

BAB II

LANDASAN TEORI

2.1 Asap cair dan senyawa kimia

Asap adalah suatu jeni suspense koloid yang mengandung partikel-partikel pada, partikel cair dan uap yang di hasilkan secara komersial dengan membakar tempurung kelapa pada reaktor yang terkontrol terutama tanpa adanya oksigen yang masuk pada pembakaran. (Palungkun, 2001).

Asap cair merupakan suatu campuran larutan dan disperse koloid dari uap panas tempurung kelapa dalam air yang di peroleh dari hasil pirolisia pada tempurung kelapa atau dibuat dari campuran senyawa murni. Salah satu cara untuk membuat asap cair yaitu dengan cara mengkondensasikan asap hasil pembakaran tidak sempurna dari tempurung kelapa, pembakaran tidak sempurna merupakan pembakaran yang tanpa ada campuran oksigen dari luar. Selama pembakaran komponen utama dari tempurung kelapa yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin akan mengalami pirolisa menghasilkan bermacam senyawa yaitu fenol, karbonil, asam, furan, alcohol, lakton dan hidrokarbon polisiklis aromatic.

2.2 Kelapa

Kelapa dikenal sebagai tanaman yang serbaguna karena seluruh bagian tanaman ini bermanfaat bagi kehidupan manusia serta mempunyai nilai ekonomis yang cukup tinggi. Salah satu bagian yang terpenting dari tanaman kelapa adalah buah kelapa. Buah kelapa terdiri dari beberapa komponen yaitu kulit luar

(*epicarp*), sabut (*mesocarp*), tempurung kelapa (*endocarp*), daging buah (*endosperm*), dan air kelapa.

Bagian buah	Jumlah berat %
Serabut	35
Tempurung	12
Daging buah	28
Air kelapa	25

Table 2.1 komposisi buah kelapa

2.3 Tempurung Kelapa

Tempurung kelapa merupakan bagian buah kelapa yang fungsinya secara biologis adalah pelindung inti buah dan terletak di bagian sebelah dalam sabut dengan ketebalan berkisar antara 3–6 mm. Tempurung kelapa dikategorikan sebagai kayu keras tetapi mempunyai kadar lignin yang lebih tinggi dan kadar selulosa lebih rendah dengan kadar air sekitar enam sampai sembilan persen (dihitung berdasarkan berat kering) dan terutama tersusun dari lignin, selulosa dan hemiselulosa.

Komponen	Persentase %
Selulosa	26,6 %
Hemiselulosa	27,7 %
Lignin	29,4 %
Abu	0,6 %
Komponen ekstraktif	4,2 %
Uronat anhidrat	3,5 %
Nitrogen	0,1 %
Air	8,0 %

Table 2.2 komposisi tempurung kelapa

Apabila tempurung kelapa dibakar pada temperatur tinggi dalam ruangan yang tidak berhubungan dengan udara maka akan terjadi rangkaian proses peruraian penyusun tempurung kelapa tersebut dan akan menghasilkan arang selain destilat, tar dan gas. Destilat ini merupakan komponen yang sering disebut sebagai asap cair. Tempurung kelapa termasuk golongan kayu keras dengan kadar air sekitar enam sampai sembilan persen (dihitung berdasar berat kering), dan terutama tersusun dari lignin, selulosa dan hemiselulosa.

2.4 Sabut kelapa

Sabut kelapa merupakan bagian yang cukup besar dari buah kelapa, yaitu 35 % dari berat keseluruhan buah. Sabut kelapa terdiri dari serat dan gabus yang menghubungkan satu serat dengan serat lainnya. Serat adalah bagian yang berharga dari sabut. Setiap butir kelapa mengandung serat 525 gram (75 % dari sabut), dan gabus 175 gram (25 % dari sabut).

2.5 Sekam Padi

Sekam padi (*rice husk*), walaupun ketersediaannya melimpah di Indonesia, namun pemanfaatannya masih belum optimal. Pemanfaatan sekam padi masih terbatas untuk bahan bakar dalam proses pembuatan batu bata ataupun genting sedangkan arangnya untuk media tanaman. Jika dibandingkan dengan yang sudah dimanfaatkan, masih jauh lebih banyak sekam padi yang hanya dibakar langsung karena dianggap sampah. Hal ini dapat dimengerti karena sekam padi mempunyai kandungan energy yang rendah (14,5 MJ/kg), massa jenis yang rendah sekitar 110 kg/m³, dan kadar abunya yang tinggi sekitar 20%.

