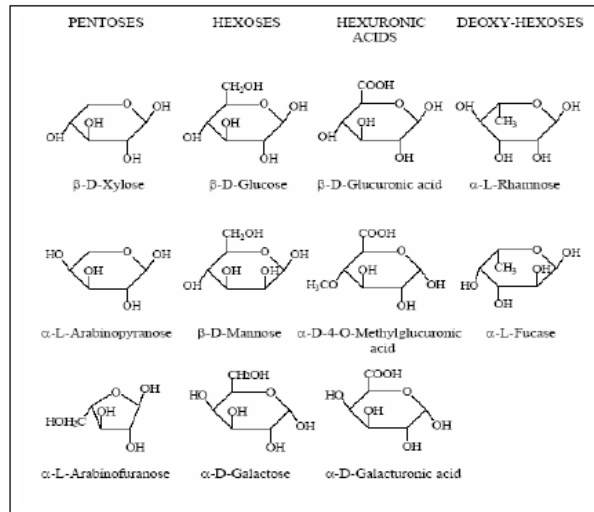
Molekul-molekul selulosa seluruhnya berbentuk linier dan mempunyai kecenderungan kuat membentuk ikatan-ikatan hidrogen intra-

dan intermolekul. Sebagai struktur yang berserat dan ikatan-ikatan hidrogen yang kuat, selulosa mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut. Selulosa tidak berwarna, tidak mempunyai rasa dan bau, tidak larut dalam air atau larutan basa, relatif stabil terhadap panas, tidak meleleh jika dipanaskan, mulai terurai (dekomposisi) pada temperatur 260-270°C, tahan terhadap hidrolisis, dan stabil terhadap oksida.

Selulosa akan larut dalam larutan asam mineral dengan konsentrasi tinggi (akibat hidrolisis), dan jika hidrolisinya belum berlansung terlalu jauh maka selulosa dapat diendapkan kembali membentuk fragmen-fragmen padatan polimer dengan berat molekul yang lebih kecil melalui pengenceran larutan dalam asam kuat tersebut dan air. Selulosa baru mengalami hidrolisis dalam asam mineral encer pada temperatur yang tinggi (>100 °C).

1.2.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa termasuk dalam kelompok polisakarida heterogen yang dibentuk melalui jalan biosintesis yang berbeda dari selulosa. Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomer hemiselulosa terdiri dari D-glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-xilosa, L-arabiosa, dan sejumlah kecil L-ramnosa disamping menjadi asam D-glukuronat, asam 4-O-metil-D-glukuronat, dan asam D-galakturonat. Kebanyakan hemilulosa mempunyai derajat polimerisasi hanya 200 (Palonen, 2004; Sjostrom, 1998)*¹⁹ dan ²³. Hemiselulosa mempunyai rantai polimer yang pendek an tak berbentuk, oleh karena itu sebagian besar dapat larut dalam air. Rantai utamadari hemiselulosa dapat berupa homopolimer (umumnya terdiri dari satu jenis gula yang berulang) atau juga heteropolimer (campurannya beberapa jenis gula) (Ibrahim.1998)*⁹. struktur unit penyusun hemiselulosa dapat dilihat pada gambar 2.



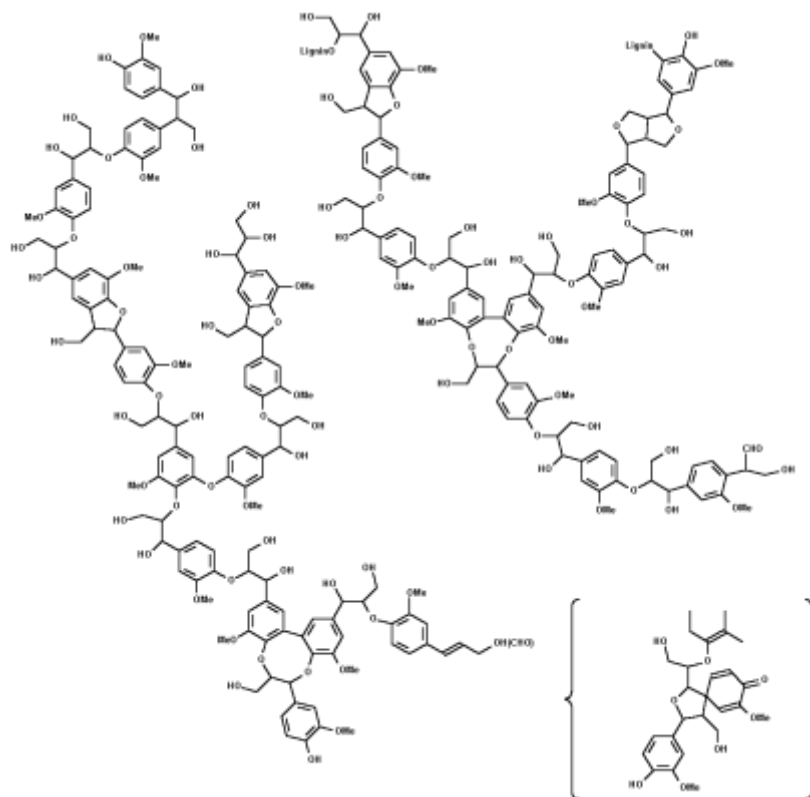
Gambar 2.2 Struktur unit-unit penyusun hemiselulosa (Ibrahim,1998)*⁹

2.2.3 Lignin

lignin adalah kompleks, hidrofobik polietilena polimer aromatik. di alam, ligni adalah mestly yang ditemukan sebagai bagian integral dari dinding sel tanaman, tertanam dalam matriks polimer karbohidrat dan selulosa, hemiselulosa. isolasi asli ligni rumit, dimana sama sekali mungkin (Fengel and Wegener, 1983)*⁵. Pengamatan yang baru telah memberikan indikasi bahwa semua lignin tidak homogen dalam struktur. Lignin tampaknya terdiri dari daerah amorphous dan bentuk-bentuk yang terstruktur seperti lonjong partikel dan globules (Novikova *et al.*, 2002)*¹⁷. Lignin di dinding sel tanaman yang lebih tinggi ini tidak amorf. Phenly cincin softword lignin telah ditunjukkan untuk menjadi selaras preferentially di pesawat dari dinding sel (Agarwal and Atalla, 1986; Atalla dan Agarwall, 1985)*².

Kelompok-kelompok fungsional yang mempengaruhi reaktivitas lignin termasuk gratis hidroksil fenolik, methoxyl, benzylic hidroksil, gugus karbonil. guaiacyl lignin berisi kelompok hidroksil fenolik lebih daripada syringyl (Sjostrom, 1981)*²³. Skema struktural lignin softword, termasuk struktur dibenzodioxacin yang baru, dibangun by Brunow (1998)*³ figure 2.

Struktur kimia lignin asli pada dasarnya mengubah di bawah temperatur tinggi dan kondisi asam, seperti kondisi selama uap pretreatment. pada suhu reaksi lebih tinggi dari pada 200⁰C, lignin telah menunjukkan agglomerated menjadi partikel yang lebih kecil dan dipisahkan dari selulosa (Tanahashi *et al.* 1983)*²⁵. Sebuah studi pada uap meledak softwood telah menunjukkan bahwa lignin menjadi lebih kental dan reaktif group pada α -posisi, seperti kelompok hidroksil dan eter, teroksidasi untuk gugus karbonil atau menghasilkan kasi benzlic, yang dari obligasi C-C, menyebabkan hilangnya reaktivitas di α -position. Larut lignin derivatif (lignosulfonates) dibentuk di sulfite Pengusahaan pulp dari proses pada suhu yang tinggi dengan belerang dioxida dan hidrogen ion sulfite sebagai pengusahaan pulp dari bahan kimia. Lignin dilarutkan dalam natrium hidroksida atau campuran natrium hidroksida dan natrium sulfida disebut lignin sulfat (kraft) (Sjostrom, 1981)*²³



Gambar 2.3 Struktur unit-unit penyusun Lignin

Sifat kimia dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin dapat dilihat pada tabel 2.3.

Tabel 2.3 Sifat kimia Selulosa, Hemiselulosa, dan Lignin

No	Selulosa	Hemiselulosa	Lignin
1	Tidak larut dalam air	Sedikit larut dalam air	Tidak larut dalam air
2	Larut dalam larutan asam pekat, seperti H ₂ SO ₄ 72%, HCL 40%, atau 85% H ₃ PO ₄ terhidrolisis lebih cepat pada temperatur yang lebih tinggi	Larut dan terhidrolisis dalam asam mineral	Tidak larut dalam asem mineral kuat
3	Tidak larut dalam asam organik	Larut dan terhidrolisis dalam asam organik pekat	Larut persial dalam berbagai senyawa organik teroksigenasi
4	Tidak larut dalam larutan alkali hidroksida. Larutan alkali hidroksida menggembungkan selulosa beberat molekul rendah	Larut dalam larutan alkali	Larut dalam larutan alkali encer

2.3 *Fine Chemical*

Fine Chemical merupakan bahan kimia yang kompleks, tunggal, zat kimia murni, diproduksi dalam jumlah terbatas pada tanaman serbaguna dengan proses bioteknologi atau proses kimia bertahap. Mereka digambarkan secara spesifik, digunakan untuk diproses lebih lanjut dalam industri kimia dan dijual lebih dari \$ 10 / kg (lihat perbandingan bahan kimia, komoditas dan spesialisasi). *Fine Chemical* dibagi atas dasar nilai tambah (blok bangunan, zat menengah lanjutan atau bahan aktif), atau jenis transaksi bisnis, yaitu produk standar atau eksklusif.

Fine Chemical diproduksi dalam jumlah terbatas (<1000 ton / tahun) dan dengan harga yang relatif tinggi (> \$ 10 / kg) sesuai dengan spesifikasi, terutama oleh sintesis organik tradisional di pabrik kimia serbaguna. *Fine Chemical* digunakan sebagai bahan awal untuk bahan kimia khusus, terutama obat-obatan, biofarmasi dan bahan kimia pertanian. Manufaktur kustom untuk industri ilmu kehidupan memiliki peran besar. Namun, sebagian besar dari total volume produksi *Fine Chemical* diproduksi oleh

pengguna besar. Istilah "*Fine Chemical*" berbeda dengan istilah "bahan kimia berat", yang diproduksi dan ditangani dalam jumlah besar dan umumnya dalam keadaan mentah. Sejak akhir 1970-an, *Fine Chemical* telah menjadi bagian penting dari industri kimia. Total nilai produksi sebesar \$85 miliar dibagi sekitar 60/40 antara produksi rumahan oleh konsumen utama, industri ilmu kehidupan di satu sisi, dan industri bahan kimia di sisi lain.

2.4 Bioetanol

Etanol (etil alkohol) merupakan cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, tak berwarna, memiliki bau khas alkohol, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Etanol termasuk ke dalam alkohol rantai tunggal, dengan rumus kimia C_2H_5OH . Rumus empiris CHO dengan berat molekul 46,07 g/mol. Etanol dapat dibuat dari bahan nabati yang mengandung gula, pati atau lignoselulosa yang dikenal dengan istilah bioetanol.

Bioetanol dapat diproduksi melalui proses fermentasi oleh khamir. Khamir merupakan jamur bersel satu yang bersifat mikroskopis, tidak memiliki flagel, tetapi ada beberapa yang membentuk filamen, bersifat saprofit dan parasit. Khamir tumbuh baik pada kondisi aerobik, walaupun demikian beberapa khamir dapat tumbuh pada kondisi anaerobik. Khamir dapat tumbuh dan memfermentasi gula menjadi etanol pada pH 3.5-6.0 dan suhu 28-35 °C. Fermentasi etanol memerlukan waktu 30-72 jam dengan suhu optimum untuk fermentasi antara 25-30 °C, dan kadar gula berkisar antara 10-18% .

