

PIROLISIS SABUN LOGAM DARI ASAM OLEAT UNTUK PRODUKSI BIOHIDROKARBON HIJAU PYROLYSIS OF METAL SOAP FROM OLEIC ACID FOR GREEN BIOHYDROCARBON PRODUCTION

Pandit Hernowo^{*}, Alif Gita Arumsari, Ayang Hisna Zainatul Aliyah, Violica Celloce Njurumana, Siti Patimah

Department of Chemical Engineering, Fakultas Sains dan Teknologi, Institut Sains dan Teknologi Al-Kamal
Jl. Kedoya Raya No.2, Kebon Jeruk, West Jakarta 11520, Indonesia
Email: pan_hernowo@ista.ac.id

Makalah: Diterima 6 September 2023; Diperbaiki 15 Januari 2024; Disetujui 10 Februari 2024

ABSTRACT

Metal soap pyrolysis is an attractive route for green gasoline fuel production because it is a straightforward process with no hydrogen supply needed and is operated under a pressure atmosphere. Pyrolysis of soap made from oleic acid is carried out via the catalytic route in a Py-GC reactor. Bivalent metals such as Zn, are evaluated as catalysts in pyrolysis. The preparation of a mixture of oleic acid: NaOH: Zn metal was studied at a concentration of 1:1:1. Thermal stability analysis of pyrolysis was studied at a temperature of 250°C with a heating rate of 10, 20, 40°C/min. This research aimed to figure out the characteristics of the relationship between raw materials, metal soap, and the bio-hydrocarbon products produced. Experimental results show that Zn metal can supply good temperature stability during the pyrolysis heat degradation process. Zn metal also can act as a catalyst, helping the decarboxylation reaction of oleic acid to become short-chain bio-hydrocarbons. The yield of short-chain bio-hydrocarbons C₉-C₁₈ was 0.04-7.33%w/w, meanwhile, long-chain bio-hydrocarbons reached 48.07%w/w. The presence of oxygenate compounds is due to the low quality of the raw materials. A decrease in the quality of raw materials can be caused by poor handling and storage of oleic acid as evaluated by large saponification, acid, and peroxide numbers.

Keywords : biohydrocarbons, oleic acid, metal soap, pyrolysis, TGA

ABSTRAK

Pirolisis sabun logam adalah rute menarik untuk produksi bahan bakar bensin hijau karena proses sederhana tanpa pasokan hidrogen yang diperlukan dan dioperasikan di bawah tekanan atmosfer. Pirolisis sabun berbahan baku asam oleat dilakukan melalui rute katalitik dalam reaktor Py-GC. Logam bervalensi dua seperti Zn, dievaluasi sebagai katalis dalam pirolisis. Pembuatan campuran asam oleat : NaOH:logam Zn dipelajari dengan konsentrasi 1:1:1. Analisis stabilitas termal pirolisis dipelajari pada suhu 250°C dengan laju pemanasan 10, 20, 40°C/menit. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik hubungan bahan baku, sabun logam dan produk biohidrokarbon yang dihasilkan. Hasil eksperimen menunjukkan logam Zn mampu memberikan stabilitas suhu yang cukup baik selama proses degradasi termal pirolisis. Logam Zn juga memiliki kemampuan sebagai katalis sehingga membantu terjadinya reaksi dekarboksilasi asam oleat menjadi biohidrokarbon rantai pendek. Perolehan biohidrokarbon rantai pendek C₉-C₁₈ sebesar 0,04-7,33%b/b dan biohidrokarbon rantai panjang mencapai 48,07%b/b. Keberadaan senyawa oksigenat disebabkan kualitas bahan baku yang rendah. Penurunan kualitas bahan baku bisa disebabkan selama penanganan dan penyimpanan asam oleat yang buruk yang dievaluasi oleh bilangan penyabunan, asam, dan peroksida yang relatif besar.

Kata kunci : asam oleat, biohidrokarbon hijau, pirolisis, sabun logam, TGA

PENDAHULUAN

Senyawa hidrokarbon fosil adalah salah satu sumber energi penting di bumi. Pemanfaatannya sebagai bahan bakar *non-renewable* merupakan fakta tidak terbantahkan. Telah diprediksi permintaan dunia untuk bahan bakar bensin akan tumbuh lebih cepat dari produk minyak hasil suling sampai 2035. Permintaan bensin akan meningkat secara moderat dari sekitar 23 juta barel per hari pada tahun 2012 menjadi 27 juta barel per hari pada tahun 2035. Pada periode yang sama, sedikit peningkatan permintaan akan terjadi untuk LPG, nafta, jet/kerosin, *residual fuel*, bitumen, kokas (Hermida *et al.*, 2015). Asam lemak nabati adalah sumber daya terbarukan yang

dapat diproduksi dalam skala masal dan digunakan sebagai bahan baku untuk reaksi dekarboksilasi dalam mensintesis biohidrokarbon seperti bensin, diesel, dan *jet-fuel* (Asomaning *et al.*, 2014; Kubátová *et al.*, 2011; Puspawiningtyas *et al.*, 2022; E. Puspawiningtyas *et al.*, 2020; Endar Puspawiningtyas *et al.*, 2021).

Salah satu teknik konversi biomassa asam lemak menjadi turunan bensin hijau adalah pirolisis. Proses pirolisis dalam penelitian ini menggunakan teknik kromatografi gas pirolisis (Py-GC). Py-GC adalah instrumen yang menggunakan dua alat utama yaitu pirolisis dan kromatografi gas yang dilengkapi detektor ionisasi nyala (FID). Teknik kromatografi gas pirolisis digunakan untuk mengidentifikasi

^{*}Penulis Korespondensi

komponen-komponen senyawa organik kompleks dalam sampel secara sikaligus. Teknik ini membantu dalam analisis sampel padat seperti polimer, bahan organik alami, atau senyawa-senyawa yang terdapat dalam limbah atau sisa produksi yang disebut biomassa.

Pirolisis merupakan proses *cracking* secara termal tanpa oksigen disertai penataan ulang fragmen. Reaksi pirolisis menawarkan cara potensial untuk memproduksi biohidrokarbon. Biohidrokarbon yang dihasilkan kemudian digunakan sebagai bahan bakar hijau (Hussain *et al.*, 2020, 2016; Kurniawan *et al.*, 2021). Bahan bakar hijau merupakan jenis bahan bakar yang lebih ramah lingkungan daripada bahan bakar fosil seperti minyak bumi, batu bara, dan gas alam. Bahan bakar hijau dikenal karena tidak menghasilkan emisi NO_x, SO_x, dan logam berat timbal sehingga lebih ramah lingkungan.

Sample biomassa berbasis minyak telah diinvestigasi oleh banyak peneliti. Pirolisis sabun kalsium dari minyak tung yang menghasilkan bahan bakar seperti diesel dan sejumlah kecil bensin dan minyak tanah (Chang dan Wan, 1947). Pirolisis sabun dengan logam Na, Mg, Ba dan Na, K pada minyak pulp Macauba, memperoleh komposisi yang mirip dengan bahan bakar diesel hijau 70-80 % (*realtive area*) dan beberapa keton dan aldehida 20-30 % (*realtive area*) (Melchor dan Fortes, 2018). Lappi dan Alen mempelajari pirolisis sabun natrium dari asam stearat (18:0), oleat (18:1) dan linoleate (18:2) pada kondisi pirolisis lambat suhu 450-750°C (Lappi dan Alén, 2009). Pirolisis lambat cukup efektif dalam melakukan proses *cracking* karena peningkatan waktu dan suhu dalam proses laju pemanasan berjalan secara proporsional jika dibandingkan pirolisis cepat dimana suhu lebih dahulu dicapai sebelum waktu yang diinginkan (Hernowo *et al.*, 2022).