2.5.1 Kadar Air pada Sekam Padi

Sekam yang digunakan pada pengujian ini adalah sekam tanpa proses perlakuan khusus, namun diusahakan sampel yang diuji mempunyai keseragaman kadar air. Pengujian pertama sekam padi yang digunakan sebagai bahan dalam penelitian adalah mencari kandungan airnya (*moisture content*). Pencarian kandungan air ini juga dimaksudkan untuk mencari daerah, dimana proses

pengeringan pada sekam padi dapat selesai karena pada daerah inilah proses pirolisis dimulai.

Kandungan air dicari menggunakan alat *moisture analyzer* merk AND. Kandungan air (*moisture content*) yang terkandung pada sekam padi ini adalah 10,1% (Tabel 1). Ini berarti bahwa kurva TG dan DTG yang dianalisa untuk proses pirolisis adalah pada daerah dimana Y (fraksi massa) dibawah 0,9 karena pada titik ini pirolisis baru mulai terjadi. Sedangkan untuk daerah dimana Y diatas 0,9 diprediksikan masih terjadi proses pengeringan.

Massa (g)	Kadar air (%)
5.0	10,17
5.0	10,18
5.0	10,07
5.0	10,11
5.0	10,00
Rata-rata	10,10

Table 2.3 kadar air pada sekam padi

2.6 Serbuk kayu

Serbuk gergaji kayu sebenarnya memiliki sifat yang sama dengan kayu, hanya saja wujudnya yang berbeda. Kayu adalah sesuatu bahan yang di peroleh dari hasil pemotongan pohon-pohon di hutan, yang merupakan bagian dari pohon tersebut dan di lakukan pengumutan, serta di perhitungkan bagian-bagian mana yang lebih banyak di manfaatkan untuk suatu tujuan pengguna. Limbah serbuk gergaji kayu menimbulkan masalah dalam penanganannya, yaitu di biarkan

membusuk, ditumpuk, dan di bakar yang kesemuanya berdampak negative terhadap lingkungan.

Komposisi senyawa pada kimia yang terdapat dalam serbuk kayu sebenarnya tidak jauh dari tempurung kelapa, karena berbahan dasar kayu yang memiliki komponen utama selulosa, hemilosa, dan lignin. Hanya saja kandungan air pada tempurung kelapa jauh lebih banyak dari serbuk kelapa karena telah di keringkan sebelum pada saat proses pembuatan kayu, sehingga berpengaruh pada sifat konduktif dari kedua bahan baku tersebut

2.7 Komposisi Asap Cair

Asap cair mengandung berbagai senyawa yang terbentuk karena terjadinya pirolisis tiga komponen kayu yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin. Lebih dari 400 senyawa kimia dalam asap telah berhasil diidentifikasi. Komponen-komponen tersebut ditemukan dalam jumlah yang bervariasi tergantung jenis kayu, umur tanaman sumber kayu, dan kondisi pertumbuhan kayu seperti iklim dan tanah. Komponen-komponen tersebut meliputi asam yang dapat mempengaruhi citarasa, pH dan umur simpan produk asapan; karbonil yang bereaksi dengan protein dan membentuk pewarnaan coklat dan fenol yang merupakan pembentuk utama aroma dan menunjukkan aktivitas antioksidan. menyatakan golongan-golongan senyawa penyusun asap cair adalah air (11-92 %), fenol (0,2-2,9 %), asam (2,8-9,5 %), karbonil (2,6-4,0 %) dan tar (1-7 %). Kandungan senyawa-senyawa penyusun asap cair sangat menentukan sifat organoleptik asap cair serta menentukan kualitas produk pengasapan. Komposisi dan sifat organoleptik asap cair sangat tergantung pada sifat kayu dan sekam padi,

temperatur pirolisis, jumlah oksigen, kelembaban kayu dan sekam padi, ukuran partikel kayu dan sekam padi serta alat pembuatan asap cair. Diketahui pula bahwa temperatur pembuatan asap merupakan faktor yang paling menentukan kualitas asap yang dihasilkan. Menyatakan bahwa kandungan maksimum senyawa-senyawa fenol, karbonil, dan asam dicapai pada temperatur pirolisis 600°C. Tetapi produk yang diberikan asap cair yang dihasilkan pada temperatur 400°C dinilai mempunyai kualitas organoleptik yang terbaik dibandingkan dengan asap cair yang dihasilkan pada temperatur pirolisis yang lebih tinggi. Adapun komponen-komponen penyusun asap cair meliputi.