Khamir akan mengubah gula sederhana menjadi etanol melalui jalur Embden Meyerhoff-Parnas (EMP). EMP mengubah glukosa menjadi asam piruvat melalui reaksi oksidasi-reduksi. Asam piruvat yang dihasilkan kemudian didekarboksilasi menjadi asetaldehida lalu mengalami dehidrogenasi sehingga terkonversi menjadi etanol. Bioetanol dapat diproduksi dari berbagai biomassa hasil pertanian, namun secara tradisional bahan hasil pertanian yang digunakan adalah yang mengandung gula dan pati.

Gula sederhana dapat langsung digunakan oleh khamir, sedangkan pati dapat dengan mudah dikonversi dahulu menjadi glukosa oleh enzim atau asam, kemudian difermentasi oleh khamir menjadi etanol. memproduksi etanol dari jagung, limbah jagung dan tongkol jagung dan memperlihatkan kemampuan *Saccharomyces cerevisiae* dalam menggunakan fraksi hemiselulosa sebagai sumber karbon untuk fermentasi etanol.

2.4.1 Bioetanol Generasi 1

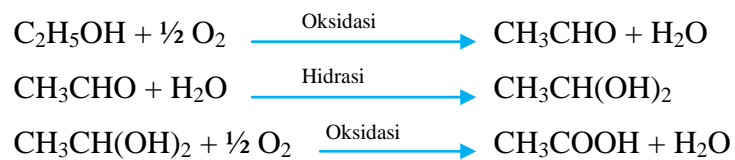
Bioetanol generasi satu dibuat dari bahan bergula atau berpati melalui proses fermentasi. Bahan tersebut antara lain: tepung ubi kayu, nira batang sorgum manis, molasses tebu, nira aren, nira kelapa atau tanaman palma lainnya maupun bahan bergula atau berpati lainnya, misalnya sagu. Bioetanol ini kemudian diproses dehidrasi untuk menghilangkan airnya sehingga diperoleh bioetanol dengan kadar 99,95% atau biasa disebut *full grade* bioetanol yang siap dicampur dengan premium. Bioetanol ini yang sekarang dicampurkan dan diproses oleh Pertamina menjadi biopremium dan dijual di pompa bensin.

2.4.2 Bioetanol Generasi 2

Kimia LIPI telah mengembangkan bioetanol generasi-2 dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). Proses pembuatan bio-etanol berbasis biomassa lignoselulosa Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) di PP-Kimia LIPI terdiri dari 4 tahapan proses, yaitu *pretreatment*, sakarifikasi, fermentasi, dan ditilasi. Pada proses *pretreatment* dilakukan secara fisika dan kimia. Untuk *pretreatment* secara fisika menggunakan suhu dan tekanan, sedangkan *pretreatment* secara kimia menggunakan larutan alkali atau NaOH. Proses *pretreatment* ini dilakukan untuk menghilangkan kandungan lignin. Proses sakarifikasi dilakukan untuk mengubah selulosa dan hemiselulosa menjadi glukosa dan xylosa, pada proses ini menggunakan bantuan asam dan enzim. Enzim yang digunakan dalam proses ini adalah enzim *selulase* (c-tec) dan enzim *xylanase* (h-tec). Pada proses fermentasi

ini glukosa diubah menjadi etanol dengan menggunakan *yeast* (*Saccharomyces cerevisiae*) dan dihasilkan etanol dengan kemurnian 5-7%. Kemudian etanol dengan kemurnian 5-7% di destilasi dengan titik didih 78°C menggunakan distilator sehingga dihasilkan etanol dengan kemurnian 96%.

Pada produksi bioetanol generasi-2 dari tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang terdapat pada PP-Kimia LIPI ini juga menghasilkan limbah, salah satunya limbah dari proses distilasi berupa *slurry*. Limbah distilasi ini masih memiliki kandungan glukosa, xilosa, dan etanol sehingga memiliki potensi untuk di proses kembali guna mendapatkan hasil atau produk baru. Pengolahan limbah distilasi ini dapat dilakukan salah satunya dengan cara proses hidrotermal *liquefaction*. Proses hidrotermal merupakan suatu proses yang sangat ideal untuk bahan baku basah misalnya lumpur atau *slurry*. Proses hidrotermal *liquefaction* menggunakan perlakuan termal dengan suhu dan tekanan tinggi untuk menghasilkan liquid, char, dan gas. Reaksi pembentukan etanol menjadi asam asetat di dalam proses hidrotermal adalah sebagai berikut :



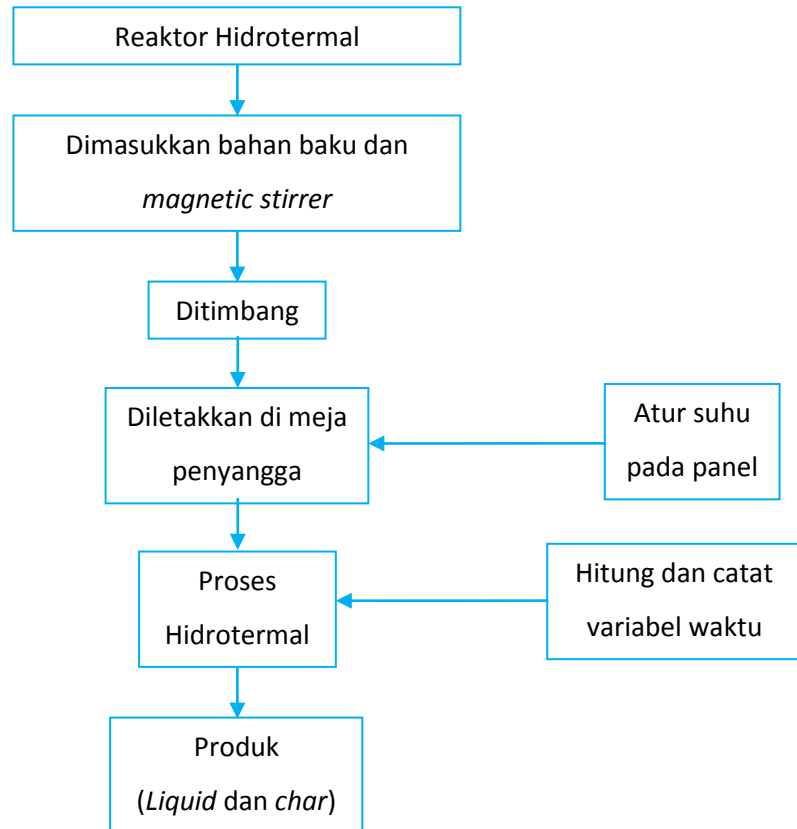
2.5 Proses Hidrotermal

Hidrotermal terbentuk dari kata hidro yang berarti air dan termal yang berarti panas, sehingga dapat diperkirakan metode hidrotermal menggunakan panas dan air yang sifatnya merubah larutan menjadi padatan. Pada praktiknya, metode ini melibatkan pemanasan reaktan dalam wadah *tertutup* (*autoclave*) menggunakan air. D alam wadah tertutup, tekanan meningkat dan air tetap sebagai cairan. Metoda hidrotermal (penggunaan air sebagai pelarut di atas titik didihnya) harus dilakukan pada sistem yang tertutup untuk mencegah hilangnya pelarut saat dipanaskan di atas titik didihnya. Jika pemanasan air mencapai di atas titik didih normalnya yaitu 373 K, maka disebut “*super heated water*”.

Kondisi saat tekanan meningkat di atas tekanan atmosfer dikenal sebagai kondisi hidrotermal. Kondisi hidrotermal terdapat secara alamiah dan beberapa mineral seperti zeolit alam terbentuk melalui proses ini (ismagilov, 2012)*¹⁰. Sintesis hidrotermal merupakan teknik atau cara kristalisasi suatu bahan atau material dari suatu larutan dengan kondisi suhu dan tekanan tinggi. Sintesis hidrotermal secara umum dapat didefinisikan sebagai metode sintesis suatu kristal yang sangat ditentukan oleh kelarutan suatu mineral dalam air yang bersuhu (temperatur maksimum pada alat 400°C) dan bertekanan tinggi (tekanan maksimum pada alat 400 Bar). Proses pelarutan dan pertumbuhan kristalnya dilakukan dalam bejana tertentu yang disebut otoklaf (autoclave), yaitu berupa suatu wadah terbuat dari baja yang tahan pada suhu dan tekanan tinggi. Pertumbuhan kristal terjadi karena adanya gradient temperature yang diatur sedemikian rupa sehingga pada bagian yang lebih panas akan terjadi reaksi larutan, sedangkan pada bagian yang lebih dingin terjadi proses supersaturasi dan pengendapan kristal. Teknologi ini dikenal dengan istilah metode hidrotermal (Agustinus, 2009)*¹.

Pada mulanya, hidrotermal merupakan istilah yang digunakan pada lingkungan kegiatan keilmuan geologi. Sudah sejak dahulu para ahli geokimia dan mineralogi mempelajari dan berkiprah dalam penelitian kesetimbangan fase hidrotermal. Peletakan dasar-dasar tentang media reaktif pada suhu dan tekanan tertentu untuk proses hidrotermal telah dilakukan oleh Morey (1953) dari Carnegie Institution, yang kemudian juga dikembangkan oleh Bridgman dari Harvard University. Boyliss, et al, (1970) telah melakukan sintesis hidrotermal terhadap dolomit atau kalsit, kuarsa dan kaolinit pada temperatur rendah (200 – 300°C) dengan tekanan diatas 90 bar. Somiya, et al, 2000, mengemukakan bahwa sintesis hidrotermal untuk menghasilkan bubuk halus dapat dilakukan dari temperatur yang rendah (100°C) hingga ke temperatur tinggi (10.000°C) pada kondisi tekanan 1 atm hingga beberapa kilobar. Sedangkan Bertone, et al, 2003, telah melakukan sintesis hidrotermal untuk menghasilkan kristal kuarsa yang sangat halus (nanocrystal). Berbagai kondisi eksperimen yang

dilakukan, mulai dari variasi temperatur reaksi (200 – 300°C) dengan lama waktu reaksi bervariasi dari 1 hari, 3 hari, 20 hari bahkan hingga 40 hari dengan berbagai macam jenis produk kristal yang dihasilkan (Agustinus, 2009)*¹. Blok diagram proses hidrotermal dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Blok Diagram Proses Hidrotermal

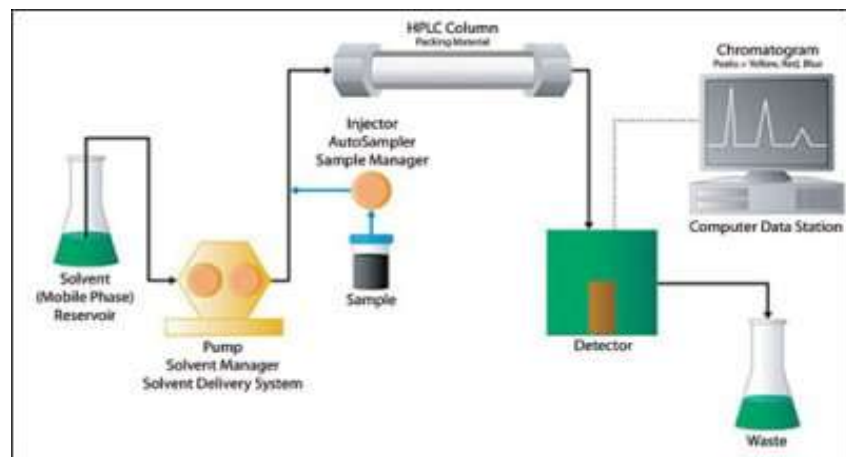
2.6 *High Performance Liquid Chromatograph (HPLC)*

