

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Asap Cair

Asap diartikan sebagai suatu suspensi partikel-partikel padat dan cair dalam medium gas (Girard, 1992). Asap cair merupakan senyawa-senyawa yang menguap secara simultan dari reaktor panas melalui teknik pirolisis (penguraian dengan panas) dan berkondensasi pada sistem pendingin (Simon, 2005). Kondensasi asap yang dihasilkan melalui cerobong reaktor pirolisis akan menghasilkan asap cair. Proses kondensasi asap menjadi asap cair sangat bermanfaat bagi perlindungan pencemaran udara yang ditimbulkan oleh proses pirolisis (Haji, 2007).

Biasanya asap cair yang diperoleh dari proses pirolisis masih mengandung senyawa tar yang tinggi dan senyawa berbahaya lainnya seperti benzopiren, sehingga untuk mendapatkan kualitas asap cair yang baik maka perlu dilakukan pemurnian (distilasi) terhadap asap cair tersebut. Diharapkan dengan adanya distilasi asap cair dapat memisahkan tar dan benzopiren yang bersifat karsinogenik dari asap cair.

Redistilasi asap cair dilakukan untuk menghilangkan senyawa senyawa yang tidak diinginkan dan berbahaya seperti polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) dan tar, dengan cara pengaturan suhu didih sehingga diharapkan didapat asap cair yang jernih, bebas tar dan benzopiren (Yulistiani, 2008). Asap cair yang sudah mengalami redistilasi dapat langsung diaplikasikan dalam produk pangan seperti ikan dan belut (Utomo, 2009). Asap cair memiliki komponen utama yaitu asam, derivat fenol, dan karbonil yang berperan sebagai pemberi rasa, pembentuk warna, antibakteri, dan antioksidan.

Penelitian tentang asap cair pernah dilakukan oleh (Darmadji, 1996) yang menyatakan bahwa pirolisis tempurung kelapa menghasilkan asap cair dengan kandungan senyawa fenol sebesar 4,13 %, karbonil 11,3 % dan asam 10,2 %. Menurut Maga (1998), komposisi asap cair dari bahan kayu terdiri atas 11-92 % air, 0,2-2,9 % fenolik, 2,8-4,5 % asam organik, dan 2,6-4,6 % karbonil, sedangkan

(Bratzler, 1969) menyatakan komponen utama asap kayu mengandung 24,6% karbonil, 39,9% asam karboksilat, dan 15,7% fenolik.

Hasil penelitian (Budijanto, 2008) menunjukkan bahwa senyawa-senyawa *Polycyclic Aromatic Hydrokarbon* (PAH) termasuk benzopirena tidak ditemukan pada asap cair tempurung kelapa. Tidak ditemukannya senyawa-senyawa PAH pada asap cair disebabkan karena senyawa tersebut belum terbentuk pada proses pembakaran tempurung kelapa yang dilakukan pada suhu di bawah 400 °C.

Dalam rangka mengevaluasi standar kualitas asap cair kayu Tabel 1, dilakukan dengan menganalisis pH, berat jenis, keasaman, kadar asam organik, kadar terlarut, warna, bau dan transparansi mengikuti Standar Jepang.

Tabel 1. Standar Mutu Asap Cair Spesifikasi Jepang
(*Japan Wood Vinegar Association 2001*)

Parameter	Mutu Asap Cair
pH	1.5 3.7
Berat jenis (g/ml)	> 1.005
Keasaman (%)	1 18
Warna	Kuning Coklat kemerahan
Transparansi	Transparan
Bahan terapung	Tidak ada bahan terapung
Fenol (%)	
Karbonil (%)	

Sumber : Yatagai (2002)

Asap cair yang dihasilkan dari proses pirolisis perlu dilakukan proses pemurnian dimana proses ini menentukan jenis asap cair yang dihasilkan. Jenis asap cair tersebut yaitu:

1. Asap Cair Grade 1

Asap cair grade 1 memiliki warna kuning pucat. Asap cair ini merupakan hasil dari proses distilasi dan penyaringan dengan zeolit yang kemudian dilanjutkan dengan distilasi fraksinasi yang dilanjutkan lagi dengan

penyaringan menggunakan karbon aktif. Asap cair ini tepat digunakan untuk bahan makanan siap saji seperti mie basah, bakso dan tahu (Yulistiani, 2008).