Distribusi produk pirolisis bervariasi tergantung pada kondisi proses dan tingkat ketidakjenuhan sabun. Secara umum, alkana dan alkena disukai dengan pirolisis natrium oleat (Lappi dan Alén, 2011). Rantai alkana adalah serangkaian atom karbon yang dihubungkan oleh ikatan tunggal yang membentuk struktur molekuler lurus atau berkelanjutan. Rantai alkana adalah salah satu kelompok senyawa hidrokarbon jenuh yang terdiri dari atom karbon dan atom hidrogen. Rantai alkena adalah serangkaian atom karbon yang dihubungkan oleh ikatan rangkap yang membentuk struktur molekuler yang tidak jenuh. Alkena adalah kelompok senyawa hidrokarbon tak jenuh yang mengandung satu atau lebih ikatan rangkap antara atom-atom karbon dalam molekulnya. Selain itu, senyawa utama yang diperoleh dari pirolisis natrium linoleat adalah bahan aromatik dan oksigenat (Hermida *et al.*, 2015).

Lappi dan Alen juga melakukan pirolisis sabun natrium dari minyak kelapa sawit, zaitun, biji lobak dan jarak pada 750°C. Hasil pirolisis terutama dicirikan oleh monoalkena linier (C₇-C₁₉) dan alkana (C₇-C₁₇). Perolehan C₇-C₁₉ masing-masing sebesar

23,20% (*realtive area*), 23,20% (*realtive area*), 14,50% (*realtive area*), 14% (*realtive area*). Sedangkan perolehan C₇-C₁₇ masing-masing sebesar 9,80% (*realtive area*), 8,50% (*realtive area*), 6% (*realtive area*), dan 3% (*realtive area*). Senyawa oksigenat yang tidak diinginkan masing-masing 1% (*realtive area*), 1% (*realtive area*), 0,90% (*realtive area*), 20% (*realtive area*). Derajat kejenuhan minyak memang mempengaruhi karakteristik reaksi, sehingga berdampak pada pembentukan berbagai produk antara dan produk akhir (Lappi dan Alén, 2011).

Pirolisis sabun natrium dari minyak jarak terdiri dari berbagai senyawa oksigenat rantai panjang karena adanya sejumlah besar asam risinoleat yang mengandung gugus hidroksil. Pirolisis sabun kalsium, magnesium, dan seng dari asam oleat (18:1), direaksikan dalam reaktor batch suhu 450°C, 1 atm. Hasil penelitian diperoleh biohidrokarbon parafin, iso-parafin, olefin, *naphthene*, dan senyawa aromatik. Produk yang diperoleh lebih mendominasi kepada biohidrokarbon bensin C₇-C₁₁ dengan nilai RON 89,6. Hasil penelitian menunjukkan kombinasi rasio logam kalsium pada pirolisis sabun basa oleat terbukti memiliki kemampuan katalitik yang tinggi karena menghasilkan produk bensin hijau (Puspawiningtiyas *et al.*, 2021, 2020). Pirolisis sabun dari *unsaturated fatty acid* (UFA) dengan logam yang sama. Hasil pirolisis diperoleh produk biohidrokarbon n-alkana, alkena, dan iso-alkana yang mendominasi kepada biohidrokarbon diesel C₁₆-C₁₉. Pengaruh suhu menyebabkan ikatan tunggal pada sisi ikatan rangkap akan terpecah menjadi dua senyawa alkena (Puspawiningtiyas *et al.*, 2022). Selanjutnya, alkena mengalami hidrogenasi untuk mendapatkan alkana. Berdasarkan mekanisme, rendemen alkena seharusnya lebih tinggi dari alkana, tetapi tidak terjadi. Pada penelitian tersebut, jumlah alkana dan alkena pada setiap variasi suhu hampir sama. Alkena dalam biohidrokarbon disebabkan oleh reaksi lain selain dekarboksilasi, yaitu reaksi dehidrasi sabun.

Pirolisis sabun dari asam laurat (12:0), asam stearat (18:0), dan stearin menggunakan logam magnesium dan seng pada reaktor semi batch suhu 350°C, 1 atm. Hasil penelitian diperoleh rantai n-alkana yang cukup panjang yang mengarah pada biohidrokarbon *jet-fuel*. Pengaruh logam seng pada sabun basa relatif signifikan, sedangkan pada logam lain tidak signifikan. Efek katalitik logam seng meningkatkan hasil biohidrokarbon cair dari dekarboksilasi sabun. Oleh karena itu, dari segi katalisis, logam yang memiliki aktivitas katalitik tinggi untuk dekarboksilasi sabun basa adalah logam Zn melakukan pirolisis sabun dari asam laurat (12:0), asam stearat (18:0), dan stearin menggunakan logam magnesium dan seng pada reaktor semi batch suhu 350°C, 1 atm. Hasil penelitian diperoleh rantai n-alkana yang cukup panjang yang mengarah pada biohidrokarbon *jet-fuel*. Efek katalitik logam seng meningkatkan hasil biohidrokarbon cair dari

dekarboksilasi sabun sebesar 62% b/b. Oleh karena itu, dari segi katalisis, logam yang memiliki aktivitas katalitik tinggi untuk dekarboksilasi sabun basa adalah logam Zn (Neonufa *et al.*, 2017, 2016).

Pirolisis sabun adalah rute menarik untuk produksi biohidrokarbon hijau karena proses sederhana tanpa pasokan hidrogen yang diperlukan dan dioperasikan di bawah tekanan atmosfer yang merupakan kebaruan penelitian ini. Tujuan penelitian yaitu mengkarakterisasi dan menyimpulkan perlakuan sabun logam dan perlakuan termal dengan metode pirolisis agar terjadi proses dekarboksilasi yang mengarah pada pembentukan biohidrokarbon hijau. Pirolisis dilakukan pada suhu 250°C dan laju pemanasan 10, 20, 40°C/menit.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Kebutuhan bahan-bahan diperoleh dari toko komersial lokal diantaranya seng nitrat heksahidrat berasal dari HiMedia Laboratories Private Limited Surabaya. Asam oleat dan NaOH diperoleh dari CV. Muti Jaya Kimia. Magnesium nitrat heksahidrat diperoleh dari CV. Muda Berkah Jogja. Peralatan yang digunakan terdiri dari gelas kimia, *separating funnel*, oven, hot plate, mortar, batang pengaduk.

Metode

Karakterisasi Asam Oleat Dan Sabun Logam

Karakterisasi bahan asam oleat diantaranya bilangan penyabunan menggunakan prosedur SNI 8483:2018, bilangan iod menggunakan prosedur AOCS, bilangan asam menggunakan prosedur ASTM D664, dan peroksida menggunakan prosedur SNI 3741:2013 di BRIN. Analisis kromatografi gas dan fraksinasi *biocrude oil* (BCO) di laboratorium Batuan Sedimen Indonesia. Analisis FTIR di laboratorium BRIN.

Karakterisasi Sabun Logam

Proses pembuatan sabun dimulai dengan membuat larutan NaOH dan larutan katalis $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dengan rasio 1:1. Kedua larutan tersebut dicampurkan secara perlahan pada suhu kamar. Setelah semua tercampur secara homogen kemudian didiamkan selama 30 menit dan terjadi pengendapan sehingga air dapat dipisahkan. Hasilnya adalah campuran endapan NaOH dan katalis yang masih basah. Selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C hingga 150°C sampai menjadi padatan lebih kurang 24 jam, kemudian dihaluskan dalam cawan mortar. Padatan NaOH dan logam-logam kemudian direaksikan dengan asam oleat dengan rasio 1:1 membentuk produk sabun logam yang memiliki bentuk serbuk dan tekstur yang tidak lengket. Sabun logam yang dihasilkan terdiri dari ion logam dan gugus asam karboksilat dalam satu molekul.