Kromatografi merupakan salah satu metode pemisahan komponen-komponen campuran dimana cuplikan berkesetimbangan diantara dua fasa, yaitu fasa gerak dan fasa diam. Fasa gerak yang membawa cuplikan dan fasa diam yang menahan cuplikan secara selektif. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) atau kromatografi cair kinerja tinggi menggunakan cairan sebagai fasa gerak dan fasa diamnya. Kromatografi didasarkan atas distribusi partisi sampel (komponen) diantara fasa gerak dan fasa diam. Fasa gerak yaitu fasa yang bergerak dengan arah yang telah

ditentukan. Fasa gerak bergerak melalui fasa diam. Sedangkan fasa diam adalah fasa yang secara tetap tidak bergerak

2.6.1 Prinsip Kerja *High Liquid Chromatograph* (HPLC)

HPLC adalah sebuah instrumen yang menggunakan prinsip kromatografi (pemisahan) dengan menggunakan fase gerak cair yang dialirkan melalui kolom yang merupakan fase diam menuju ke detektor dengan bantuan pompa. Sampel dimasukkan ke dalam aliran fase gerak dengan cara penyuntikan. Di dalam kolom terjadi pemisahan senyawa-senyawa dalam kolom akan keluar atas dasar kepolaran yang berbeda, sehingga akan mempengaruhi kekuatan interaksi antara senyawa terhadap fase diam. Senyawa-senyawa yang kurang kuat interaksinya dengan fase diam akan keluar terlebih dahulu, dan sebaliknya senyawa yang berinteraksi kuat dengan fase diam akan keluar lebih lama. Senyawa yang keluar dari kolom akan dideteksi oleh detektor kemudian direkam dalam bentuk kromatogram. Dari kromatogram tersebut akan dapat diidentifikasi waktu retensi (t_R) dan luas area/tinggi puncak. Informasi t_R digunakan untuk analisis kualitatif, sedangkan informasi luas area atau tinggi puncak untuk analisis kuantitatif.



Gambar 2.5 Prinsip kerja HPLC

2.7 *Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS)*

Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS) adalah metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa *Gas Chromatography (GC)* untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan *Mass Spectrometry (MS)* untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. *Gas Chromatography* merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya.

Gas Chromatography biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase gas. *Mass Spectrometry* suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion yang muatannya diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetik seragam. Penggunaan *Gas Chromatography* dapat dipadukan dengan *Mass Spectrometry*. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian 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 (atau tekanan uap). Namun, distilasi fraksional biasanya digunakan untuk memisahkan komponen-komponen dari campuran pada skala besar, sedangkan *Gas Chromatography* dapat digunakan pada skala yang lebih kecil.

2.7.1 *Prinsip Kerja Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS)*

Gas Chromatography merupakan jenis kromatografi yang digunakan dalam kimia organik untuk pemisahan dan analisis. GC dapat digunakan untuk menguji kemurnian dari bahan tertentu, atau memisahkan berbagai komponen dari campuran. Dalam beberapa situasi, GC dapat membantu dalam mengidentifikasi sebuah senyawa kompleks. Dalam kromatografi gas, fase yang bergerak (*mobile phase*) adalah sebuah operator gas, yang biasanya gas murni seperti helium atau yang tidak *reactive* seperti gas

nitrogen. *Stationary* atau fasa diam merupakan tahap mikroskopis lapisan cair atau polimer yang mendukung gas murni, di dalam bagian dari sistem pipa-pipa kaca atau logam yang disebut kolom. Instrumen yang digunakan untuk melakukan kromatografi gas disebut *gas chromatograph* (*aerograph* atau gas pemisah).

Umumnya spektrum massa diperoleh dengan mengubah senyawa suatu sample menjadi ion-ion yang bergerak cepat yang dipisahkan berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan. Spektroskopi massa mampu menghasilkan berkas ion dari suatu zat uji, memilah ion tersebut menjadi spektrum yang sesuai dengan perbandingan massa terhadap muatan dan merekam kelimpahan relatif tiap jenis ion yang ada. Umumnya hanya ion positif yang dipelajari karena ion negatif yang dihasilkan dari sumber tumbukan umumnya sedikit.

Saat GC dikombinasikan dengan MS, akan didapatkan sebuah metode analisis yang sangat bagus. Peneliti dapat menganalisis larutan organik, memasukkannya ke dalam instrumen, memisahkannya menjadi komponen tinggal dan langsung mengidentifikasi larutan tersebut. Selanjutnya, peneliti dapat menghitung analisa kuantitatif dari masing-masing komponen.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia, Pusat Penelitian Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (PUSPIPTEK), Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong, Tangerang. Penelitian ini dilaksanakan selama 2 bulan pada tanggal 4 Februari– 4 April 2015.

3.2 Bahan dan Alat yang Digunakan

3.2.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Limbah distilasi bioetanol : sebagai bahan perlakuan
2. Gas Nitrogen : untuk *flushing*
3. Butanol : sebagai larutan standar analisa GCMS

3.2.2 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Aluminium foil : sebagai penutup
2. Botol sampel : sebagai wadah sampel likuid
3. Cawan petri : sebagai wadah sampel *char*
4. *Heater* : untuk memanaskan reaktor
5. *Hot Plate* : untuk memutar *Magnetic Stirrer*
6. Jaket reaktor : untuk menutup panas dari *Heater*
7. Kertas saring : untuk menyaring bahan
8. Kipas angin : untuk mendinginkan reaktor
9. Kondensor : sebagai wadah bahan
10. *Magnetic Stirrer* : untuk mengaduk bahan dalam reaktor
11. Oven : untuk mengeringkan bahan
12. Pipet : untuk mengambil likuid
13. Reaktor : untuk proses hidrotermal
14. Spatula : untuk mengambil bahan

15. Stopwatch : untuk mengetahui waktu
16. Neraca analitik : untuk mengukur massa

3.3 Penetapan Variabel

3.3.1 Variabel Tetap

Variabel tetap merupakan variabel yang tidak berubah selama penelitian berlangsung. Variabel tetap yang digunakan selama penelitian yaitu :

1. Kecepatan Pengadukan : 350 rpm
2. Suhu : 325°C
3. Bahan Baku Limbah distilasi bioetanol : 30 Gram
4. Tekanan Awal : 1 bar

3.3.2 Variabel Tidak Tetap

Variabel berubah adalah variabel yang divariasikan selama penelitian berlangsung yang bertujuan untuk mencari titik optimasi pada setiap penelitian. Variabel berubah yang digunakan yaitu :

1. Waktu : 0 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit

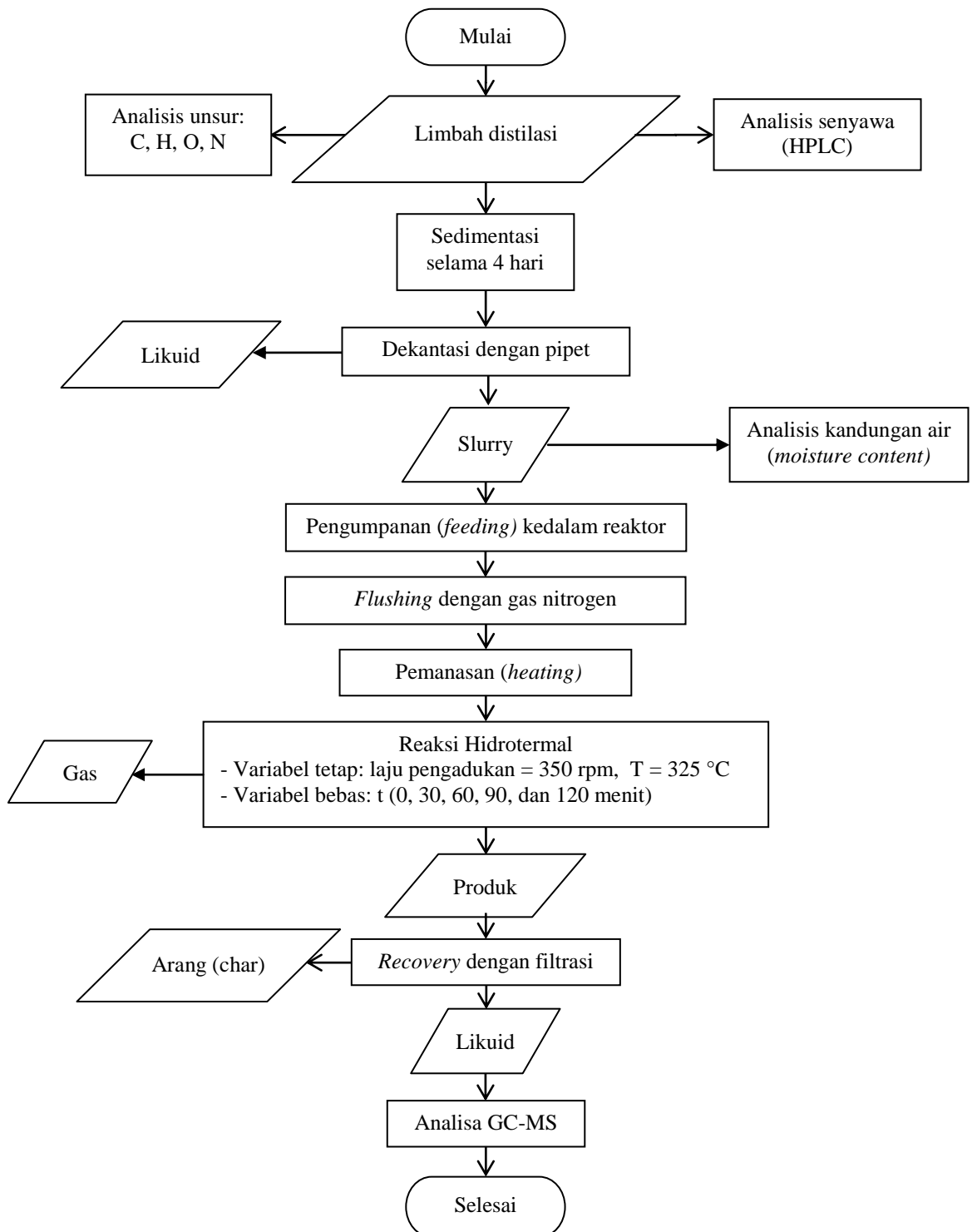
3.4 Sumber Data

Sumber data didapatkan dari :

1. jurnal-jurnal yang diberikan pembimbing sebagai bahan untuk studi literatur.
2. Jurnal-jurnal yang berasal dari internet yang berhubungan dengan judul penelitian.