2. Asap Cair Grade 2

Asap cair grade 2 merupakan asap cair yang telah melewati tahapan distilasi kemudian dilakukan penyaringan dengan zeolit. Asap cair ini memiliki warna kuning kecoklatan, digunakan untuk pengawetan bahan makanan mentah seperti daging, ayam dan ikan (Yulistiani, 2008)

3. Asap Cair Grade 3

Asap cair ini merupakan hasil pemurnian asap cair dari tar menggunakan proses distilasi. Distilasi merupakan cara untuk memisahkan campuran berdasarkan perbedaan titik didihnya dengan menggunakan prinsip bahwa beberapa komponen dapat menguap lebih cepat daripada komponen lainnya. Ketika uap diproduksi dari campuran, uap tersebut lebih banyak berisi komponen-komponen yang bersifat lebih *volatile* sehingga proses pemisahan komponen dari campuran dapat terjadi (Astuti, 2000). Asap cair ini memiliki ciri yaitu berwarna coklat pekat dan berbau tajam (Yulistiani, 2008).

2.1.1 Komponen Asap Cair

Senyawa yang terdapat di dalam asap dapat dikelompokkan menjadi beberapa golongan yaitu fenol dan derivatnya, karbonil (keton dan aldehid), asam, furan, dan derivatnya, alkohol dan ester, lakton, hidrokarbon alifatik dan hidrokarbon polisiklis aromatik (Girard, 1992). Komponen utama yang menyumbang dalam reaksi pengasapan hanya tiga senyawa yaitu fenol, asam dan karbonil (Hollenbeck, 1978).

Komponen-komponen penyusun asap cair meliputi:

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 temperatur pirolisis kayu. Kualitas fenol pada kayu sangat bervariasi yaitu antara 10-200 mg/kg.

Sementara itu, seperti yang telah dikatakan sebelumnya bahwa senyawa fenol diduga berperan sebagai antioksidan sehingga dapat memperpanjang masa simpan produk asapan. Senyawa fenol berbentuk kristal halus, tidak berwarna atau merah muda pucat atau kuning pucat dan berwarna gelap dengan penyimpanan, berbau spesifik. Sangat larut dalam alkohol, kloroform, eter dan gliserol. Larut dalam 1 : 15 bagian air dan 1 : 70 bagian parafin cair. Fenol lebih aktif dalam larutan asam. Penyimpanan sebaiknya pada suhu dibawah 15°C, dalam tabung yang tertutup rapat dan terlindungi dari cahaya (Ratna, 2008).

Senyawa fenol bertanggungjawab pada pembentukan flavor pada produk pengasapan dan juga mempunyai aktivitas antioksidan yang mempengaruhi daya simpan makan (Girard, 1992). Komponen senyawa fenol yang berperan dalam pembentukan flavor adalah guaiakol, 4-metilguaiakol, siringol, dan 2,6-dimetoksifenol. Guaiakol berperan memberi rasa asap, sementara siringol memberi aroma asap (Daun, 1979).

Nilai ambang fenol dari kondensat asap adalah 0,147 ppm untuk rangsangan rasa dan 0,023 ppm untuk rangsangan bau, disamping itu fenol juga memberikan kontribusi dalam pewarnaan produk asapan. Fenol yang mempunyai kontribusi dalam pewarnaan merupakan fenol dengan berat molekul tinggi (di atas 500), memiliki gugus hidroksil yang cukup untuk membentuk ikatan silang dengan protein pada banyak sisi melalui ikatan hidrogen. Daun (1979), Maga (1987) menyatakan fenol dengan titik didih yang lebih tinggi akan menunjukkan sifat antioksidan yang lebih baik jika dibandingkan dengan senyawa fenol yang bertitik didih rendah. Adanya fenol dengan titik didih tinggi dalam asap juga merupakan zat antibakteri yang tinggi.