Sabun logam kemudian dikeringkan untuk memisahkan metanol pada suhu 100°C hingga 150°C. Sabun logam yang dihasilkan selanjutnya dilakukan pirolisis menggunakan Py-GC (Gambar 1) untuk melihat keberadaan komponen hidrokarbon hijau. Pemisahan air dilakukan bertujuan untuk menghindari produk oksigenat yang dihasilkan dari reaksi pirolisis sehingga diharapkan hanya komponen hidrokarbon hijau yang terbentuk. Cara ini sangat efektif untuk melihat seberapa besar kemampuan katalis mampu memutus rantai hidrokarbon yang terdapat dalam asam oleat. Telaah kemampuan katalis logam-logam bervalensi dua menjadi fokus penelitian yang diharapkan memberi efek terhadap pemutusan rantai panjang dan reaksi dekarboksilasi yang mengarah pada pembentukan rantai lurus dan memiliki kemiripan dengan hidrokarbon alkana dari fosil.

Analisis TGA

Hasil penelitian sebelumnya, metode *volatile-state* telah digunakan untuk estimasi parameter kinetik pada variasi laju pemanasan (Hernowo *et al.*, 2022). Metode *volatile-state* merupakan metode integral dengan menggunakan beberapa kurva tunggal secara iso-konversi

$$\int_{Y_{VY_0}}^{Y_{VY}} \frac{1}{(1-Y_{VY})} \cdot d(Y_{VY}) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot dT \dots\dots (1)$$

Tingkat konversi, α ditentukan secara eksperimen sebagai sebagian kecil dari keseluruhan perubahan massa yang menyertai proses dekomposisi.

$$(m_0 - m_f)\alpha = m_0 - m_p \dots\dots\dots (2)$$

$$\left(1 - \frac{m_f}{m_0}\right)\alpha = 1 - \frac{m_p}{m_0} \dots\dots\dots (3)$$

$$(1 - Y_{ash})\alpha = 1 - Y_{char} \dots\dots\dots(4)$$

Jika konversi biomassa hanya sampai pada kondisi suhu pirolisis dimana massa abu belum terbentuk ($Y_{ash} = 0$), maka menjadi persamaan (5).

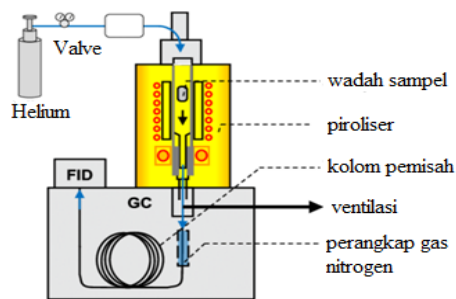
$$\alpha = 1 - Y_{char} = Y_{VY} \dots\dots\dots (5)$$

Adaptasi persamaan (5) pada metode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) dan Coats-Redfern (CR) dirangkum pada Tabel 1.

Karakterisasi Produk Pirolisis

Py-GC ini terdiri dari tungku suhu terprogram, perangkat dingin nitrogen cair, dan kromatografi gas varian 3400 dengan detektor ionisasi api. Sampel padat utuh yang digiling halus (20-30 mg) ditempatkan dalam tungku dan dipanaskan hingga 320°C untuk ekstraksi termal dan dari 320°C hingga 550°C pada 10°C/menit untuk pirolisis terprogram

suhu. Ekstrak termal dan produk pirolisis terperangkap dingin dan kemudian dianalisis pada kolom kapiler silika dalam kromatografi gas dalam kondisi operasi standar. Kromatogram gas dari ekstrak termal dan pirolisat dilengkapi dengan identifikasi puncak yang memberikan analisis hidrokarbon secara rinci. Skema pirolisis dalam sistem kromatografi gas pirolisis disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema pirolisis dalam sistem kromatografi gas pirolisis

Figure 1. Pyrolysis scheme in a pyrolysis gas chromatography system

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Asam Oleat

Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan adalah jumlah miligram KOH yang diperlukan untuk menyabunkan satu gram lemak atau minyak. Besarnya bilangan penyabunan tergantung pada massa molekul lemak tersebut. Minyak yang disusun oleh asam lemak berantai karbon yang pendek berarti mempunyai berat

molekul yang relatif kecil, akan mempunyai angka penyabunan yang besar dan sebaliknya bila minyak mempunyai berat molekul yang besar, maka angka penyabunan relatif kecil. Hasil penelitian menunjukkan bilangan penyabunan sebesar 1891,50 (Tabel 2). Sedangkan bilangan penyabunan asam oleat yang dihasilkan dari Moroccan Olive Mill Wastewater sebesar 189 (Elkacmi *et al.*, 2016). Bilangan penyabunan yang tinggi berimplikasi terhadap NaOH yang dibutuhkan menjadi lebih banyak dalam proses pembuatan sabun. Jumlah NaOH yang banyak mengindikasikan gugus OH dalam molekul sabun juga banyak. Kehadiran gugus fungsi OH yang polar membuat suatu molekul menjadi polar yang ditandai dengan mudah larut dan berikatan. Keadaan tersebut dapat menyebabkan reaksi bersaing membentuk senyawa oksigenat dalam produk pirolisis (Lappi dan Alén, 2011).

Bilangan Asam

Bilangan asam adalah jumlah milligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas dari satu gram minyak atau lemak. Hasil penelitian menunjukkan bilangan asam sebesar 20,10 (Tabel 2). Bilangan asam pada asam oleat yang dihasilkan dari Moroccan Olive Mill Wastewater menunjukkan hasil sebesar 3,40 (Elkacmi *et al.*, 2016). Bilangan asam pada asam oleat yang dihasilkan dari bunga matahari sebesar 0,32 (Ali *et al.*, 2013). Bilangan asam yang tinggi berimplikasi negatif terhadap perolehan biohidrokarbon hijau. Hal ini ditandai dengan terbentuk senyawa aromatik pada puncak gelombang 1591,05 cm^{-1} dan 1711,91 cm^{-1} . Hal serupa juga terjadi pada pirolisis selulosa dan hemiselulosa terurai sekitar 200-300°C, menghasilkan asam organik dan zat fenolik yang menurunkan pH produk menjadi asam (Tomczyk *et al.*, 2020).

Tabel 1. Persamaan linier *volatile-state* secara iso-konversi

Table 1. Volatile-state linear equations in isoconversion

Metode	Hasil integral	Plot
KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(Y_{VY}) \cdot E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$
FWO	$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A}{g(Y_{VY})} \frac{E_a}{R}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT}$	$\ln \beta$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$
CR	$\ln\left(\frac{g(Y_{VY})}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta \cdot E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\left(\frac{g(Y_{VY})}{T^2}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$

Tabel 2. Karakterisasi asam oleat

Table 2. Characterization of oleic acid

Uraian	Hasil	Satuan	Metode
Bilangan penyabunan	1891,50	mg KOH/g	SNI 8483:2018
Bilangan asam	20,10	%b/b	ASTM D664
Bilangan iod	45,21	g Iod/100 g	AOCS
Bilangan peroksida	9,15	mek O ₂ /kg	SNI 3741: 2013

Karakterisasi Sabun Logam

Sabun logam merupakan salah satu turunan asam lemak diperoleh dengan mereaksikan asam

lemak dan garam anorganik. Sabun logam dapat digunakan antara lain sebagai stabilisator, pelumas dan bahan pelepas, dan beberapa di antaranya cocok

untuk digunakan sebagai bahan pembentuk gel atau bahan hidrofobik. Pada penelitian ini, sabun logam yang digunakan adalah sabun logam Zn. Logam Zn dengan spesifikasi pada Tabel 3 kemudian direaksikan dengan asam oleat membentuk zinc oleat ($C_{36}H_{66}O_4Zn$)

Tabel 3. Spesifikasi logam Zn

Table 3. Zn metal specifications

Uraian	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Penampakan	Tidak berwarna/kristal putih/serbuk/serpihan
Kelarutan	100 mg /1 mL air
Klorida (Cl)	≤ 5 x 10 ⁻³ %b/b
Besi (Fe)	≤ 5 x 10 ⁻³ %b/b
Sulfat (SO ₄)	≤ 0,01%b/b
EDTA	101,46%b/b

Sabun logam didapatkan dengan cara mereaksikan asam oleat dengan basa dan katalis logam. Logam yang terdapat dalam reaksi penyabunan asam oleat diharapkan dapat mengkatalisis reaksi dekarboksilasi dalam proses pirolisis selanjutnya.