3.5 Bagan Alir Penelitian

Bagan alir penelitian ini dijelaskan dalam gambar 3.1.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

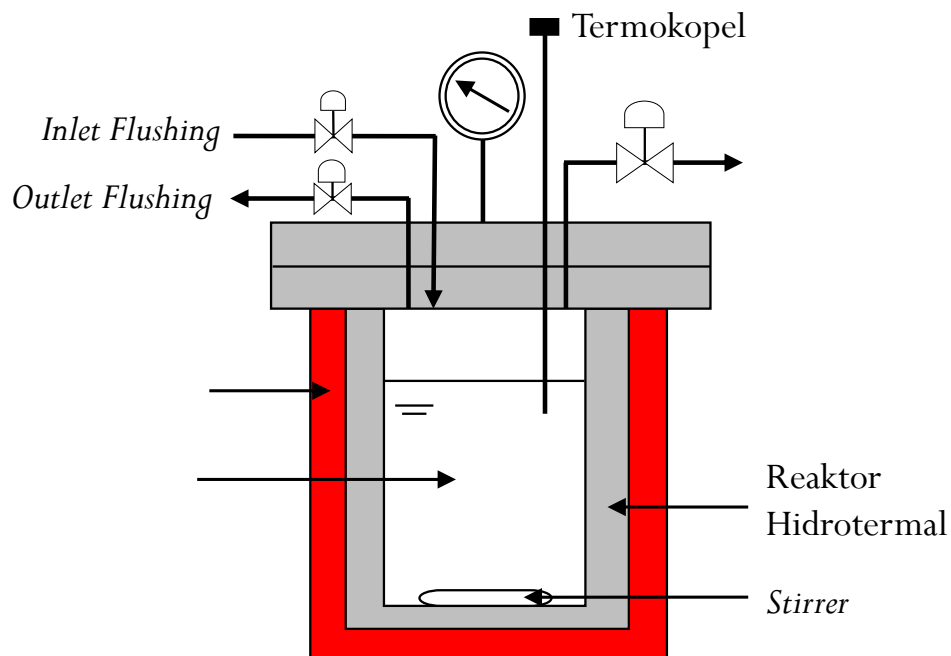
Sebelum melakukan proses, bahan baku dipersiapkan terlebih dahulu untuk mengetahui kandungan yang terdapat didalam limbah distilasi bioetanol. Persiapan yang dilakukan terdiri dari 4 tahapan yaitu analisa *High Performance Liquid chromatography* (HPLC), analisa elemental, sedimentasi, dan analisa *moisture content*. Analisa HPLC dilakukan untuk mendapatkan kandungan yang terdapat didalam bahan baku. Analisa elemental dilakukan untuk mendapatkan kandungan karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen (C, H, O, N). Setelah dianalisa, limbah distilasi bioetanol dengan volume 400 ml di sedimentasi selama 4 hari untuk memisahkan *slurry* dan air. Setelah di sedimentasi, dilakukan analisa *moisture content* untuk menentukan kadar air dari limbah destilasi bioetanol.

Setelah bahan baku selesai dipersiapkan, selanjutnya dilakukan proses hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan dengan variasi waktu retensi untuk mengetahui lama waktu retensi optimum berdasarkan produk yang terbentuk. Tahapan yang dilakukan pada proses hidrotermal yaitu reaktor Hydrothermal ditimbang menggunakan neraca analitik. Kemudian bahan baku limbah distilasi bioetanol sebanyak 30 gram dan *stirrer* dimasukkan kedalam reaktor hidrothermal. Setelah ditimbang, reaktor hidrothermal diletakkan di meja penyangga agar tidak terjatuh selama proses kemudian tutup reaktor dengan penutup reaktor. Baut yang ada pada penutup reaktor dikencangkan. Kabel *hot plate* & kabel *temperature controller* dihubungkan ke sumber arus listrik.

Heater diletakkan mengelilingi reaktor untuk memanaskan reaktor. Kemudian *heater* dilapisi dengan jaket pelindung agar panas yang dihasilkan *heater* tidak terbuang keluar. Termokopel dimasukkan kedalam reaktor untuk mengetahui suhu didalam reactor. Suhu pada *temperature controller* diatur menjadi 325 °C sebelum memulai proses. *Flushing* dilakukan dengan nitrogen agar oksigen yang berada didalam reaktor menghilang. Setelah dilakukan *flushing*, kecepatan *stirrer hot plate* diatur sebesar 350 rpm. Jika semua persiapan telah selesai, indikator power diputar menjadi *on* pada *temperature controller* dan hitungan waktu menggunakan *stopwatch* dimulai. Kenaikan suhu dan tekanan didalam reaktor dicatat

setiap 5 menit selama proses pemanasan. Setelah suhu mencapai 325 °C, hitungan waktu retensi dimulai. Perhitungan waktu retensi dihitung berdasarkan variabel yang sudah ditetapkan yaitu 0 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit. Suhu dan tekanan dicatat setiap 15 menit selama perhitungan waktu retensi.

Setelah waktu retensi mencapai waktu yang telah ditentukan, indikator power diputar menjadi *off* pada *temperature controller*. Suhu pada *temperature controller* diatur menjadi 20 °C. Kecepatan *stirrer hot plate* diturunkan menjadi nol. Jacket pelindung dan *Heater* yang melapisi reactor dilepaskan. Reaktor didinginkan dengan bantuan kipas angin. Setelah reactor mencapai suhu antara 25 – 30 °C, *valve* dibuka untuk mengeluarkan gas yang ada didalam reaktor. Baut yang ada pada penutup reactor dilepaskan kemudian penutup reaktor diangkat. Reaktor ditimbang menggunakan neraca analitik. Setelah ditimbang, *stirrer* dalam reaktor diambil menggunakan spatula dan liquid produk hasil proses hidrotermal diambil menggunakan pipet untuk dilakukan proses *recovery*. Reaktor Hidrotermal dapat dilihat dalam gambar 3.3.



Gambar 3.3 Reaktor Hidrotermal

3.5.1 Proses *Recovery*

Proses *recovery* dilakukan setelah proses hidrotermal selesai. Proses *recovery* dilakukan untuk memisahkan likuid dan *char* hasil proses hidrotermal. Proses *recovery* ini menggunakan satu set alat *recovery* yang terdiri atas kondensor, saringan aluminium, saringan bagian atas, saringan bagian bawah, kertas saring, selang vakum, dan es batu. Selang vakum digunakan untuk membuat likuid yang berada di saringan bagian atas turun ke kondensor dan membuat *char* lebih kering. Es batu digunakan agar tidak ada likuid yang menguap selama proses *recovery*. Setelah terpisah, likuid ditimbang dan dimasukkan botol sampel. Setelah itu *char* diletakkan di cawan petri, ditimbang, dan dikeringkan didalam oven selama 24 jam pada suhu 110 °C.

3.5.2 Pengujian dengan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GCMS)

Pengujian dengan GCMS dilakukan di PP-Kimia LIPI menggunakan GCMS *Agilent Technologies 5977A Series; USA*. Sebelum dilakukan analisa, sampel dari produk ditambahkan dengan butanol sebagai standar analisa. Pengujian tersebut didapatkan kandungan senyawa kimia yang terdapat pada likuid hasil proses hidrotermal limbah destilasi bioetanol.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisa Persiapan Bahan Baku

Dari tahapan analisa yang sudah dilakukan, data yang didapatkan dari analisa HPLC sebagai berikut :

- Kadar Glukosa : 0,3757%
- Kadar *Xylosa* : 0,0691%
- Kadar Etanol : 0,101518%

Hasil dari analisa elemental adalah sebagai berikut :

- Kadar Karbon (C) : 4,08%
- Kadar Hidrogen (H) : 8,84%
- Kadar Oksigen (O) : 86,18%
- Kadar Nitrogen (N) : 0,90%

Dari proses sedimentasi didapatkan data sebagai berikut :

- Volume *slurry* : 280 ml (70%)
- Volume air : 120 ml (30%)

Dari analisa *Moisture Content* didapatkan kadar air dari limbah destilasi bioetanol sebesar 86,92%.

4.2 Proses Tertutup Menggunakan Reaktor

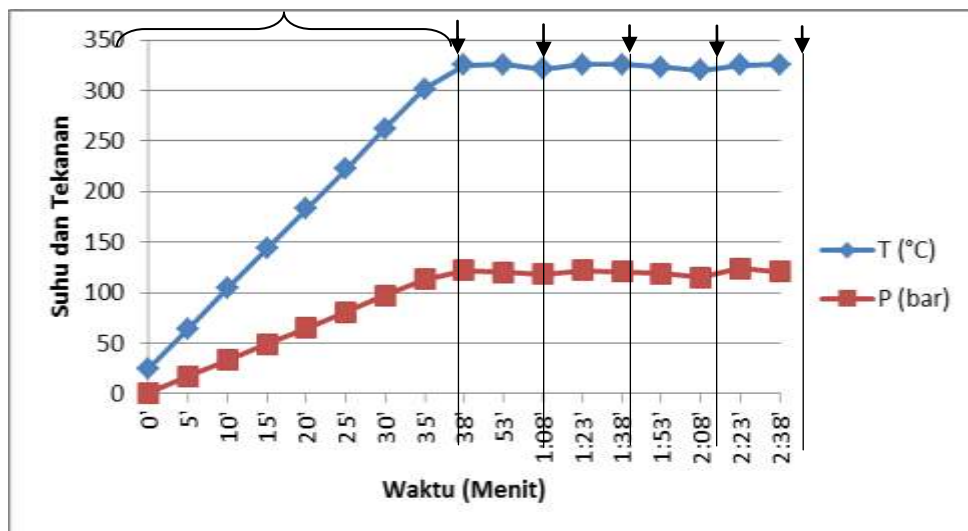
Pembuatan produk *Fine Chemical* dilakukan menggunakan reaktor Hydrothermal dengan memvariasikan waktu retensi (*holding time*) untuk mencari hasil optimum. Hasil analisa dari proses ditampilkan dengan menggunakan grafik. Proses hidrotermal merupakan proses tiruan seperti proses yang berlangsung pada kerak bumi, yaitu penguraian zat organik yang berasal dari tanaman yang terkubur dalam perut bumi selama bertahun-tahun. Tanaman tersebut mengalami proses penguraian karena terendam air dengan tekanan dan suhu yang tinggi, sehingga mengalami penguraian menjadi batubara dalam waktu yang sangat lama.

Dalam keadaan yang terendam air, tekanan dan temperatur naik secara gradual proses peruraian berlangsung secara termokimia. Selanjutnya

proses ini dipakai dalam proses hidrotermal, untuk mempercepat peruraian zat organik tersebut perlu memberi temperatur dan tekanan yang tinggi, yaitu mendekati kondisi kritisnya, maka reaksi akan berlangsung lebih cepat. Proses hidrotermal menggunakan media air pada kondisi *sub-point* dan *critical point*. Reaksi pada proses hidrotermal meliputi reaksi *liquefaction*, hidrolisis, dehidrasi, dekarboksilasi, kondensasi, dan polimerisasi. Walaupun mekanisme reaksi secara rinci belum bisa dijelaskan untuk biomassa (Putra dkk, 2014)*¹⁹

4.2.1 Proses dengan variasi waktu retensi.

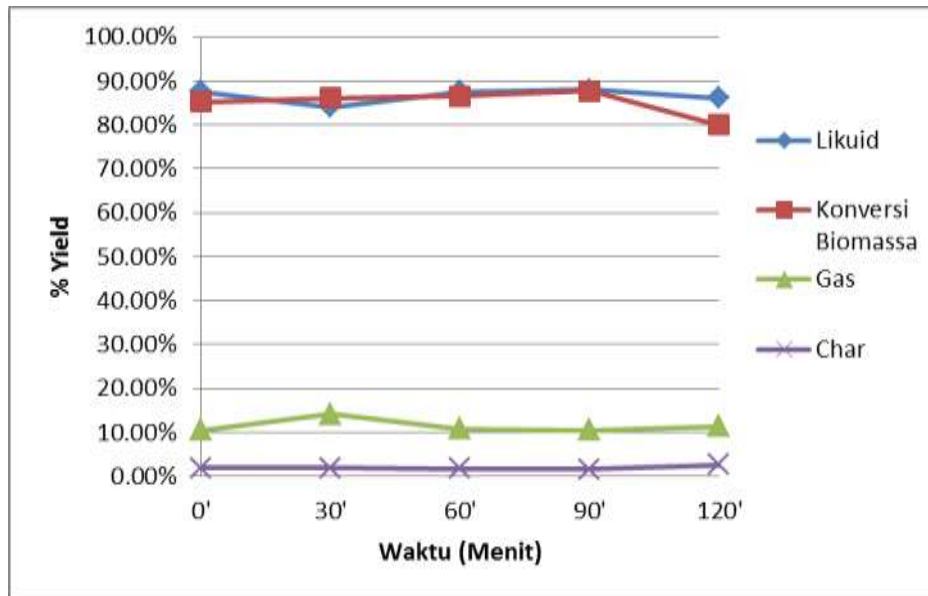
Dalam penelitian ini, proses hidrotermal dengan variasi waktu retensi dilakukan sebanyak 5 percobaan. Proses dimulai dari suhu ruangan (25°C) sampai suhu 325°C. Waktu retensi dimulai setelah reaktor mencapai suhu 325°C. Waktu retensi dilakukan untuk mencari hasil optimum dari produk. Karena reaksi hidrotermal menggunakan proses tertutup, maka setiap peningkatan suhu akan meningkatkan juga tekanan didalam reaktor (Sarwono dkk)^{*19}. Tekanan juga akan mempengaruhi kecepatan reaksi. Perubahan laju suhu dan tekanan dengan variasi waktu retensi sebanyak 5 percobaan dapat dilihat pada gambar 4.1.