Penggunaan senyawa fenol sebagai antimikrobia pada makanan dibatasi karena efek toksiknya. Konsentrasi penambahan fenol yang disarankan berkisar 0,020 % sampai 1 % tergantung dari produknya. Dalam bentuk larutan sampai konsentrasi 1 %, fenol berfungsi sebagai bakterostatik, sedangkan pada konsentrasi yang lebih tinggi berperan sebagai bakterisidal. Fenol pada

konsentrasi 0,51% bisa digunakan sebagai anastesi lokal dan dapat diinjeksikan sampai 10 ml pada jaringan sebagai analgesik (Ratna,2008). Beberapa jenis fenol yang biasanya terdapat dalam produk asapan adalah guaiakol dan siringol.

Guaiakol mempunyai rumus molekul $C_7H_8O_2$ dan tata nama guaiakol menurut IUPAC adalah 2-metoksi fenol. Guaiakol mempunyai titik leleh $28\text{ }^\circ\text{C}$, titik didih antara $204 - 206\text{ }^\circ\text{C}$, kerapatan dalam larutan $1,112\text{ g/cm}^3$ dan dalam kristal $1,129\text{ g/cm}^3$, massa molekul guaiakol $124,137\text{ g/mol}$. Siringol mempunyai rumus molekul $C_2H_{10}O_3$. Sifat-sifat siringol berupa padatan, berwarna abu-abu sampai coklat muda. Titik leleh antara $52 - 56\text{ }^\circ\text{C}$, titik didih $261\text{ }^\circ\text{C}$, dan massa molekul $154,16\text{ g/mol}$.

2. Senyawa Karbonil

Senyawa-senyawa karbonil dalam asap memiliki peran pada pewarnaan dan citarasa produk asapan. Jenis Senyawa karbonil yang terdapat dalam asap cair antara lain adalah vanilin dan siringaldehida. Vanilin dan siringaldehida termasuk ke dalam golongan aldehida. Vanilin atau metil vanilin atau 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehida mempunyai rumus molekul $C_8H_8O_3$ merupakan kristal putih sampai kuning terang. Titik didih vanilin $285\text{ }^\circ\text{C}$ (558 K) sedangkan titik lelehnya antara $80 - 81\text{ }^\circ\text{C}$, massa molekul $152,15\text{ g/mol}$ dan kerapatan $1,056\text{ g/cm}^3$. Siringaldehida atau 4-hidroksi-3,5-metoksi benzaldehida mempunyai rumus molekul $C_9H_{10}O_4$, titik leleh antara $110 - 113\text{ }^\circ\text{C}$, titik didih $192 - 193\text{ }^\circ\text{C}$, massa molekul $182,17\text{ g/mol}$ dan kerapatan $1,01\text{ gr/cm}^3$.

3. Senyawa-senyawa Asam

Senyawa-senyawa asam mempunyai peran sebagai antibakteria dan membentuk citarasa produk asapan baik rasa, aroma dan daya simpan produk. Senyawa asam ini antara lain adalah asam asetat, propionat, butirat dan valerat. Namun didalam asap cair biasanya senyawa asam yang paling banyak terkandung adalah senyawa asam asetat. Senyawa asam umumnya bersifat polar karena asam-asam ini sangat mudah larut dalam air.

4. Senyawa Hidrokarbon Polisiklis Aromatis

Asap cair juga mengandung senyawa yang merugikan yaitu tar dan senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis (HPA) seperti benzopiren yang bersifat toksik dan karsinogenik serta menyebabkan kerusakan asam amino esensial dari protein dan vitamin. Benzopirena mempunyai titik didih 310 °C dan dapat menyebabkan kanker kulit jika dioleskan langsung pada permukaan kulit, namun proses yang terjadi memerlukan waktu yang lama. Menurut Girard, 1992 pembentukan berbagai senyawa HPA selama pembuatan asap bergantung pada suhu pirolisis, waktu dan kelembaban udara pada proses pembuatan asap serta kandungan udara dalam kayu.