Pada penelitian ini sabun logam memiliki penampakan berwarna putih (Gambar 2), hal tersebut juga dilaporkan oleh Sutrisno yang melakukan sintesa sabun logam bunga matahari (Sutrisno *et al.*, 2021). Selain warna, sabun logam memiliki perbedaan pada teksturnya tidak mudah menggumpal. Sabun logam memiliki bentuk seperti serbuk kasar dan tekstur yang tidak lengket dan lebih cepat menguapkan air pada proses penggaraman. Hasil penelitian lain melaporkan bahwa asam oleat lebih mudah membentuk sabun logam dengan Zn menghasilkan sabun Zn (Sutrisno *et al.*, 2021). Karakterisasi sabun logam dari minyak kacang pohon shea dengan menggunakan metanol sebagai pelarut, dilaporkan memiliki tekstur yang kasar, lengket dan tidak berbusa (Amos *et al.*, 2021).



Gambar 2. Sabun logam
Figure 2. Metal soap

Bilangan Asam

Bilangan asam sabun logam sebesar 13,19 lebih kecil dibandingkan bilangan asam bahan baku asam oleat 20,10. Angka ini menunjukkan proses penyabunan mampu mengikat dan menetralkan asam-asam lemak bebas yang terdapat dalam asam oleat.

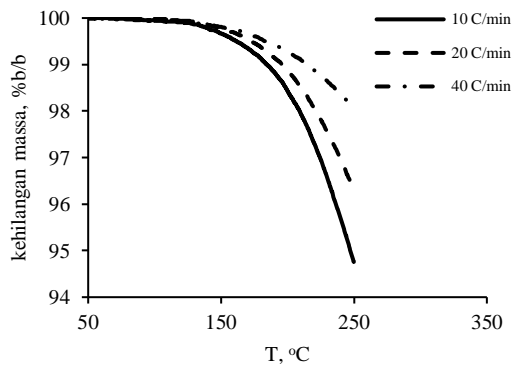
Keberadaan senyawa oksigenat pada biohidrokarbon dilakukan dengan menggunakan FT-IR. Hasil analisis FT-IR biohidrokarbon dari pirolisis sabun logam ditunjukkan pada Tabel 5. Tabel 5 menunjukkan keberadaan gugus keton yang mengindikasikan masih terdeteksinya oksigenat pada biohidrokarbon. Adanya keton disebabkan oleh masih adanya asam lemak pada sabun logam atau sabun yang dibuat masih stoikiometri (Puspawiningtiyas *et al.*, 2020). Hasil ini menunjukkan diperlukan upaya lanjut untuk menurunkan bilangan asam sabun logam dibawah 13,19 %b/b.

Analisis TGA

Ciri penting yang digunakan dalam mengevaluasi kesesuaian bahan aditif Zn adalah kemampuannya untuk bekerja di atas suhu tinggi yang diperlukan untuk proses pirolisis. Menurut Sutrisno, Titik leleh asam oleat (AO) sebesar 13-14°C sedangkan titik leleh sabun logam naik menjadi 72-76°C (Sutrisno *et al.*, 2021). Hal serupa juga ditunjukkan dengan termogram kurva TGA dengan laju pemanasan 10°C/menit. AO mulai terurai pada suhu 145°C sedangkan AO-Cu mulai terurai pada suhu 235°C. Keduanya ditandai dengan penurunan massa dan terjadi dalam satu tahap (Li *et al.*, 2012). Kurva TGA kombinasi Zn dan hemp seed oil (Zn-HSO) menunjukkan 3 tahap penguraian utama yang terjadi antara 150-250°C, 250-350°C dan 350-450°C dengan laju pemanasan 2, 5, 10°C/menit (Yetgin *et al.*, 2023).

Pada penelitian ini degradasi sabun logam dimulai pada suhu 142-250°C dengan laju pemanasan 10, 20, 40°C/menit. Dekomposisi gugus karboksilat dilaporkan merupakan proses satu tahap dengan sifat dan jumlah transisi fasa bergantung pada panjang rantai alkil dan adanya ketidakjenuhan (Gambar 3) (Akanni *et al.*, 1992; Folarin dan Enikanoselu, 2010; Yetgin *et al.*, 2023). Laju pemanasan 10°C/menit memiliki arti bahwa setiap satu menit temperatur pirolisis naik sebesar 10°C sedangkan pada laju pemanasan 40°C/menit, temperatur naik 40°C setiap menit. Variasi laju pemanasan tersebut akan menunjukkan profil kehilangan massa yang berbeda karena temperatur pirolisis akan dicapai dalam waktu yang lebih cepat. Sehingga profil grafik pada laju pemanasan 40°C/menit semakin landai (Di Blasi, 1994).

Penurunan massa sisa yang diamati pada suhu 142-250°C memiliki nilai 5,27, 3,73, dan 1,95 %b/b untuk masing-masing sampel (Tabel 4). Kandungan residu yang tinggi pada suhu ini disebabkan oleh adanya hidroksida yang diamati dari spektrum IR yang menghasilkan oksida logam sebagai bagian dari produk dekomposisi. Produk penguraian karboksilat logam telah terbukti menjadi keton sebagai produk organik utama, karbonat logam, oksida dan produk gas lainnya (Puspawiningtiyas *et al.*, 2020).



Gambar 3. Kurva TGA sabun logam
Figure 3. TGA curve of metal soap

Stabilitas termal yang tampak pada sabun logam kemungkinan besar terkait dengan fakta bahwa ion Zn^{2+} memiliki orbital d tak jenuh, ciri umum logam transisi, yang mungkin memberikan beberapa bentuk stabilitas seperti anion karboksilat membentuk ikatan khelat dengan orbital d ion seng (Yetgin *et al.*, 2023).

Perbedaan suhu tingkat degradasi yang diamati pada berbagai laju pemanasan adalah kecil, yaitu tidak ada hubungan nyata antara laju pemanasan dan kehilangan massa selama proses dekomposisi

(Tabel 4). Hasil diatas menunjukkan variasi kehilangan massa dengan laju pemanasan tidak signifikan. Suhu untuk mencapai persentase konversi bervariasi menurut laju pemanasan dan cenderung lebih tinggi pada laju pemanasan yang lebih tinggi.

Nilai rata-rata energi aktivasi yang diperoleh untuk dekomposisi termal sabun logam dari Gambar 4 masing-masing adalah 68,94, 73,21, dan 68,94 kJ/mol. Hasil ini menunjukkan pirolisis sabun logam pada suhu 250°C masih memberikan efek stabilisasi dalam degradasi secara termal yang secara rata-rata kehilangan massa telah dicapai sebanyak 2,40% b/b. Hasil penelitian lain melaporkan bahwa dekomposisi sabun logam secara termal pada rentang 150-250°C menunjukkan kehilangan massa yang relatif sedikit, pada tahap tersebut dekomposisi masih relatif lambat (Yetgin *et al.*, 2023).