Gambar 4.1 Hasil pengamatan variasi waktu retensi secara keseluruhan

4.3 Neraca massa

Dari hasil pengamatan, proses hidrotermal dapat menguraikan limbah destilasi bioetanol menjadi tiga fraksi yaitu *liquid*, *char*, dan gas. Percobaan yang dilakukan sebanyak 5 kali menghasilkan persentasi *liquid*, *char*, dan gas yang berbeda. Perbedaan dari masing-masing waktu retensi dapat dilihat pada gambar 4.2.



Gambar 4.2 Neraca Massa dengan Variasi Waktu Retensi

Dari data neraca massa pada gambar 13, peneliti ingin melihat perbedaan hasil dari masing-masing waktu retensi. Waktu retensi 30 menit menghasilkan konversi likuid paling rendah yaitu 84,05%. Hal ini disebabkan karena limbah destilasi mengalami proses dehidrasi, kandungan air dihilangkan sehingga menghasilkan kandungan *char* yang tinggi. Waktu retensi 90 menit menghasilkan konversi likuid paling tinggi yaitu 87,93%. Hal ini terjadi karena limbah destilasi bioetanol yang berbentuk lumpur (*sludge*) mengalami proses pencairan (*liquefaction*) menjadi likuid. Konversi didalam grafik adalah konversi padatan yang berada didalam produk terhadap padatan yang berada didalam bahan baku. Rumus dari konversi adalah sebagai berikut :

$$\text{konversi biomassa} = \frac{(\% \text{ biomass content} \times W \text{ bahan baku}) - W \text{ char}}{(\% \text{ biomass content} \times W \text{ bahan baku})}$$

Durasi waktu reaksi dapat menentukan komposisi produk dan konversi biomassa secara keseluruhan. Reaksi Hidrolisis dan Dekomposisi terjadi secara cepat dalam kondisi superkritis. Waktu retensi yang singkat diharapkan dapat menurunkan biomassa secara efektif. Biasanya dalam penanganan limbah oksidasi air superkritis, senyawa organik dihancurkan oleh oksidan dengan kondisi suhu dan tekanan superkritis pada waktu retensi yang singkat. Namun, waktu retensi yang optimal diperlukan untuk menghancurkan senyawa organik dalam biomassa secara efektif.

Dalam proses hidrotermal, selalu ada kemungkinan untuk reaksi sekunder dan tersier. Reaksi ini dapat mengkonversi intermediet berat menjadi cairan, gas, atau residu. Jika konversi biomassa mencapai titik jenuhnya, penurunan hasil minyak menjadi lebih mungkin terjadi. Waktu retensi juga dapat mempengaruhi komposisi bio-oil. Produk pada waktu retensi yang singkat dan waktu retensi yang lama memiliki kandungan yang berbeda baik untuk suhu rendah (180°C) dan (250°C) tinggi. misalnya, 5-(hidroksimetil) carboxaldehyde-2-furan, 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxybenzene acetic, dan bis-(2-ethylhexyl) phthalate yang diamati selama 60 menit, tidak ditemukan pada waktu retensi yang singkat (15 menit) (Karagoz dkk, 2013)*¹³.

Waktu retensi yang lebih lama juga dapat menguraikan *preasphaltenes* dan *asphaltenes* ke dalam produk yang lebih ringan, yang dapat meningkatkan hasil minyak ringan dan gas. untuk mendapatkan hasil *liquid* yang tinggi, reaksi dekomposisi menjadi produk yang lebih ringan harus dihambat. Kandungan seperti *tetraline*, *hidrogen*, dan *syngas* dapat menstabilkan radikal dan produk. Hasil minyak mencapai maksimum sebelum mengalami penurunan pada waktu retensi yang sangat lama, sementara hasil gas dan konversi biomassa terus meningkat sampai titik jenuh (Karagoz dkk, 2013)*¹³.

4.4 Hasil Analisa GCMS

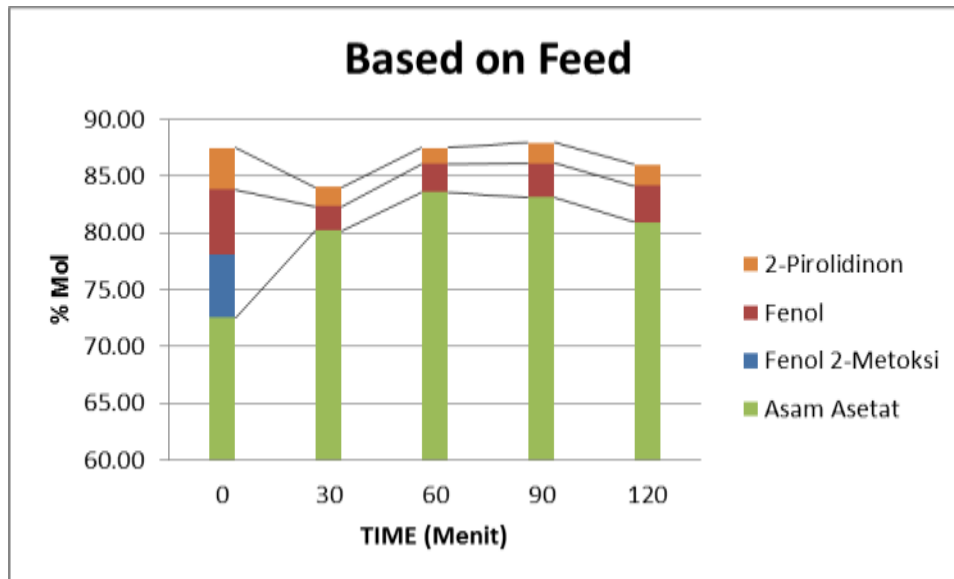
Analisa kualitatif terhadap hasil limbah bioetanol generasi kedua dari limbah lignoselulosa yang diperoleh menggunakan alat Kromatografi

Gas Spektrometri Massa (GCMS). Perbedaan sifat kimia antara molekul-molekul yang berbeda dalam suatu campuran dipisahkan dari molekul dengan melewati sampel sepanjang kolom GCMS. Molekul-molekul memerlukan jumlah waktu yang berbeda (disebut waktu retensi) untuk keluar dari kromatografi gas, dan ini memungkinkan spektrometer massa untuk menangkap, ionisasi, mempercepat, membelokkan, dan mendeteksi molekul terionisasi secara terpisah. Spektrometer massa melakukan hal ini dengan memecah masing-masing molekul menjadi terionisasi mendeteksi fragmen menggunakan massa untuk mengisi rasio. Nama, berat molekul dan struktur komponen dari bahan uji dipastikan, komposisi persentase relatif masing-masing komponen adalah dihitung dengan membandingkan daerah puncak rata-rata untuk total area.

Analisa GCMS dilakukan untuk mengetahui kandungan yang dihasilkan dari proses hidrotermal. Suatu pelarut ditambahkan ke dalam sampel untuk membantu proses analisa, dalam penelitian ini larutan yang ditambahkan yaitu butanol.

Tabel 4.1 Hasil Pengolahan Data GCMS dengan basis bahan baku

Senyawa	% mol (persentase mol)				
	0 menit	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit
Asam Asetat	72.56%	80.24%	83.63%	83.18%	80.95%
Fenol 2-Metoksi	5.59%	-	-	-	-
Fenol	5.72%	2.14%	2.45%	3.00%	3.26%
2-Pirolidinon	3.64%	1.67%	1.42%	1.77%	1.85%



Gambar 4.3 Grafik Hasil Pengolahan Data dengan basis bahan baku

Dari hasil pengolahan data GCMS, kandungan yang terdapat dalam produk adalah asam asetat, fenol, fenol 2-metoksi, dan 2-pirolidinon. Asam asetat diperoleh dari dekomposisi hemiselulosa, sementara lignin diperoleh dari dekomposisi lignin yang masih tersisa didalam bahan baku. Pada Tabel 9 dan grafik pengolahan data *based on feed* pada gambar 19 bisa dilihat hasil optimum untuk asam asetat terdapat pada waktu 60 menit sebesar 83,63%. Asam asetat dipakai sebagai bahan baku pembuatan *cellulose acetate*, *polyvinyl acetate* (bahan baku lem kayu), pembuatan tinta dan zat warna. Hasil optimum untuk fenol terdapat pada waktu 0 menit sebesar 5,72%. Fenol dapat diolah menjadi bisfenol α untuk digunakan sebagai bahan baku plastik polikarbonat, pipa, lapisan kaleng makanan.

BAB V

Kesimpulan Dan Saran

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan terhadap limbah destilasi bioetanol menggunakan proses hidrotermal, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Berdasarkan Gambar grafik hasil pengolahan data dengan basis bahan baku dapat disimpulkan bahwa dari hasil proses hidrotermal *liquefaction* limbah distilasi bioetanol generasi II dihasilkan asam asetat, fenol, 2-methoxy fenol dan 2-pirolidinon.
2. Setelah dilakukan proses pengolahan limbah distilasi bioethanol generasi II dapat dijual dengan harga yang lebih tinggi

5.2 Saran

1. Sebaiknya produk *char* (arang) juga dianalisa untuk mengetahui kandungan yang terdapat dalam *char* (arang).
2. Untuk penelitian selanjutnya sebaiknya dalam hal menimbang harus tepat agar tidak terjadi kesalahan di perhitungan produk.
3. Untuk mendapatkan hasil asam asetat dan fenol yang lebih efisien sebaiknya waktu interval retensi tidak terlalu jauh.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Agustinus, Eko, T.S, 2009, Sintesis Hidrotermal Atapulgit Berbasis Batuan Gelas Vulkanik (Perlit) : Perbedaan Perlakuan Statis Dan Dinamis Pengaruhnya Terhadap Kuantitas Dan Kualitas Kristal, Puslit Geoteknologi Komplek LIPI : Bandung.
- [2] Atalla RH, and Agarwal UP. 1985, Raman microprobe evidence for lignin orientation in the native state of woody tissue. *Science* 227,pp. 636-638.
- [3] Brunow G. 1998. Oxidative coupling of phenols and the Biosynthesis of lignin. In: Lewis NG, and Sarkanen S (Eds). *Lignin and Lignin Biosynthesis*. American Chemical Society, Washington, DC. Pp. 131-147.
- [4] Darnoko, P.G., 1995. Pembuatan Pulp Dari Tandan Kosong Sawit Dengan Penambahan Surfaktan.
- [5] Fengel D, and Wegener G. 1983, *Wood: chemistry, ultrastructure and reaction*. Berlin: Walters de Gruyter & Co.613p.
- [6] Gamel, J.F., (2013). Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) Analisis of Bioactive Components of Ethyl acetate Root Extract of *Guiera senegalensis* 10.7324/JAPS.2013.30328
- [7] Hetti, Palonen., (2004). Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of Lignoselusosa. VTT Biotechnology
- [8] Hidayat, Rina, dkk. 2009. *Pemanfaatan Tandan Kosong Kelapa Sawit Menjadi Bioetanol sebagai Bahan Bakar Masa Depan yang Ramah Lingkungan*. Diakses tanggal 15 Agustus 2010 dari (<http://chemistry.org/2010/08/15/pemanfaatan-tandan-kosong-kelapa-sawit>).
- [9] Ibrahim, M., 1998. Clean Fractionation of Biomass - Steam Explosion and Extraction. Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and State University.