2.7.1 Senyawa-senyawa fenol

Senyawa fenol diduga berperan sebagai antioksidan sehingga dapat memperpanjang masa simpan produk asapan. Kandungan senyawa fenol dalam asap sangat tergantung pada temperature pirolisis kayu, kuantitas fenol pada tempurung kelapa dan sekam padi bervariasi yaitu antara 10-200 mg/kg. Beberapa jenis fenol yang biasanya terdapat dalam produk asapan adalah guaiakol, dan siringol. Senyawa-senyawa fenol yang terdapat dalam asap kayu umumnya hidrokarbon aromatik yang tersusun dari cincin benzena dengan sejumlah gugus-gugus lain seperti aldehyd, keton, asam dan ester.

2.7.2 Senyawa-senyawa karbonil

Senyawa-senyawa karbonil dalam asap memiliki peranan pada pewarnaan dan citarasa produk asapan. Golongan senyawa ini mempunyai aroma seperti aroma karamel yang unik. Jenis senyawa karbonil yang terdapat dalam asap cair antara lain adalah vanilin dan siringaldehida

2.7.3 Senyawa-senyawa asam

Senyawa-senyawa asam mempunyai peranan sebagai antibakteri dan membentuk cita rasa produk asapan. Senyawa asam ini antara lain adalah asam asetat, propionat, butirrat dan valerat.

2.7.4 Senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis

Senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis (HPA) dapat terbentuk pada proses pirolisis kayu. Senyawa hidrokarbon aromatik seperti benzo(a)pirena merupakan senyawa yang memiliki pengaruh buruk karena bersifat karsinogen bahwa pembentukan berbagai senyawa HPA selama pembuatan asap tergantung dari beberapa hal, seperti temperatur pirolisis, waktu dan kelembaban udara pada proses pembuatan asap serta kandungan udara dalam kayu. Dikatakan juga bahwa semua proses yang menyebabkan terpisahnya partikel-partikel besar dari asap akan menurunkan kadar benzo(a)pirena. Proses tersebut antara lain adalah pengendapan dan penyaringan.

2.7.4 Senyawa benzo(a)pirena

Benzo(a)pirena mempunyai titik didih 310 oC dan dapat menyebabkan kanker kulit jika dioleskan langsung pada permukaan kulit. Akan tetapi proses yang terjadi memerlukan waktu yang lama.

2.8 Keuntungan dan Sifat Fungsional Asap Cair

Keuntungan penggunaan asap cair lebih intensif dalam pemberian citarasa, kontrol hilangnya citarasa lebih mudah, dapat diaplikasikan pada berbagai jenis bahan pangan, lebih hemat dalam pemakaian kayu sebagai bahan asap, polusi lingkungan dapat diperkecil dan dapat diaplikasikan ke dalam bahan dengan berbagai cara seperti penyemprotan, pencelupan, atau dicampur langsung ke dalam makanan. Selain itu keuntungan lain yang diperoleh dari asap cair, adalah seperti diterangkan di bawah ini:

1. Keamanan Produk Asapan

Penggunaan asap cair yang diproses dengan baik dapat mengeliminasi komponen asap berbahaya yang berupa hidrokarbon polisiklis aromatis. Komponen ini tidak diharapkan karena beberapa di antaranya terbukti bersifat karsinogen pada dosis tinggi. Melalui pembakaran terkontrol, aging, dan teknik pengolahan yang semakin baik, tar dan fraksi minyak berat dapat dipisahkan sehingga produk asapan yang dihasilkan mendekati bebas HPA (Pszczola dalam Astuti, 2000).