Karakterisasi Produk Pirolisis

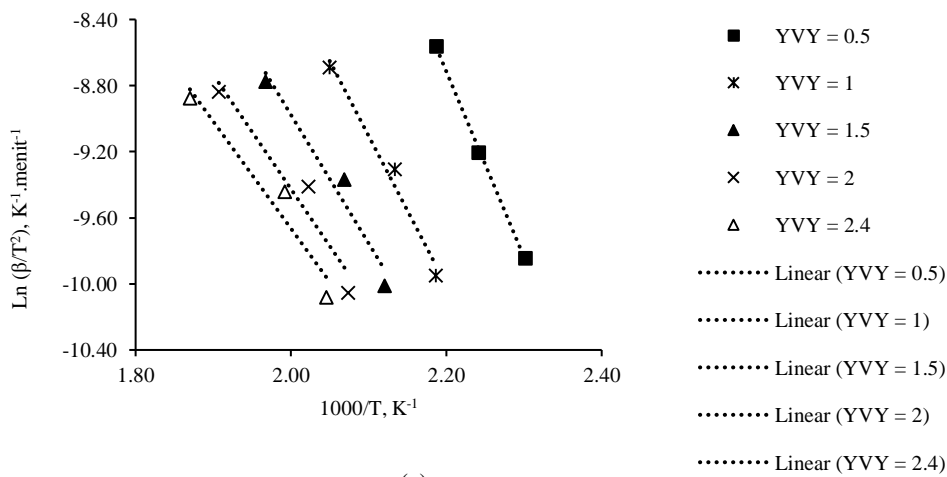
Analisis FTIR

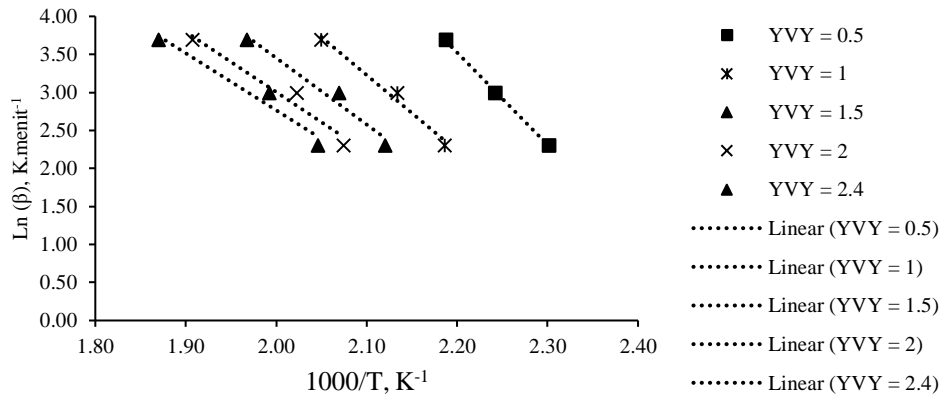
Komposisi gugus fungsi yang terdapat pada minyak pirolisis kuku sapi terungkap melalui pemeriksaan spektrum FTIR pada panjang gelombang berkisar antara 4000 hingga 400 cm^{-1} , seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Berbagai komposisi gugus fungsi dan senyawa yang dapat digunakan ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 4. Data perlakuan termal sabun logam

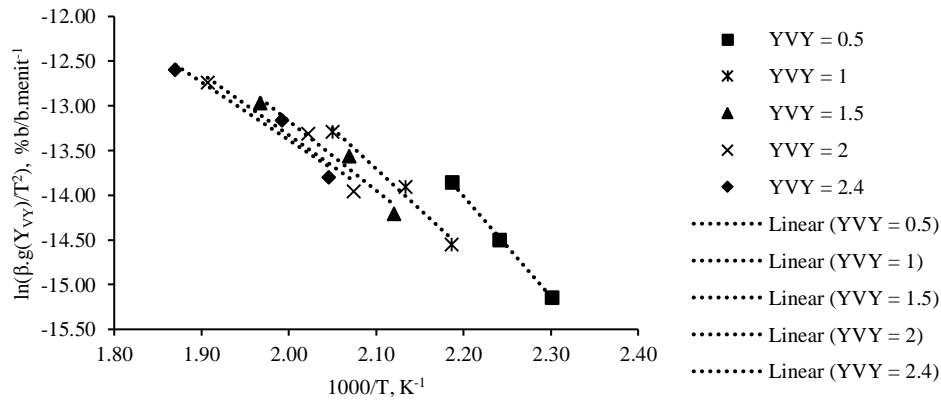
Table 4. Data on thermal treatment of metal soap

Laju Pemanasan (°C/menit)	Kehilangan Massa (%b/b) tiap suhu (°C)					Persen Berat Sisa Pada Suhu 250°C
	0,50%	1%	1,50%	2%	2,40%	
10	161,48	184,42	198,66	209,16	215,82	94,73
20	173,10	195,71	210,33	221,49	228,97	96,27
40	184,16	214,84	235,29	251,38	261,79	98,05



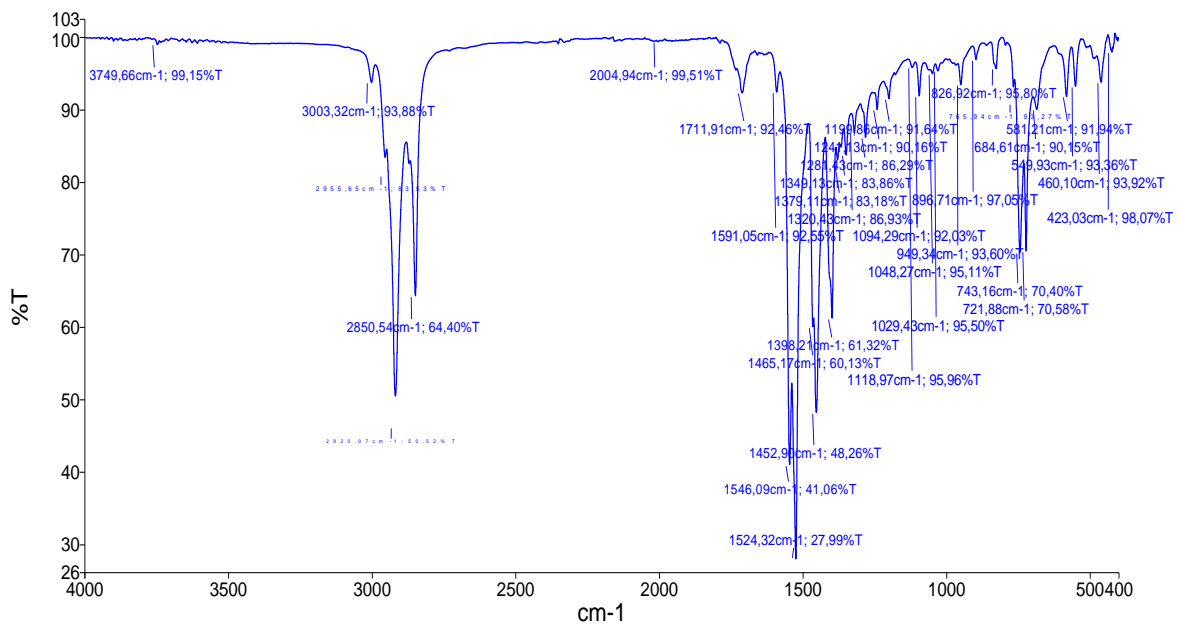


(b)



(c)

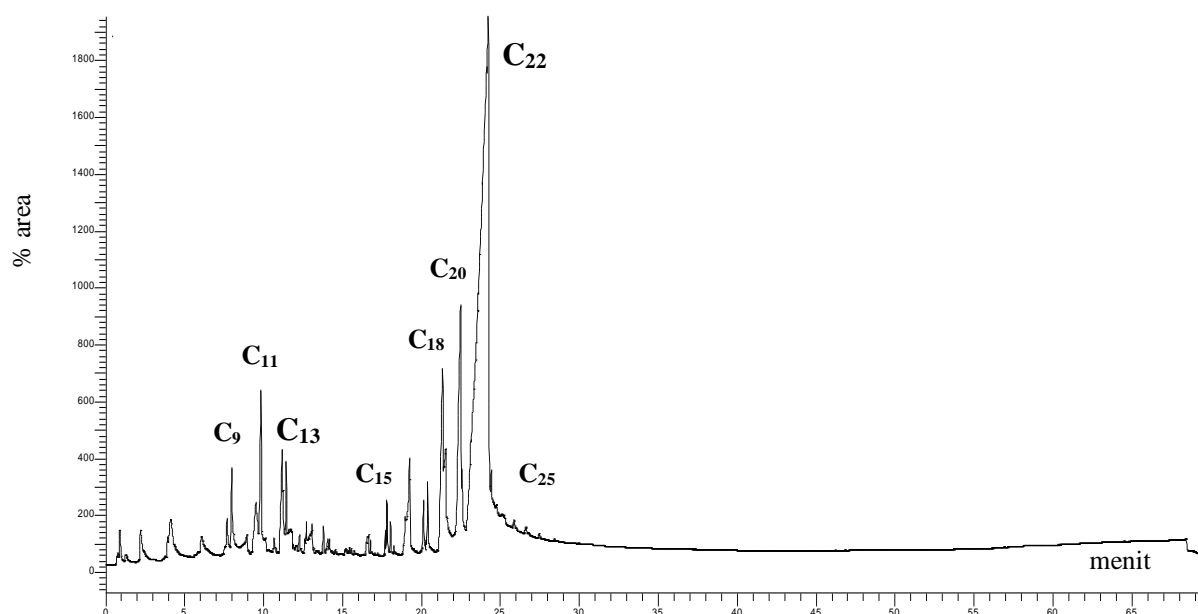
Gambar 4. Penentuan energi aktivasi pirolisis sabun logam menggunakan metode a). KAS, b). FWO, c). CR
 Figure 4. Determination of metal soap pyrolysis activation energy using method a). KAS, b). FWO, c). CR