- [10] Ismagilov, Z. R., dkk, 2012, Synthesis of Nanoscale TiO₂ and Study of the Effect of Their Crystal Structure on Single Cell Response, *The ScientificWorld Journal*, 498345-498359
- [11] Jaehoon, Kim., Steffen, Brand., Ratna, Frida, Susanti., (2012). Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters.
- [12] Joffres, B., Lourentil, D., Doudin, A., Charon, N., (2012). Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review.
- [13] Karagoz S, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y, Uddin Ma Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: effect of reaction parameter on product and boiling point distributions, *Energy Fuels* 2004;29;1-29
- [14] Lai Wong-Lee and Idris, Ani. 2013. Disruption of Oil Palm Trunks and Fronds by Microwave-Alkali *Pretreatment*. *BioResource* 8(2): 2792-2804
- [15] Lindsay, S; John Wiley & Sons, 1992. *High Performance Liquid Chromatography. 2nd (ed)*, Chischer, New York, Toronto, Singapore.
- [16] Mullin Rick , 1950. Fine chemicals, Commercial Solvents Corp. *Chemical & Engineering News*
- [17] Novikova LN, Medvedeva SA, Volchatova IV, and Bogatyreva SA. 2002. Changes in Macromolecular characteristic and biological activity of hydrolytic lignin in the course of composting. *Appl. Biochem. Microbial.*38, pp. 181-185.
- [18] Per, Sigaard, Christensen., Dissertation, PH, D., (2014). Hydrothermal Liquefaction Of Waste Biomass
- [19] Palonen, H., 2004. Role Of Lignin In The Enzymatic Hydrolysis Of Lignocellulose VTT Biotechnology. Helsinki University of Technology, Finland
- [20] Sarwono, R., Putra, A, S., Sudiyani., Pengaruh Kondisi operasi Terhadap Konversi Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) Pada Proses Hiydrotermal: Pusat Penelitian Kimia-Lembaa Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI).

- [21] Saxena, R.C.; Adhikaria, D.K; Goyal, H.B. Biomass-based energi fuel through biochemical routers: Areview, Renewable and Sustainable Energi Reviews (in press)
- [22] Sutaryo D, 2009. Perhitungan Biomassa, Bogor : Wetlands Internasional Indonesia Programme
- [23] Sjostrom E. 1981. Wood chemistry, fundamentals and application. London: Academic press. 233p
- [24] Sitepu Novia J dan Mutia Liza, 2012. Laporan Praktikum High Performance Liquid Chromatograpghy (HPLC); Analisa Tablet Vitamin c
- [25] Tanahashi M, Takada S, Aoki T, Goto T, Higuci T, and Hanai S. 1983. Characterization of explosion wood. 1. Structure and physical properties, Woo Reseach 69, pp. 36-51
- [26] Toor S.S., Rosendahl L., Rudolf A. (2011) Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water, *Technologies Energy* 36, 5, 2328-2342
- [27] Yuanisa, dkk., (2015). Pretreatment Lignoselulosa Batang Kelapa Sawit, *Jurnal Pangan dan Agroindustri* Vol. 3 No 4 p, 1620-1626, September 2015

Lampiran A
Data Pengamatan Harian

Tabel A.1 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 0 Menit

Hari/Tanggal : Rabu, 18/3/2015
Pelaksana :

SV Temp : 325 °C
SV Waktu Proses : **0 menit**

Proses hydrothermal		
W reactor	4763.4	gram
W bahan baku	30.1	gram
W stirrer	2.9	gram
W total	4796.4	gram
Temperatur awal	28	°C
Temperatur akhir	325	°C
N stirrer	350	rpm
Tekanan awal	1	bar
Tekanan akhir	120	bar

t (menit)	T (°C)	P (bar)
0'	28	1
5'	88	1
10'	169	10
15'	205	20
20'	236	34
25'	266	53
30'	293	80
35'	320	112
35`45	325	120

Setelah proses hydrothermal		
W1 reaktor	4795.7000	gram
Reaktor kosong	4765.3000	gram
Stirrer+ampas	3.1000	gram
Cawan petri	42.2728	gram
Kertas saring	0.1948	gram
Kondensor	213.7911	gram
Saringan aluminium	13.7993	gram
Saringan atas	216.8098	gram
Saringan bawah	126.4515	gram
Cawan petri+kertas saring+char	44.9481	gram
Kondensor+isi	237.7175	gram
Saringan aluminium (2)	13.8660	gram
Saringan atas (2)	216.9190	gram
Saringan bawah (2)	126.5914	gram
Char basah	2.79	gram
TOTAL		
Liquid	26.34	gram
Char	0.58	gram
Gas	3.18	gram

87.50%
1.94%
10.56%

Total 30.10
Konversi 0.85

Tabel A.2 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 30 Menit

Hari/Tanggal : Rabu, 4/3/2015
Pelaksana :

SV Temp : 325 °C
SV Waktu Proses : 30 menit

Proses hydrothermal		
W reactor	4762.1	gram
W bahan baku	30.1	gram
W stirrer	3.0	gram
W total	4795.2	gram
Temperatur awal	27	°C
Temperatur akhir	325	°C
N stirrer	350	rpm
Tekanan awal	1	bar
Tekanan akhir	122	bar

t (menit)	T (°C)	P (bar)
0'	27	1
5'	75	1
10'	167	11
15'	203	20
20'	230	33
25'	254	50
30'	279	70
35'	305	98
39'45"	325	122
selama proses		
15'	322	121
30'	323	122

Setelah proses hydrothermal		
W1 reaktor	4793.8000	gram
Reaktor kosong	4764.3000	gram
Stirrer+ampas	3.0000	gram
Cawan petri	42.2754	gram
Kertas saring	0.1707	gram
Kondensor	214.1138	gram
Saringan aluminium	13.7595	gram
Saringan atas	216.8099	gram
Saringan bawah	126.4506	gram
Cawan petri+kertas saring+char	45.6944	gram
Kondensor+isi	236.4320	gram
Saringan aluminium (2)	13.8270	gram
Saringan atas (2)	216.8458	gram
Saringan bawah (2)	126.5614	gram
Char basah	3.35	gram
TOTAL		
Liquid	25.30	gram
Char	0.55	gram
Gas	4.25	gram
Total	30.10	
Konversi	0.86	

84.05%
1.82%
14.13%

Tabel A.3 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 60 Menit

Hari/Tanggal : Rabu, 11/2/2015
Pelaksana :

SV Temp : 325 °C
SV Waktu Proses : 60 menit

Proses hydrothermal		
W reaktor	4762.0	gram
W bahan baku	30.0	gram
W stirrer	2.9	gram
W total	4794.9	gram
Temperatur awal	25	°C
Temperatur akhir	325	°C
N stirrer	350	rpm
Tekanan awal	1	bar
Tekanan akhir	125	bar

t (menit)	T (°C)	P (bar)
0'	25	1
5'	74	1
10'	170	12
15'	207	22
20'	235	37
25'	262	55
30'	290	80
35'	316	110
40'	319	118
44'50"	325	125
selama proses		
15'	323	122
30'	323	125
45'	323	125
60	321	123

Setelah proses hydrothermal		
W1 reaktor	4793.5000	gram
Reaktor kosong	4763.1000	gram
Stirrer+ampas	3.0000	gram
Cawan petri	35.9980	gram
Kertas saring	0.1852	gram
Kondensor	213.8751	gram
Saringan aluminium	13.7601	gram
Saringan atas	216.8069	gram
Saringan bawah	126.4496	gram
Cawan petri+kertas saring+char	38.7701	gram
Kondensor+isi	237.7092	gram
Saringan aluminium (2)	13.8054	gram
Saringan atas (2)	216.8612	gram
Saringan bawah (2)	126.5660	gram
Char basah	2.79	gram
TOTAL		
Liquid	26.25	gram
Char	0.53	gram
Gas	3.22	gram
Total	30.00	
Konversi	0.87	

87.51%
1.76%
10.73%

Tabel A.4 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 90 Menit

Hari/Tanggal : Kamis, 5/3/2015

SV Temp : 325 °C

Pelaksana :

SV Waktu Proses : 90 menit

Proses hydrothermal		
W reaktor	4763.2	gram
W bahan baku	30.2	gram
W stirrer	3.0	gram
W total	4796.4	gram
Temperatur awal	28	°C
Temperatur akhir	325	°C
N stirrer	350	Rpm
Tekanan awal	1	Bar
Tekanan akhir	122	Bar

t (menit)	T (°C)	P (bar)
0'	28	1
5'	91	1
10'	169	10
15'	204	20
20'	235	34
25'	261	52
30'	289	78
35'	314	109
37'03"	325	122
selama proses		
15'	322	120
30'	326	126
45'	321	120
60	325	123
75'	321	121
90'	326	124

Setelah proses hydrothermal		
W1 reaktor	4795.5000	gram
Reaktor kosong	4763.7000	gram
Stirrer+ampas	3.1000	gram
Cawan petri	42.2735	gram
Kertas saring	0.1753	gram
Kondensor	213.9346	gram
Saringan aluminium	13.8010	gram
Saringan atas	216.8096	gram
Saringan bawah	126.4493	gram
Cawan petri+kertas saring+char	44.7883	gram
Kondensor+isi	238.2001	gram
Saringan aluminium (2)	13.8692	gram
Saringan atas (2)	216.8766	gram
Saringan bawah (2)	126.5821	gram
Char basah	2.57	gram
TOTAL		
Liquid	26.56	gram
Char	0.49	gram
Gas	3.16	gram
Total	30.20	
Konversi		0.88

87.93%

1.61%

10.46%

Tabel A.5 Data Pengamatan Harian Waktu Retensi 120 Menit

Hari/Tanggal : Jumat, 6/3/2015
Pelaksana :

SV Temp : 325 °C
SV Waktu Proses : **120 menit**

Proses hydrothermal		
W reaktor	4763.0	gram
W bahan baku	30.2	gram
W stirrer	3.0	gram
W total	4796.2	gram
Temperatur awal	27	°C
Temperatur akhir	325	°C
N stirrer	350	rpm
Tekanan awal	1	bar
Tekanan akhir	118	bar

t (menit)	T (°C)	P (bar)
0'	27	1
5'	94	1
10'	167	10
15'	203	19
20'	233	31
25'	262	50
30'	290	75
35'	316	107
36'54"	325	118
selama proses		
15'	326	120
30'	321	118
45'	326	122
60'	326	121
75'	323	119
90'	320	115
105'	325	124
120'	326	121

Setelah proses hydrothermal		
W1 reaktor	4794.6000	gram
Reaktor kosong	4764.4000	gram
Stirrer+ampas	3.1000	gram
Cawan petri	42.2748	gram
Kertas saring	0.1869	gram
Kondensor	213.8188	gram
Saringan aluminium	13.8001	gram
Saringan atas	216.8108	gram
Saringan bawah	126.4491	gram
Cawan petri+kertas saring+char	44.8425	gram
Kondensor+isi	237.6655	gram
Saringan aluminium (2)	13.8525	gram
Saringan atas (2)	217.0260	gram
Saringan bawah (2)	126.5831	gram
Char basah	2.75	gram
TOTAL		
Liquid	25.99	gram
Char	0.79	gram
Gas	3.42	gram