Sumasroh (2010) mengatakan bahwa komposisi asap cair juga bergantung pada bahan baku yang meliputi jenis, kadar air, ukuran partikel bahan, suhu pembakaran, kecukupan oksigen dan tahapan proses. Peran faktor suhu pada pembuatan asap cair paling menentukan kualitas asap yang dihasilkan. Darmadji dkk dalam Manshuri (2009) menyatakan bahwa kandungan maksimum senyawa-senyawa fenol, karbonil, dan asam dicapai pada temperatur pirolisis 600 °C, tetapi suatu produk yang diberi 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.

2.1.2 Keuntungan dan Sifat Fungsional Asap

Keuntungan penggunaan asap cair menurut Maga (1987) antara lain 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 diantaranya 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. Pemberi rasa

Asap cair memberikan rasa asap khas yang tidak dapat digantikan dengan cara lain. Fenol merupakan senyawa yang paling bertanggung jawab pada pembentukan aroma tipikal yang diinginkan pada produk asapan. Fenol dalam hubungannya dengan sifat sensoris mempunyai bau tajam menyengat, meskipun senyawa fenol memegang peranan penting dalam rasa asap, namun diperlukan senyawa lain seperti karbonil dan lakton agar rasa karakteristik asap dapat muncul.

3. 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 formaldehida dan hidroksiasetol memberikan peranan yang rendah. Fenol juga memberikan kontribusi pada pembentukan warna coklat pada produk yang diasap meskipun intensitasnya tidak sebesar karbonil.

4. Antibakteri

Potensi asap cair sebagai antibakteri dapat memperpanjang masa simpan produk dengan mencegah kerusakan akibat aktivitas bakteri perusak atau pembusuk dan juga dapat melindungi konsumen dari penyakit karena aktivitas bakteri patogen. Senyawa yang mendukung sifat antibakteri dalam asap cair adalah fenol dan asam. Asap lebih kuat menghambat pertumbuhan bakteri daripada senyawa fenol, namun apabila keduanya digabungkan akan menghasilkan kemampuan penghambat yang lebih besar daripada masing-masing senyawa.

2.1.3 Manfaat Asap Cair

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

1. Industri Pangan

Asap cair memiliki kegunaan yang sangat besar sebagai pemberi rasa dan aroma yang spesifik juga sebagai pengawet, karena sifat antimikroba dan antioksidan. Tersedianya asap cair maka proses pengasapan tradisional menggunakan asap secara langsung dapat mengatasi pencemaran lingkungan, proses tidak dikendalikan, kualitas yang tidak konsisten serta timbulnya bahaya kebakaran.

2. Industri perkebunan

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

3. Industri Kayu

Kayu yang diolesi dengan asap cair mempunyai ketahanan terhadap serangan rayap daripada kayu tanpa diolesi asap cair dan juga bisa digunakan untuk bahan campuran larutan *finishing* meubel guna menambah ketahanan warna kuning keemasan.

2.1.4 Aplikasi Asap Cair

Salah satu keunggulan asap cair adalah dapat diaplikasikan pada makan yang biasanya tidak berasap. Asap cair telah banyak diaplikasikan pada pengolahan, antara lain pada daging dan lemak, daging olahan, dan keju. Asap cair juga digunakan untuk menambah rasa asap pada saus, sup, sayuran kaleng, bambu dan campuran rempeh-rempah.

Aplikasi baru asap cair adalah untuk menambah rasa pada makan yang dikurangi lemaknya. Menurut Vranam dan Sutherland (1995) asap cair lebih mudah digunakan, lebih ekonomis dan dapat diaplikasikan pada suhu yang dikehendaki, juga dimungkinkan untuk menfraksinasi asap cair untuk memperoleh sifat organoleptik yang diinginkan.

Asap cair dapat diaplikasikan pada produk dengan berbagai cara, antara lain sebagai berikut:

1. Pencampuran

Asap cair dapat ditambahkan langsung pada produk seperti sosis, salami, keju oles, emulsi daging panggang dan lain-lain. Banyaknya asap cair yang ditambahkan pada produk antara 0,1 sampai 1% berat bahan produk.