Gambar 5. Spektrum FTIR sabun logam
 Figure 5. FTIR spectrum of metal soap

Tabel 5. Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR
 Table 5. Functional group analysis using FTIR

Senyawa	Gugus fungsi	Peak (cm ⁻¹)	absorption band (cm ⁻¹)
<i>bending substituted alkenes</i>	C = C	826,92; 765,94	840 – 740
<i>bending alkenes</i>	= C – H	684,61; 896,71; 949,34	675 – 1000
<i>stretching primary alcohol</i>	C = O	1094,29; 1048,27; 1029,43	1085 – 1050
<i>stretching ether</i>	C – O	1118,97; 1199,86;	1150 – 1085
<i>stretching aromatic ether</i>	C = O	1241,13; 1281,43; 1320,43;	1310 – 1250
<i>bending carboxylic acid</i>	O – H	1349,13; 1379,11	1440 – 1395
<i>bending aromatics</i>	C – H	1591,05; 1711,91	2000 – 1650
<i>stretching ketones</i>	C = O	2004,94;	2079 – 2000
<i>stretching alkynes</i>	C – H	2955,65; 3003,32	3000 – 2840
<i>stretching alkohol</i>	O – H	3749,66	3800 – 2250



Gambar 6. Kromatogram Py-GC sabun logam pada suhu 300°C dan laju pemanasan 10°C/menit
 Figure 6. Py-GC chromatogram of metal soap at a temperature of 300°C and a heating rate of 10°C/minute

Kehadiran pita lebar antara 3800-2250 cm⁻¹, pada puncak 3749,66 cm⁻¹, disebabkan oleh peregangan antar molekul alkohol O-H. Peregangan ikatan jenuh C-H menunjukkan adanya alkuna, dibuktikan dengan kisaran nilai puncak 3000-2840 cm⁻¹. Regangan C=O pada senyawa keton ditunjukkan dengan puncak terukur pada 204,94 cm⁻¹, namun serapan pita pada 1591,05 dan 1711,91 cm⁻¹ kemungkinan berhubungan dengan getaran pembengkokan ikatan dari senyawa aromatik C-H. Puncak 1349,13 dan 1379,11 cm⁻¹ menunjukkan adanya senyawa asam karboksilat O-H dan bentuk vibrasi lentur lemah, serta vibrasi ulur C=O eter aromatik pada pita serapan 1310-1250 cm⁻¹, sedangkan adanya eter C-O ditunjukkan dengan vibrasi ulur kuat pada 1118,97 dan 1199,86 cm⁻¹. Pembengkokan ikatan kuat C=O menghasilkan nilai antara 1085-1050 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya

alkohol primer. Vibrasi tekuk C=C dari alkena tersubstitusi dapat menyebabkan serapan pita sebesar 675-1000 cm⁻¹, sedangkan vibrasi tekuk =C-H dari alkena dapat menghasilkan serapan ikatan sebesar 840-740 cm⁻¹. Para peneliti yang bekerja dengan berbagai *biocrude oil* menemukan sebagian besar gugus fungsi tersebut (Chukwuneke *et al.*, 2022, 2019; Sakulkit *et al.*, 2020).

Analisis GC

Tahapan pirolisis sabun logam dilaksanakan pada alat Py-GC di Batuan Sedimen Indonesia (BSI) Laboratory, Serpong. Kromatogram sabun logam tersebut disajikan pada Gambar 6, menunjukkan bahwa reaksi pemutusan rantai karboksilat pada gugus fungsi asam oleat melalui kondisi pirolisis pada Py-GC berhasil dilakukan. Delapan senyawa biohidrokarbon terdeteksi pada pirolisis sabun logam

diklasifikasi berdasarkan waktu retensi pada suhu 300°C dan laju pemanasan 10°C per menit.

Gambar 7 menunjukkan persen kandungan senyawa biohidrokarbon pada pirolisis sabun logam menggunakan Py-GC pada suhu 300°C dan laju pemanasan 10°C /menit yang dihitung berdasarkan persen luas area dari analisis kromatografi yang telah dikelompokkan terlebih dahulu berdasarkan waktu retensi. Senyawa biohidrokarbon rantai panjang lebih banyak terbentuk pada pirolisis sabun logam dengan produk senyawa biohidrokarbon terbesar diproduksi mencapai 48,07%b/b untuk fraksi iso-parafin, C₂₂. Sedangkan fraksi senyawa biohidrokarbon normal parafin, C₉-C₁₈ memiliki kisaran persen 0,04 – 7,33%b/b, dan produk olefin, C₂₅ sebesar 0,04%b/b.

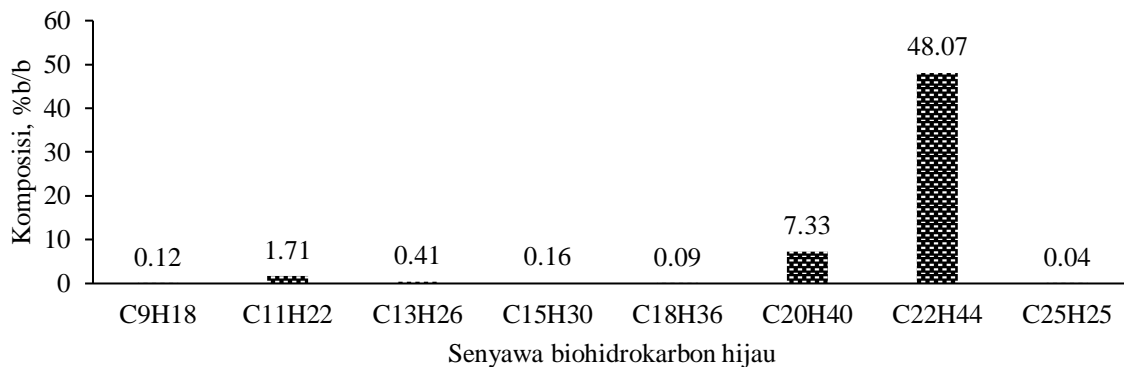
Kromatogram senyawa biohidrokarbon C₁₄ pada pirolisis sabun logam dimulai pada suhu 400°C (Shahrir, 2009). Hal tersebut terbukti pada suhu 300°C kromatogram menunjukkan bahwa kadar C₁₄ sebesar 0%b/b. Kromatogram sabun logam dengan pembatasan fokus senyawa biohidrokarbon menunjukkan bahwa reaksi pemutusan rantai karboksilat pada gugus fungsi asam oleat melalui kondisi pirolisis pada Py-GC berhasil dilakukan. Delapan senyawa biohidrokarbon terdeteksi pada pirolisis sabun logam.