86.06%
2.62%
11.32%

Total	30.20
Konversi	0.80

Lampiran B

Perhitungan Data Pengamatan

Rumus perhitungan data pengamatan

$$\Delta W \text{ Stirrer} = (W \text{ Stirrer} + \text{ampas}) - (W \text{ stirrer})$$

$$\Delta W \text{ Saringan Aluminium} = (W \text{ Saringan aluminium 2}) - (W \text{ Saringan Aluminium})$$

$$\Delta W \text{ Saringan Atas} = (W \text{ Saringan atas 2}) - (W \text{ Saringan atas})$$

$$\Delta W \text{ Cawan petri} = (W \text{ Cawan petri} + W \text{ kertas saring} + W \text{ char}) - (W \text{ Cawan petri})$$

$$\text{Total Liquid} = [(W \text{ Kondensor+isi}) - (W \text{ Kondensor})] + [(W \text{ Saringan bawah 2}) - (W \text{ Saringan bawah})]$$

$$\text{Total Char} = (\Delta W \text{ Stirrer}) + (\Delta W \text{ Saringan aluminium}) + (\Delta W \text{ Saringan atas}) + (\Delta W \text{ Cawan petri})$$

$$\text{Total Gas} = (W \text{ bahan baku}) - (\text{Total Liquid} + \text{Total Char})$$

$$\text{Konversi char} = [100 \% - \text{Moisture content}] \times (w \text{ bahan baku}) - [\text{total char}] / [\text{moisture content} \times \text{total char}]$$

Rentesi Waktu 0 menit

$$\Delta W \text{ Strirrer} = (3,1 \text{ gr}) - (2,9 \text{ gr}) = 0,2 \text{ gr}$$

$$\Delta W \text{ Saringan Aluminium} = (13,8660 \text{ gr}) - (13,7993 \text{ gr}) = 0,0667 \text{ gr}$$

$$\Delta W \text{ Saringan Atas} = (216,9190 \text{ gr}) - (216,8098 \text{ gr}) = 0,1092 \text{ gr}$$

$$\Delta W \text{ Cawan Petri} = (44,9481 \text{ gr}) - (42,2728 \text{ gr}) = 2,6753 \text{ gr}$$

$$\text{Total Liquid} = [(237,7175 \text{ gr} - 213,7911 \text{ gr})] + [126,5914 \text{ gr} - 126,4515 \text{ gr}] = 26,34 \text{ gr}$$

$$\text{Total Char} = 0,58 \text{ gr}$$

$$\text{Total Gas} = (30,1 \text{ gr}) - (26,34 \text{ gr} + 0,58) = 3,18 \text{ gr}$$

$$\text{Konversi Char} = [0,1308 \times 30,10 \text{ gr}] - (0,58 \text{ gr}) / (0,1308 \times 0,58 \text{ gr}) = 85 \%$$

Rentesi Waktu 30 menit

$$\Delta W \text{ Strirrer} = (3,0 \text{ gr}) - (3,0 \text{ gr}) = 0 \text{ gr}$$

$$\Delta W \text{ Saringan Aluminium} = (13,8270 \text{ gr}) - (13,7595 \text{ gr}) = 0,0675 \text{ gr}$$

$$\Delta W \text{ Saringan Atas} = (216,8458 \text{ gr}) - (216,8099 \text{ gr}) = 0,0359 \text{ gr}$$

$$\begin{aligned} \Delta W \text{ Cawan Petri} &= (45,6944 \text{ gr}) - (42,2754 \text{ gr}) = 3,419 \text{ gr} \\ \text{Total Liquid} &= [(236,4320 \text{ gr} - 214,1138 \text{ gr})] + [126,5614 \text{ gr} - \\ &126,4506 \text{ gr}] = 25,30 \text{ gr} \\ \text{Total Char} &= 0,55 \\ \text{Total Gas} &= (30,1 \text{ gr}) - (26,34 \text{ gr} + 0,55) = 3,18 \text{ gr} \\ \text{Konversi Char} &= [0,1308 \times 30,10 \text{ gr} - (0,55 \text{ gr})] / (0,1308 \times 0,55) \\ &= 86 \% \end{aligned}$$

Rentensi Waktu 60 menit

$$\begin{aligned} \Delta W \text{ Strirrer} &= (3,0 \text{ gr}) - (2,9 \text{ gr}) = 0,1 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Saringan Aluminium} &= (13,8054 \text{ gr}) - (13,7601 \text{ gr}) = 0,0453 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Saringan Atas} &= (216,8612 \text{ gr}) - (216,8069 \text{ gr}) = 0,0543 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Cawan Petri} &= (38,7701 \text{ gr}) - (35,9980 \text{ gr}) = 2,7721 \text{ gr} \\ \text{Total Liquid} &= [(237,7092 \text{ gr} - 213,8571 \text{ gr})] + [126,5660 \text{ gr} - \\ &126,4496 \text{ gr}] = 26,25 \text{ gr} \\ \text{Total Char} &= 0,53 \\ \text{Total Gas} &= (30,1 \text{ gr}) - (26,25 \text{ gr} + 0,53 \text{ gr}) = 3,22 \text{ gr} \\ \text{Konversi Char} &= [0,1308 \times 30,10 \text{ gr} - (0,53 \text{ gr})] / (0,1308 \times 0,53 \text{ gr}) \\ &= 87 \% \end{aligned}$$

Rentensi Waktu 90 menit

$$\begin{aligned} \Delta W \text{ Strirrer} &= (3,1 \text{ gr}) - (3,0 \text{ gr}) = 0,1 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Saringan Aluminium} &= (13,8692 \text{ gr}) - (13,8010 \text{ gr}) = 0,0682 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Saringan Atas} &= (216,8766 \text{ gr}) - (216,8096 \text{ gr}) = 0,0676 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Cawan Petri} &= (44,7883 \text{ gr}) - (42,2735 \text{ gr}) = 2,5153 \text{ gr} \\ \text{Total Liquid} &= [(238,2001 \text{ gr} - 213,9346 \text{ gr})] + [126,5821 \text{ gr} - \\ &126,4493 \text{ gr}] = 26,56 \text{ gr} \\ \text{Total Char} &= 0,49 \\ \text{Total Gas} &= (30,1 \text{ gr}) - (26,56 \text{ gr} + 0,49) = 3,22 \text{ gr} \\ \text{Konversi Char} &= [0,1308 \times 30,20 \text{ gr} - (0,49 \text{ gr})] / (0,1308 \times 0,49 \text{ gr}) \\ &= 88 \% \end{aligned}$$

Rentensi Waktu 120 menit

$$\begin{aligned}\Delta W \text{ Strirrer} &= (3,1 \text{ gr}) - (3,0 \text{ gr}) = 1 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Saringan Aluminium} &= (13,8692 \text{ gr}) - (13,8010 \text{ gr}) = 0,0682 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Saringan Atas} &= (216,8766 \text{ gr}) - (216,8096 \text{ gr}) = 0,067 \text{ gr} \\ \Delta W \text{ Cawan Petri} &= (44,7883 \text{ gr}) - (42,2735 \text{ gr}) = 2,5148 \text{ gr} \\ \text{Total Liquid} &= [(238,2001 \text{ gr} - 213,9346 \text{ gr})] + [126,5821 \text{ gr} - \\ & \quad 126,4493 \text{ gr}] = 25,59 \\ \text{Total Char} &= 0,79 \\ \text{Total Gas} &= (30,1 \text{ gr}) - (25,59 \text{ gr} + 0,79 \text{ gr}) = 3,22 \text{ gr} \\ \text{Konversi Char} &= [0.1308 \times 30,20 \text{ gr}) - (0,79 \text{ gr}) / (0.1308 \times 0,79 \text{ gr}) \\ &= 80\%\end{aligned}$$

LAMPIRAN C

Rumus Data Fraksi Mol Berdasarkan Base on Feed.

Sebelum menghitung % mol (based on feed), mol butanol dihitung terlebih dahulu.

Rumus untuk menghitung mol butanol yaitu :

$$\text{mol butanol} = \frac{\text{berat butanol dalam botol sample}}{\text{MW butanol}}$$

Setelah menghitung mol, dicari mol butanol dalam setiap 1% area peak butanol dengan rumus :

$$\text{mol butanol/1\% area} = \frac{\text{mol butanol}}{\text{presentase area peak butanol}}$$

Untuk menghitung mol komponen, digunakan rumus :

$$\text{mol komponen} = \frac{\text{mol butanol/1\% area}}{\text{presentase area peak komponen}}$$

Langkah berikutnya yaitu menghitung mol dalam liquid produk. Rumus yang digunakan yaitu :

$$\text{mol dalam liquid produk} = \frac{\text{berat liquid produk}}{\text{berat sample}} \times \text{mol komponen}$$

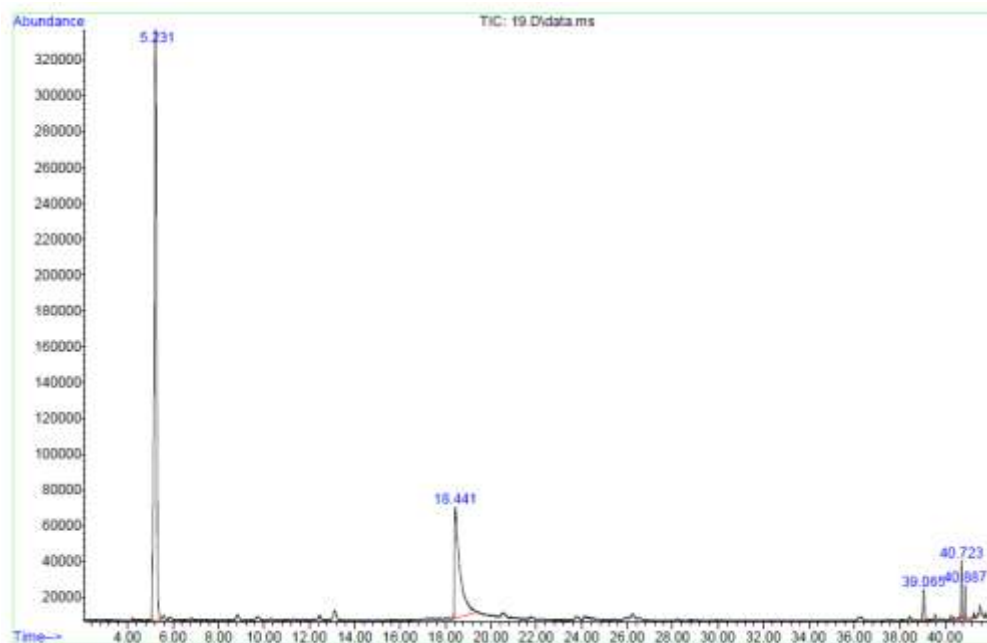
Jika mol dalam liquid produk sudah didapatkan, dapat dicari presentase mol (based on liquid product) dengan rumus :

$$\% \text{ mol (based on liquid product)} = \frac{\text{mol dalam liquid produk}}{\text{Total Mol dalam liquid produk}}$$

Setelah semua rumus dihitung, presentase mol (based on feed) dapat dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ mol (based on feed)} = \frac{\text{berat liquid produk}}{\text{berat umpan}} \times \% \text{ mol (based on liquid product)}$$

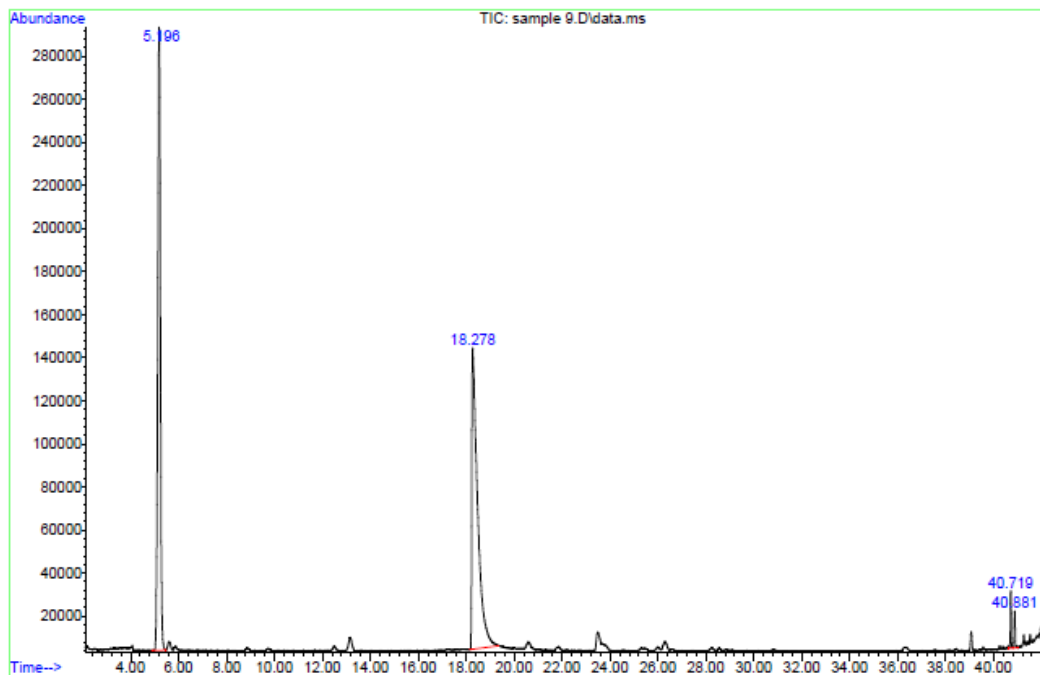
LAMPIRAN D
Hasil uji GC-MS



Gambar D.1 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu Retensi 0 Menit