2. Pencelupan

Produk yang diasap dicelupkan dalam cairan yang mengandung asap cair selama 50-60 detik. Perlakuan pencelupan dalam asap cair berpengaruh terhadap warna produk asapan tapi rasanya sangat lemah. Produk yang diperlakukan dengan cara ini menunjukkan kualitas organoleptik yang memuaskan secara keseluruhan. Cara ini terutama dilakukan untuk ikan, daging dan sosis. Juga dilakukan pada industri keju di Italia, dimana keju direndam dalam larutan garam asap.

3. Injeksi

Asap cair ditambahkan ke dalam larutan yang diinjeksikan dalam jumlah bervariasi antara 0,25-1%. Metode ini menghasilkan rasa dan pengulangan yang lebih seragam pada daging ikan.

4. Penguapan.

Penguapan asap cair dari permukaan yang panas akan mengubah kembali bentuk asap cair dari cairan menjadi uap/asap.

2.2 Proses Pirolisis

Pirolisis merupakan proses dekomposisi bahan-bahan yang mengandung karbon (C), baik yang berasal dari tumbuhan, hewan maupun tambang menghasilkan arang dan asap yang dapat dikondensasi menjadi distilat (asap cair) (Paris, 2005). Pirolisis dapat diartikan penguraian dengan bantuan panas tanpa adanya oksigen atau dengan jumlah oksigen yang terbatas (Yuliwati, 2011).

Proses pirolisis terdiri dua tingkat yaitu pirolisis primer dan sekunder. Pirolisis primer adalah proses pirolisis yang terjadi pada suhu 150-300°C (proses lambat), dan pada suhu 300 - 400°C (proses cepat). Hasil dari proses

lambat adalah arang, H₂O, CO, dan CO₂. Sedangkan hasil pirolisis cepat adalah arang, berbagai gas, dan H₂. Pirolisis sekunder adalah proses pirolisis yang terjadi pada gas hasil dan terjadi pada suhu lebih dari 600°C dan hasil pirolisis CO, H₂, dan hidrokarbon. Umumnya proses sekunder ini digunakan untuk gasifikasi. Proses pirolisis adalah proses pembakaran yang dilakukan dengan penambahan bahan biomassa dengan sedikit oksigen, agar dihasilkan produk asap cair, arang, ter dan bahan kimia. Dekomposisi pirolisis kayu dengan adanya udara dalam suhu akhir menghasilkan tiga kelompok (Fengel, 1983), yaitu komponen padat (arang), senyawa-senyawa yang mudah menguap dan gas yang mudah menguap.

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.

Pada umumnya pirolisis dipengaruhi oleh waktu, kadar air bahan, suhu, dan ukuran bahan. Uraian lengkapnya sebagai berikut:

1. Kadar air umpan yang tinggi menyebabkan waktu pirolisis menjadi lama dan hasil cair menjadi rendah konsentrasinya, tetapi keaktifan arang akan meningkat karena uap air dapat berperan sebagai oksidator zat-zat yang melekat pada permukaan arang (Agra, 1973).
2. Ukuran bahan terkait jenis bahan dan alat yang digunakan. Semakin kecil ukuran bahan maka luas permukaan per satuan massa semakin besar, sehingga dapat mempercepat perambatan panas keseluruhan umpan dan frekuensi tumbukan meningkat. Semakin besar ukuran partikel maka pemanasan partikel akan semakin lambat sehingga temperatur rata-rata partikel akan lebih rendah. Hal ini mengakibatkan hasil volatile akan semakin sedikit (Beis dalam Aprilinawati, 2008). Ukuran bahan juga berpengaruh terhadap kapasitas pengolahan.
3. Suhu proses yang tinggi akan menurunkan hasil arang, sedangkan hasil cair dan gas meningkat. Hal ini disebabkan karena semakin banyaknya zat-zat yang terurai dan teruapkan.