Secara umum penguraian sabun logam menjadi biohidrokarbon pendek diawali dengan dekarboksilasi untuk mereduksi CO₂ dan membentuk

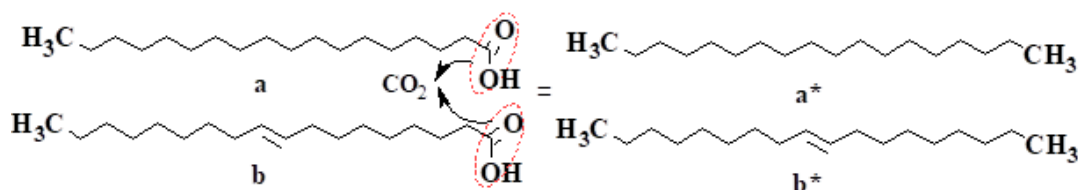
rantai alkena yang panjang, kemudian dipecah menjadi dua alkena yang lebih pendek dan akhirnya hidrogenasi sehingga diperoleh biohidrokarbon pendek dengan keberadaan C₉H₁₈, C₁₁H₂₂, C₁₃H₂₆, C₁₅H₃₀, dan C₁₈H₃₆.

Radikal yang terbentuk pada reaksi dekarboksilasi (Gambar 8) kemudian mengalami berbagai reaksi lain seperti disproporsionasi, β -scission, isomerisasi, *hydrogen abstraction*, dan aromatisasi (Lappi dan Alén, 2011). Sabun logam menghasilkan i-alkana lebih tinggi dibandingkan alkana dan alkena. Hal ini dapat dijelaskan karena laju isomerisasi lebih tinggi dibandingkan laju hidrogenasi. Sabun Zn-oleat memperoleh i-alkana tertinggi (71,1%b/b) antara lain karena Zn merupakan logam transisi yang dapat terisomerisasi hidrokarbon (Puspawiningtiyas *et al.*, 2020).

Komposisi asam oleat terdiri dari asam linoleat (C₁₈:2) asam oleat (C₁₈:1), sedikit C₁₈, dan lainnya masing-masing sebesar 12,3, 80,6, 6,4, dan 0,7 %b/b (Puspawiningtiyas *et al.*, 2020). Keberadaan logam Zn mampu memiliki karakter seperti katalis sehingga membantu proses *cracking* dan penyusunan ulang sebagian molekul asam linoleat dan asam oleat menjadi molekul hidrokarbon panjang ketika pirolisis berlangsung (Melchor dan Fortes, 2018). Hal ini dibuktikan dengan keberadaan hidrokarbon C₂₀H₄₀, C₂₂H₄₄, dan C₂₅H₂₅



Gambar 7. Komposisi biohidrokarbon dari Py-GC sabun logam pada suhu 300°C dan laju pemanasan 10°C/menit
 Figure 7. Biohydrocarbon composition of Py-GC metal soap at a temperature of 300°C and a heating rate of 10°C/min



Gambar 8. Kemiripin struktur asam stearat (a) dan asam oleat (b) menjadi bensin hijau oktadekana (a*) dan 9 oktadekana (b*) (Puspawiningtiyas *et al.*, 2021, 2020)

Figure 8. Similarity in structure of stearic acid (a) and oleic acid (b) to green gasoline octadecane (a*) and 9 octadecane (b*) (Puspawiningtiyas *et al.*, 2021, 2020)

Fraksinasi

Umpan sabun logam sebanyak 900 g direaksikan sampai suhu 300°C dengan laju pemanasan 10°C/menit dalam reaktor pirolisis jenis batch. Proses pirolisis berlangsung selama 60 menit dengan perolehan produk *biocrude oil* sebesar 10,40% b/b. Penampakan *biocrude oil* berwarna hitam pekat dan berbau menyengat kemudian ditampung kedalam wadah dan selanjutnya dilakukan fraksinasi. Fraksinasi *biocrude oil* pirolisis sabun logam dikelompokkan menjadi empat bagian. Komponen biohidrokarbon jenuh, senyawa aromatik, resin, dan aspal. Nilai masing-masing fraksi adalah 34,97% b/b, 42,35% b/b, 20,32% b/b, dan 2,35% b/b.

Hasil analisis kualitatif GC-MS pirolisis cangkang kelapa sawit menunjukkan bahwa produk BCO terdiri dari 95 senyawa. Senyawa penyusun produk BCO untuk setiap biomassa berbeda-beda. Branca melakukan pirolisis lambat terhadap biomassa kayu *beech* dan mendeteksi 78 senyawa (Branca *et al.*, 2003), Huang melaporkan 30 komponen produk BCO dari biomassa cangkang kelapa sawit (Huang *et al.*, 2019). Analisis 23 komponen produk BCO dari biomassa cangkang kelapa sawit secara pirolisis cepat (Kim *et al.*, 2010).

Fakta-fakta yang diperoleh berdasarkan eksperimen di atas secara umum tidak diperoleh produk yang sama meskipun dari biomassa yang sama dan proses pirolisis yang sama akan tetapi hanya sedikit saja yang memiliki kesamaan. Produk BCO dikelompokkan menjadi tujuh kelompok senyawa antara lain mayor karbohidrat, minor karbohidrat, furan, *guaiacol*, fenol, *syringol* (Branca *et al.*, 2003) dan aromatik. Senyawa aromatik yang menyusun produk BCO dari biomassa cangkang kelapa sawit teridentifikasi juga oleh (Huang *et al.*, 2019). Sedangkan dari biomassa tandan kosong kelapa sawit terdeteksi senyawa aromatik oleh khor (Khor *et al.*, 2009; Khor dan Lim, 2008; Ruengvilairat *et al.*, 2012).



Gambar 9. Hasil fraksinasi *biocrude oil* (BCO) pirolisis sabun logam

Figure 9. Results of *biocrude oil* (BCO) fractionation of metal soap pyrolysis

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Keberadaan senyawa oksigenat muncul akibat kualitas bahan baku yang rendah yang dibuktikan oleh bilangan penyabunan, dan asam yang relatif besar. Penurunan kualitas bahan baku bisa disebabkan selama penanganan dan penyimpanan asam oleat. Hal ini didukung dengan keberadaan senyawa keton. Logam Zn mampu memberikan stabilitas suhu yang cukup baik selama proses degradasi termal pirolisis. Nilai rata-rata energi aktivasi yang diperoleh untuk dekomposisi termal sabun logam masing-masing adalah 68,94, 73,21, dan 68,94 kJ/mol. Logam Zn juga memiliki kemampuan sebagai katalis sehingga membantu terjadinya reaksi dekarboksilasi asam oleat menjadi molekul-molekul biohidrokarbon yang lebih pendek. Argumentasi ini ditunjukkan dengan perolehan biohidrokarbon rantai pendek C₉-C₁₈ masih relatif sedikit. Perolehan biohidrokarbon panjang iso-parafin, C₂₂ dan olefin, C₂₄ yang relatif besar bisa disebabkan oleh *cracking* dan penyusunan ulang antara C₁₈:1 dan C₁₈:2 selama pirolisis berlangsung.