Tabel D.1 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 0 menit

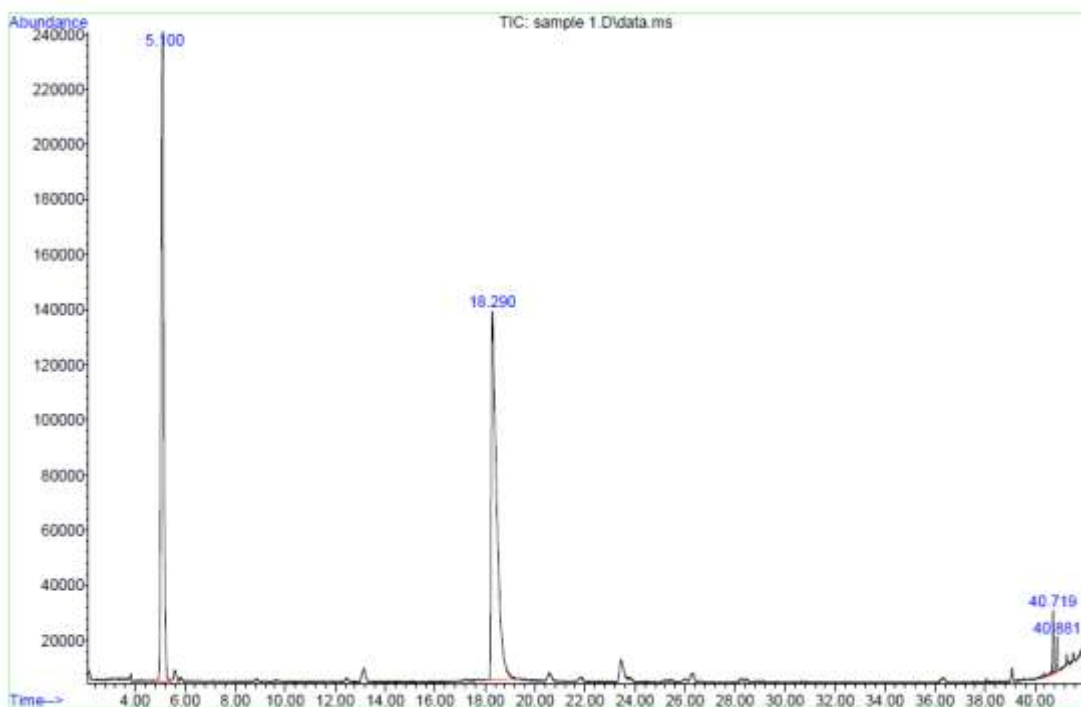
Peak	R.T. (RetentionTime)	Area Pct (%)	Library/ID
1	5.231	67.5748	1-Butanol (standar analisa GC-MS)
2	18.441	26.8891	Acetic acid
3	39.065	2.0704	Phenol, 2-methoxy-
4	40.723	2.1182	Phenol
5	40.887	1.3476	2-Pyrrolidinone



Gambar D.2 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu Retensi 30 Menit

Tabel D.2 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 30 menit

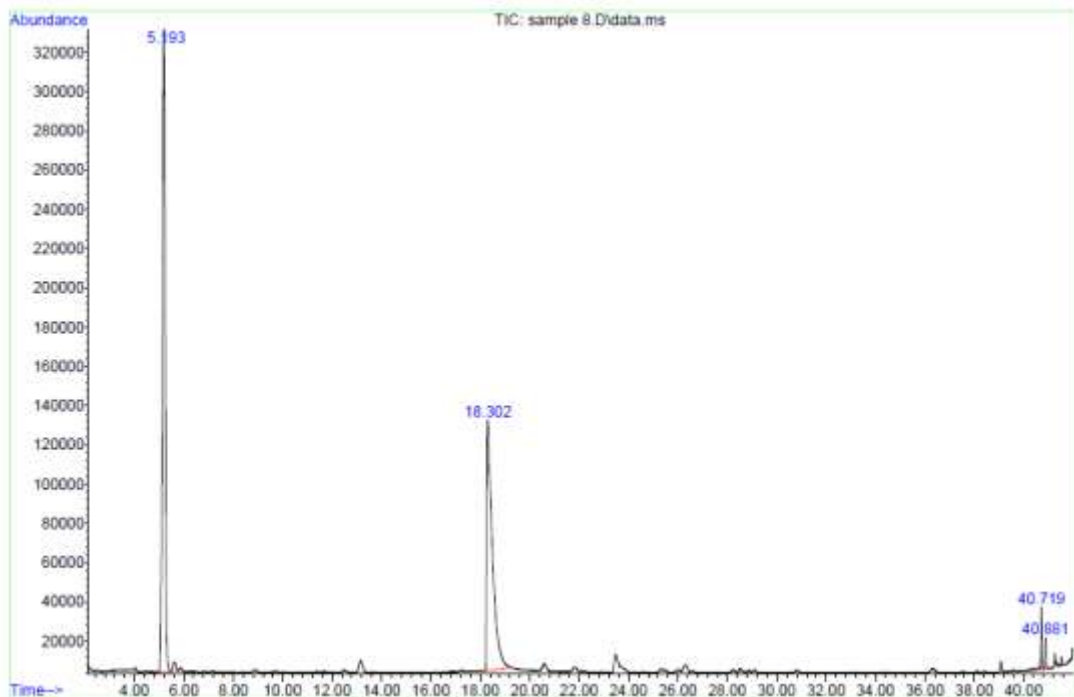
Peak	R.T. (RetentionTime)	Area Pct (%)	Library/ID
1	5.196	47.2885	1-Butanol (standar analisa GC-MS)
2	18.278	50.3202	Acetic acid
3	40.719	1.3377	Phenol
4	40.881	1.0536	2-Pyrrolidinone



Gambar D.3 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu Retensi 60 Menit

Tabel D.3 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 60 menit

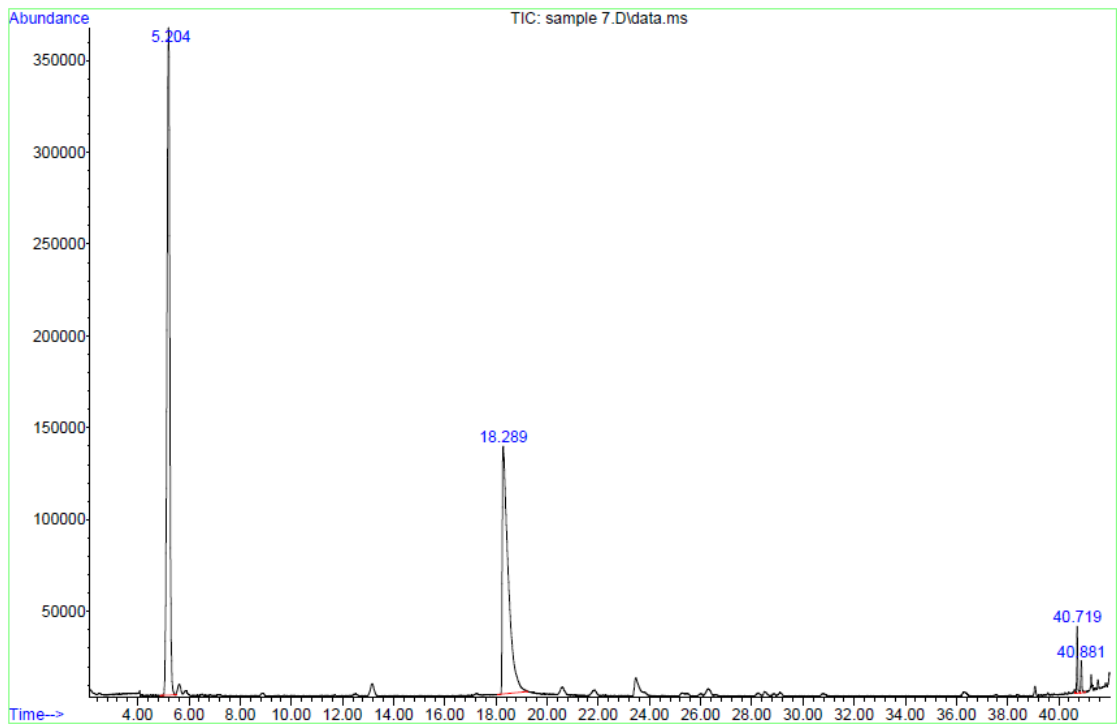
Peak	R.T. (RetentionTime)	Area Pct (%)	Library/ID
1	5.1	46.8615	1-Butanol (standar analisa GC-MS)
2	18.29	50.79	Acetic acid
3	40.719	1.4934	Phenol
4	40.881	0.855	2-Pyrrolidinone



Gambar D.4 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu Retensi 90 Menit

Tabel D.4 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 90 menit

Peak	R.T. (RetentionTime)	Area Pct (%)	Library/ID
1	5.193	54.2164	1-Butanol (standar analisa GC-MS)
2	18.302	43.2875	Acetic acid
3	40.719	1.5559	Phenol
4	40.881	0.9402	2-Pyrrolidinone



Gambar D.5 Hasil Uji GC-MS dari Variasi Waktu Retensi 120 Menit

Tabel D.5 Komponen produk *Fine Chemical* variasi waktu retensi 90 menit

Peak	R.T. (RetentionTime)	Area Pct (%)	Library/ID
1	5.204	54.8895	1-Butanol (standar analisa GC-MS)
2	18.289	42.4325	Acetic acid
3	40.719	1.7104	Phenol
4	40.881	0.9676	2-Pyrrolidinone

LAMPIRAN E
Foto Produk dan Alat



Gambar E.1 Sampel Waktu Retensi 0 menit



Gambar E.2 Sampel Waktu Retensi 30 menit



Gambar E.3 Sampel Waktu Rentensi 60 Menit



Gambar E.4 Sampel Waktu Retensi 90 menit



Gambar E.5 Sampel Waktu Retensi 120 menit



Gambar E.6 Reaktor Hydrothermal Liquefaction

DAFTAR PUSTAKA

Akbar, Nikmatul. 1987. Pengantar Geothermal. Bandung ; Universitas Padjajaran.

Kern, D. Q. . 1965. *Process Heat Transfer*. International Student Edition. The Mc Graw-Hill

Companies Inc. Japan.

Sugiana, Aa. Mustofa. 2011. Laporan Kerja Praktik PT Indonesia Power UBP Kamojang.

Bandung

Ugie, Alamsyah. 2010. Kalorimeter. Jakarta.

William, Severn. 1979. Element Of Heat Engines Vol 1. Academy Press Inc. New Zealand.

Wiley, A John and sons. 2007. *Encyclopedia of Wetness Steam*. Fifth edition .