Menurut Tahir (1992), pada proses pirolisis dihasilkan tiga macam penggolongan produk yaitu :

1. Gas-gas yang dihasilkan

Pada proses karbonisasi ini sebagian besar berupa gas CO₂ dan sebagian lagi berupa gas-gas yang mudah terbakar seperti CO, CH₄, H₂ dan hidrokarbon tingkat rendah lain.

2. Distilat 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 yaitu : kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam kayu.

Komponen dominan asap cair yang diproduksi tergantung dari jenis bahan baku dan kondisi proses. Beberapa komponen hasil asap cair dari berbagai bahan baku ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Produksi Asap Cair

No Bahan baku	Metode / Skala	Kondisi proses	Rendemen & Komposisi	Referensi
1. Kayu karet	Pirolisis / Lab	Suhu : 550° C Laju pemanasan 1.4°C/menit. pH : 2.9-3.83	Rendemen 29.45% senyawa dominan : asam asetat	Ratanapisit <i>et al.</i> 2009.
2. Serbuk kayu pinus	Pirolisis / Lab	Suhu 600° C	Kadar H ₂ dan CO rendah. CH ₄ dan CO ₂ lebih rendah	Wang <i>et al.</i> 2009.
3. Kayu hibrida	Pirolisis / Lab	Suhu:450-500°C	Kadar C dan O ₂ sebesar 71% 21%.	Agblevor <i>et al.</i> 2010.
4. Bio-Oil	Pirolisis / Lab	Suhu:100-200°C	CO dan H ₂ meningkat	Zhang <i>et al.</i> 2010.

Bio-char adalah hasil pirolisis yang berbentuk padat. *Bio-char* mempunyai komposisi yang berbeda-beda tergantung bahan baku yang digunakan. Menurut Mullen (2010) komposisi utama dari *bio-char* adalah karbon (85%), oksigen, dan hidrogen. Tidak seperti bahan bakar yang berasal dari fosil, *bio-char* mengandung bahan inorganik berupa abu. *Lower Heating Value* dari *bio-char* sekitar 32 MJ/kg. Nilai LHV lebih tinggi daripada *asap cair* maupun biomassa (Basu, 2010).

2.3 Ikan Tenggiri (*Scomberomorus commersoni*)

Ikan tenggiri adalah salah satu ikan laut yang dapat dikenal dari bentuk badan bulat panjang, seperti cerutu dan agak pipih. Ikan tenggiri memiliki mulut yang besar dan terletak di ujung moncong, terdapat mulut gigi yang kuat dan keras tertancap. Sirip punggung dengan 14 - 17 duri keras dan terdapat 8 - 10 sirip tambahan di belakang sirip punggung dan sirip dubur, disekitar punggungnya terdapat garis-garis bengkok yang melintang tubuh. Warna punggung biru abu-abu dan perak kebiru-biruan dibagian sisik.

Menurut Sheddy (2006) taksonomi ikan tenggiri adalah sebagai berikut:

Kingdom	: Animalia
Filum	: Chordata
Kelas	: Actinopterygii
Ordo	: Perciformes
Famili	: Scombridae
Genus	: <i>Scomberomorus</i>
Spesies	: <i>Scomberomorus commerson</i>

2.3.1 Limbah Ikan Tenggiri

Limbah ikan tenggiri terdiri dari tulang ikan, insang, sisik dan sirip ikan. Dalam penelitian ini menggunakan limbah tulang ikan tenggiri sebagai bahan baku pembuatan *asap cair* dengan proses pirolisis.

2.3.2 Tulang Ikan Tenggiri

Tulang umumnya terdiri dari air, materi organik dan anorganik, masing-masing diperkirakan 15,55 % dan 30 % (Aiko, 1991). Total dari susunan tubuh ikan 10 % adalah limbah tulang ikan yang memiliki kadar kalsium yang tinggi sekitar 14 % dalam bentuk kalsium fosfat (Subasinghe, 1996). Unsur utama dari tulang ikan adalah kalsium, fosfor dan karbonat, sedangkan yang terdapat dalam jumlah kecil yaitu magnesium, sodium, stronsium, fitat, klorida, hidroksida, dan sulfat (Halver, 1989). Beberapa mineral pada ikan merupakan unsur pokok dari jaringan keras seperti tulang, sirip, dan sisik. Gambar tulang ikan tenggiri dapat dilihat pada Gambar 1. Komposisi tulang ikan tenggiri dapat dilihat pada Tabel 3.