2. Aktivitas Antioksidan

Adanya senyawa fenol dalam asap cair memberikan sifat antioksidan terhadap fraksi minyak dalam produk asapan. Dimana senyawa fenolat ini dapat

berperan sebagai donor hidrogen dan efektif dalam jumlah sangat kecil untuk menghambat auto oksidasi lemak.

3. Aktivitas Antibakterial

Peran bakteriostatik dari asap cair semula hanya disebabkan karena adanya formaldehid saja tetapi aktivitas dari senyawa ini saja tidak cukup sebagai penyebab semua efek yang diamati. Kombinasi antara komponen fungsional fenol dan asam-asam organik yang bekerja secara sinergis mencegah dan mengontrol pertumbuhan mikrobia. Adanya fenol dengan titik didih tinggi dalam asap juga merupakan zat antibakteri yang tinggi.

4. Potensi pembentukan warna coklat

Menurut Ruitter (1979) karbonil mempunyai efek terbesar pada terjadinya pembentukan warna coklat pada produk asapan. Jenis komponen karbonil yang paling berperan adalah aldehid glioksal dan metal glioksal sedangkan formaldehid dan hidroksiasetol memberikan peranan yang rendah. Fenol juga memberikan kontribusi pada pembentukan warna coklat pada produk yang diasap meskipun intensitasnya tidak sebesar karbonil.

5. Kemudahan dan variasi penggunaan

Asap cair bisa digunakan dalam bentuk cairan, dalam fasa pelarut minyak dan bentuk serbuk sehingga memungkinkan penggunaan asap cair yang lebih luas dan mudah untuk berbagai produk.

2.9 Manfaat Asap Cair

Asap cair memiliki banyak manfaat dan telah digunakan pada berbagai industri, antara lain :

1. Industri pangan

Asap cair ini mempunyai kegunaan yang sangat besar sebagai pemberi rasa dan aroma yang spesifik juga sebagai pengawet karena sifat antimikrobia dan antioksidannya. Dengan tersedianya asap cair maka proses pengasapan tradisional dengan menggunakan asap secara langsung yang mengandung banyak kelemahan seperti pencemaran lingkungan, proses tidak dapat dikendalikan, kualitas yang tidak konsisten serta timbulnya bahaya kebakaran, yang semuanya tersebut dapat dihindari.

2. Industri perkebunan

Asap cair dapat digunakan sebagai koagulan lateks dengan sifat fungsional asap cair seperti antijamur, antibakteri dan antioksidan tersebut dapat memperbaiki kualitas produk karet yang dihasilkan.

3. Industri kayu

Kayu yang diolesi dengan asap cair mempunyai ketahanan terhadap serangan rayap dari pada kayu yang tanpa diolesi asap cair.

2.10 Proses Pirolisis

Pirolisis adalah proses pemanasan suatu zat tanpa adanya oksigen sehingga terjadi penguraian komponen-komponen penyusun kayu keras. Istilah lain dari pirolisis adalah penguraian yang tidak teratur dari bahan-bahan organik yang disebabkan oleh adanya pemanasan tanpa berhubungan dengan udara luar. Hal tersebut mengandung pengertian bahwa apabila tempurung dan cangkang dipanaskan tanpa berhubungan dengan udara dan diberi suhu yang cukup tinggi, maka akan terjadi reaksi penguraian dari senyawa-senyawa kompleks yang menyusun kayu keras dan menghasilkan zat dalam tiga bentuk yaitu padatan, cairan dan gas (Widjaya, 1982).

Pembakaran tidak sempurna pada tempurung kelapa, sabut, serta cangkang sawit menyebabkan senyawa karbon kompleks tidak teroksidasi menjadi karbon dioksida dan peristiwa tersebut disebut sebagai pirolisis. Pada saat pirolisis, energi panas mendorong terjadinya oksidasi sehingga molekul karbon yang kompleks terurai, sebagian besar menjadi karbon atau arang. Istilah lain dari pirolisis adalah "*destructive distillation*" atau destilasi kering, dimana merupakan proses penguraian yang tidak teratur dari bahan-bahan organik yang disebabkan oleh adanya pemanasan tanpa berhubungan dengan udara luar. Hal tersebut mengandung pengertian bahwa apabila tempurung dipanaskan tanpa berhubungan dengan udara dan diberi suhu yang cukup tinggi maka akan terjadi rangkaian reaksi penguraian dari senyawa-senyawa kompleks yang menyusun tempurung dan menghasilkan zat dalam tiga bentuk yaitu padatan, cairan dan gas (Anonim, 1983).