Saran

Telaah kedepan perlu diinvestigasi pengaruh bilangan penyabunan dan asam terhadap perolehan biohidrokarbon hijau secara termal

DAFTAR PUSTAKA

- Akanni MS, Okoh EK, Burrows HD, Ellis HA. 1992. The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review. *Thermochimica Acta* 208, 1–41. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80150-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80150-U)
- Ali MA, Najmaldien AHA, Latip RA, Othman NH, Majid FAA, Salleh LM. 2013. Effect of heating at frying temperature on the quality characteristics of regular and high-oleic acid sunflower oils. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria* 12, 159–167.
- Amos O, Odetoye TE, dan Oggunniyi DS. 2021. Preparation and characterization of Zinc metal soap from shea butter (*Vitellaria paradoxa*). *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences* 3, 340–343. <https://doi.org/10.46481/jnsps.2021.238>
- Asomaning J, Mussone P, dan Bressler DC. 2014. Pyrolysis of polyunsaturated fatty acids. *Fuel Processing Technology* 120, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.007>
- Bejaoui S, Ghribi F, Chetoui I, Aouini F, Bouaziz M, Houas-Gharsallah I, Soudani N, El Cafsi M. 2021. Effect of storage temperature and time on the fatty acids and nutritional quality of the commercial mussel (*Mytilus galloprovincialis*). *Journal Food Science and Technology* 58, 3493–3503. <https://doi.org/10.1007/s13197->

- 021-05008-5
- Branca C, Giudicianni P, dan Di Blasi C. 2003. GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 3190–3202. <https://doi.org/10.1021/ie030066d>
- Chang CC dan Wan SW. 1947. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Industrial And Engineering Chemistry* 39, 1543–1548.
- Chukwunke JL, Ewulonu MC, Chukwujike IC, Okolie PC. 2019. Physico-chemical analysis of pyrolyzed bio-oil from swietenia macrophylla (mahogany) wood. *Heliyon* 5, e01790. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01790>
- Chukwunke JL, Sinebe JE, Orugba HO, Olisakwe HC, Ajike C. 2022. Production and physico-chemical characteristics of pyrolyzed bio-oil derived from cow hooves. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 29, 363–371. <https://doi.org/10.1080/25765299.2022.2129633>
- Elkacmi R, Kamil N, Bennajah M, Kitane S. 2016. Extraction of Oleic Acid from Moroccan Olive Mill Wastewater. *BioMed Research International* 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/1397852>
- Folarin OM dan Enikanoselu ON. 2010. Evaluation of the effect of temperature on the stability of metal soaps of trichosanthes cucumerina seed oil. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 14, 69-73. <https://doi.org/10.4314/jasem.v14i3.61470>
- Gulla S dan Waghay K. 2011. Effect of Storage on Physico-chemical Characteristics and Fatty Acid Composition of Selected Oil Blends. *Journal of Life Sciences* 3, 35–46. <https://doi.org/10.1080/09751270.2011.11885167>
- Hermida L, Abdullah AZ, dan Mohamed AR. 2015. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42, 1223–1233. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>
- Hernowo P, Steven S, Restiawaty E, Bindar Y. 2022. Nature of mathematical model in lignocellulosic biomass pyrolysis process kinetic using volatile state approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 139, 104520. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104520>
- Huang Y, Gao Y, Zhou H, Sun H, Zhou J, Zhang S. 2019. Pyrolysis of palm kernel shell with internal recycling of heavy oil. *Bioresourc Technology* 272, 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.006>
- Hussain Z, Khan S, Rafiq M, Naz MY, Abdel-Salam NM, Ibrahim KA. 2020. Catalytic valorization of waste soap into hydrocarbon rich oil and fuel gas. *Biomass Conversion and Biorefinery* 10, 1091–1098. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00546-7>
- Hussain Z, Sulaiman SA, Gul H, Farooq S, Khan KM, Gulab H, Naz MY. 2016. Conversion of waste-soap and soap-like materials into diesel and gasoline by catalytic pyrolysis using virgin soap as model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94, 94–100. <https://doi.org/10.1002/cjce.22368>
- Khor KH dan Lim KO. 2008. Slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *International Energy Journal* 9, 181–188.
- Khor KH, Lim KO, dan Zainal ZA. 2009. Characterization of bio-oil: A by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *American Journal of Applied Sciences* 6, 1647–1652. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.1647.1652>
- Kim SJ, Jung SH, dan Kim JS. 2010. Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresourc Technology* 101, 9294–9300. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.110>
- Kubátová A, Luo Y, Šťávková J, Sadrameli SM, Aulich T, Kozliak E, Seames W. 2011. New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). *Fuel* 90, 2598–2608. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.022>
- Kurniawan T, Setiawan A, Putri NA, Irawan A, Nandiyanto ABD, Bindar Y. 2021. Catalytic pyrolysis of coconut oil soap using zeolites for bio-hydrocarbon production. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01652-1>
- Lappi H dan Alén R. 2011. Pyrolysis of vegetable oil soaps - Palm, olive, rapeseed and castor oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.003>
- Lappi H dan Alén R. 2009. Production of vegetable oil-based biofuels-Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.005>
- Li N, Guo P, Lou W, Chen S. 2012. Tribological Properties of Oleic Acid Capped Copper Nanoparticles Prepared by the Solventless Thermolysis of Single-source Precursor. *Advanced Materials Research* 559, 1131–1139. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.557-559.1131>
- Pratiwi M, Muraza O, Neonufa GF, Purwadi R, Prakoso T, and Soerawidjaja TH. 2019. Production of Sustainable Diesel via Decarboxylation of Palm Stearin Basic Soaps. *Energy and Fuels* 33, 11648–11654.

- <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02427>
- Melchor JJ, Fortes ICP. 2018. Bio-oil production by pyrolysis of metal soaps derived from macauba pulp oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 135, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.09.013>
- Neonufa GF, Pratiwi M, Puspawiningtiyas E, Purwadi R, Elizabeth L. 2019. Biohydrocarbon production for jet fuel from palm oil derivative products, in: *International Seminar on Chemical Engineering In Conjunction with Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo*. Bandung. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/823/1/012029>
- Neonufa GF, Pratiwi M, Soerawidjaja TH, Prakoso, T. 2016. Renewable fuel production by thermal catalytic decarboxylation of basic soap from stearic acid, in: *International Seminar on Chemical Engineering In Conjunction with Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo*. Bandung.
- Neonufa GF, Soerawidjaja TH, Prakoso T. 2017. Catalytic and Thermal Decarboxylation of Mg-Zn Basic Soap to Produce Drop-in Fuel in Diesel Boiling Ranges. *Journal of Engineering and Technological Sciences* 49, 575–586. <https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2017.49.5.2>
- Puspawiningtiyas E, Pratiwi M, Neonufa GF, Purwadi R, Isyami AN, Elizabeth L, Soerawidjaja TH, Subagjo, Prakoso T. 2020. Effect of metal type on basic soap pyrolysis produce bio-gasoline Effect of metal type on basic soap pyrolysis produce bio- gasoline, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/823/1/012027>
- Puspawiningtiyas E, Pratiwi M, Purwadi R, Istyami AN, Elizabeth L, Prakoso T, Subagjo, Soerawidjaja TH. 2021. The effect of Ca/Mg/Zn mixing ratio on the research octane number of bio-gasoline during basic soap pyrolysis. *Heliyon* 7, e08314. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08314>
- Puspawiningtiyas E, Muraza O, Devianto H, Pratiwi M, Subagjo, Prakoso T, Krisnawan, Zaki U, Elizabeth L, Soerawidjaja TH, Situmorang YA, Indarto A. 2022. Sustainable Diesel from Pyrolysis of Unsaturated Fatty Acid Basic Soaps: The Effect of Temperature on Yield and Product Composition. *Molecules* 27. <https://doi.org/10.3390/molecules27030667>
- Ruengvilairat P, Tanatavikorn H, Vitidsant T. 2012. Bio-Oil Production by Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch in Nitrogen and Steam Atmospheres. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 02, 75–85. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2012.24011>
- Sakulkit P, Palamanit A, Dejchanchaiwong R, Reubroycharoen P. 2020. Characteristics of pyrolysis products from pyrolysis and co-pyrolysis of rubber wood and oil palm trunk biomass for biofuel and value-added applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104561. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104561>
- Shahrir I. 2009. Proses perengkahan asam oleat basis minyak sawit menjadi fraksi gasoline dengan katalis HZSM-5. *Jurnal Teknik Kimia* 3.
- Sutrisno S, Wijaya HW, Sukarianingsih D, Santiaji MND. 2021. Synthesis and characterization of metal soap (Zn-, Al-, and Mg-soap) from sunflower oil and its potential as sunscreen. *AIP Conference Proceedings* 2349. <https://doi.org/10.1063/5.0051616>
- Yetgin S, Egbuchunam TO, Okieimen F, Gokkus K, Guney K. 2023. Characterization of Divalent Metal Soaps of Cannabis Sativa Seed Oil. *Gazi University Journal of Science* 36, 1292–1300. <https://doi.org/10.35378/gujs.979962>