Gambar 1. Tulang Ikan Tenggiri
Sumber: Dokumentasi Penulis (2017)

Berikut adalah komposisi tulang ikan tenggiri secara umum.

Tabel 3. Komposisi Tulang Ikan Tenggiri

Parameter	Komposisi Tulang Ikan Tenggiri
Protein (g/100g)	59
Kadar Abu (g/100g)	44
Kalsium (g/100g)	14
Zat Besi (g/100g)	7
Iodin (g/100g)	13
Kadar Air (%)	0,2
Kadar Lemak (%)	60-70
Kalori (Cal/lb)	1-23

Sumber: Irawan dkk, 2012

Kandungan protein yang terdapat pada daging dan tulang ikan merupakan sumber terbentuknya fenol. Semua protein merupakan rangkaian asam amino yang bersambung melalui ikatan peptida. Komponen utama dari protein adalah

nitrogen, karbon, hidrogen, oksigen dan kadang-kadang sulfur serta fosfor (Damodaran, 1996). Secara lengkap komposisi asam amino disajikan pada Tabel 4. Berdasarkan Tabel 4 terdapat asam amino aromatik yang mengandung unsur fenol yaitu tirosin dan phenilalanin.

Tabel 4. Komposisi Asam Amino

Asam Amino	Jumlah (%)	Asam Amino	Jumlah (%)
Alanin	11,0	Lisin	4,5
Arginin	8,8	Metionin	0,9
Asam Aspartat	6,7	Prolin	16,4
Asam Glutamat	11,4	Serin	4,2
Genilalanin	2,2	Sistin	0,07
Glisin	27,5	Theorin	2,2
Histidin	0,78	Tirosin	0,3
Hidroksiprolin	14,1	Valin	2,6
Leusin dan iso Leusin	5,1	Phenilalanin	1,9

Sumber: Eastone dan Leach (1997)

2.4 Reaktor Pirolisis

Dalam pembuatan asap cair limbah ikan tenggiri digunakan suatu reaktor pirolisis dengan komponen-komponen alat sebagai berikut :

1. Tungku pemanasan berfungsi sebagai tempat memanaskan yang dapat memuat bahan limbah ikan sebanyak ± 2 kg.
2. Pirolisator adalah alat yang berfungsi untuk menghasilkan asap melalui pemanasan bahan.
3. Termokopel (termometer) untuk mengatur suhu di ruang pirolisis.
4. Kondensor adalah ruang pendingin untuk merubah asap yang berfasa uap jenuh menjadi berfasa cair.
5. Pipa pengeluaran asap cair berfungsi sebagai tempat mengeluarkan asap cair dari hasil kondensasi pada tabung kondensor.
6. Tabung penampung asap cair berfungsi sebagai wadah penampung asap cair.
7. Pipa saluran air pendingin yang diambil dari bak penampungan air pendingin ke ruang kondensator. Juga berfungsi sebagai water tank atau wadah penampung air yang akan disirkulasikan ke kondensor.

Pada pemanasan bahan baku didalam pirolisis, tumpukan limbah ikan tenggiri didalam pirolisis hanya dapat mengisi 3/4 bagian tabung. Hal ini dilakukan agar semua bahan didalam tabung pirolisis dapat terbakar dengan baik, karena proses pembakaran terjadi secara tidak langsung.