No	Komponen Gas	Persentase
1	Karbon dioksida	50,77
2	Karbonmonoksida	27,88
3	Metana	11,36
4	Hydrogen	4,21
5	Etana	3,09
6	Hidrokarbon tak jenuh	2,72

Table 2.4 komposisi rata-rata gas yang di hasilkan pada proses karbonasi kayu

2. Destilat berupa asap cair dan tar

Komposisi utama dari produk yang tertampung adalah metanol dan asam asetat. Bagian lainnya merupakan komponen minor yaitu fenol, metil asetat, asam format, asam butirat dan lain-lain.

3. Residu (karbon).

Tempurung kelapa dan kayu mempunyai komponen-komponen yang hampir sama. Kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam kayu berbeda-beda tergantung dari jenis kayu. Pada umumnya kayu mengandung dua bagian selulosa dan satu bagian hemiselulosa, serta satu bagian lignin. Adapun pada proses pirolisis terjadi dekomposisi senyawa-senyawa penyusunnya.

2.10.1 Pirolisis selulosa

Selulosa adalah makromolekul yang dihasilkan dari kondensasi linear struktur heterosiklis molekul glukosa. Selulosa terdiri dari 100-1000 unit glukosa (Fengel dan Wegener, 1995). Selulosa terdekomposisi pada temperatur 280°C dan berakhir pada 300-350 °C. Girard (1992), menyatakan bahwa pirolisis selulosa berlangsung dalam dua tahap, yaitu :

1. Tahap pertama adalah reaksi hidrolisis menghasilkan glukosa.
2. Tahap kedua merupakan reaksi yang menghasilkan asam asetat dan homolognya, bersama-sama air dan sejumlah kecil furan dan fenol

2.10.2 Pirolisis hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan polimer dari beberapa monosakarida seperti pentosan ($C_5H_8O_4$) dan heksosan ($C_6H_{10}O_5$). Pirolisis pentosan menghasilkan furfural, furan dan derivatnya beserta satu seri panjang asam-asam karboksilat. Pirolisis heksosan terutama menghasilkan asam asetat dan homolognya. Hemiselulosa akan terdekomposisi pada temperatur 200-250 °C.

2.10.3 Pirolisis lignin

Lignin merupakan sebuah polimer kompleks yang mempunyai berat molekul tinggi dan tersusun atas unit-unit fenil propana. Senyawa-senyawa yang diperoleh dari pirolisis struktur dasar lignin berperan penting dalam memberikan aroma asap produk asapan. Senyawa ini adalah fenol, eter fenol

seperti guaiakol, siringol dan homolog serta derivatnya (Girard,1992). Lignin mulai mengalami dekomposisi pada temperatur 300-350 °C dan berakhir pada 400-450°C.

2.14 Prinsip Kerja Alat Pirolisis

Pada alat pirolisis terjadi proses penguraian senyawa-senyawa organik pada bahan. Penguraian ini disebabkan oleh proses pemanasan tanpa berhubungan langsung dengan udara luar dengan suhu 400-600 0C. Untuk mencapai suhu 400-600 0C dilakukan pemanasan reaktor selama 5 jam sehingga akan diperoleh destilat berupa asap cair setelah melalui proses pengembunan pada kondensor yang dilengkapi dengan pipa spiral.

Pada proses pemanasan yang terjadi pada reaktor pirolisis, asap yang dihasilkan akan mengalir menuju kondensor melalui pipa yang menghubungkan reaktor pirolisis dengan kondensor. Hal ini dikarenakan adanya perbedaan tekanan yang disebabkan perbedaan temperatur antara reaktor pirolisis dan kondensor. Sebagaimana yang kita ketahui pada reaktor pirolisis terjadi proses pemanasan sehingga temperatur naik, sedangkan pada kondensor temperaturnya akan lebih rendah karena dialiri oleh air, maka akan terjadi perpindahan fluida berupa asap karena sifat fluida mengalir dari tekanan tinggi menuju tekanan yang lebih rendah.