2.5 Kondensasi

Kondensasi atau pengembunan adalah perubahan wujud benda ke wujud yang lebih padat, seperti gas (atau uap) menjadi cairan. Kondensasi terjadi ketika uap didinginkan menjadi cairan, tetapi dapat juga terjadi bila sebuah uap dikompresi (yaitu, tekanan ditingkatkan) menjadi cairan, atau mengalami kombinasi dari pendinginan dan kompresi. Cairan yang telah terkondensasi dari uap disebut kondensat. Sebuah alat yang digunakan untuk mengkondensasi uap menjadi cairan disebut kondenser. Kondenser umumnya adalah sebuah pendingin atau penukar panas yang digunakan untuk berbagai tujuan, memiliki rancangan yang bervariasi, dan banyak ukurannya dari yang dapat digenggam sampai yang sangat besar. Kondensasi uap menjadi cairan adalah lawan dari penguapan (evaporasi) dan merupakan proses eksothermik (melepas panas). Air yang terlihat di luar gelas air yang dingin di hari yang panas adalah kondensasi. Uap air di udara yang terkondensasi secara alami pada permukaan yang dingin dinamakan embun. Uap air hanya akan terkondensasi pada suatu permukaan ketika permukaan tersebut lebih dingin dari titik embunnya, atau uap air telah mencapai kesetimbangan di udara, seperti kelembapan jenuh.

2.6 Densitas

Densitas (massa jenis) adalah pengukuran massa setiap satuan volume benda. Semakin tinggi jenis suatu benda, maka semakin besar pula massa setiap volumenya. Massa jenis rata-rata setiap benda merupakan total massa dibagi dengan total volumenya. Massa jenis berfungsi untuk menentukan zat.

2.7 Derajat keasaman (pH)

Nilai pH adalah derajat keasaman yang digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman atau kebasaan yang dimiliki oleh suatu larutan. Nilai pH

didefinisikan sebagai kologaritma aktifitas ion hidrogen (H^+) yang terlarut. Koefisien aktifitas ion hidrogen tidak dapat diukur secara eksperimental, sehingga nilainya didasarkan pada perhitungan teoritis. Skala pH bukanlah skala absolut, namun bersifat relatif terhadap sekumpulan larutan standar yang pH-nya ditentukan berdasarkan persetujuan internasional.

Konsep pH pertama kali diperkenalkan oleh kimiawan Denmark Soren Peder Lauritz Sorensen pada tahun 1909. Tidaklah diketahui dengan pasti makna singkatan “p” pada pH. Beberapa rujukan mengisyaratkan bahwa p berasal dari singkatan untuk power p (pangkat), yang lainnya merujuk kata bahasa Jerman *Potenz* (yang juga berarti pangkat), dan ada pula yang merujuk pada kata *Potential*. Jens Norby mempublikasikan sebuah karya ilmiah pada tahun 2000 yang berargumen bahwa p adalah sebuah tetapan yang berarti “logaritma negatif”.

Air murni bersifat netral, dengan pH-nya pada suhu 25 °C ditetapkan sebagai 7,0. Larutan dengan pH kurang daripada 7 disebut bersifat asam, dan larutan dengan pH diatas 7 disebut basa atau alkali. Pengukuran pH sangatlah penting dalam bidang yang terkait dengan kehidupan atau industri pengolahan kimia seperti kimia, biologi, kedokteran, pertanian, ilmu pangan dan rekayasa.

2.8 Penetapan Titrasi Asam Basa

Istilah titrasi mengarah pada proses pengukuran volume larutan uji (larutan standar) yang diperlukan untuk mencapai titik kesetaraan. Reaksi kimia yang dapat berperan sebagai dasar untuk penerapan titrasi dikelompokkan dalam empat jenis, yaitu titrasi asam-basa, redoks (reduksi-oksidasi), pengendapan dan pembentukan kompleks.

Metode pengukuran konsentrasi larutan menggunakan metode titrasi asam-basa yaitu suatu penambahan indikator warna pada larutan yang diuji, kemudian ditetesi dengan larutan yang merupakan kebalikan asam-basanya. Jadi apabila larutan tersebut merupakan larutan asam maka harus diberikan basa sebagai larutan ujinya, begitu pula sebaliknya.

2.9 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri merupakan suatu metode analisis yang didasarkan pada pengukuran serapan sinar makromatis oleh suatu lajur larutan berwarna pada panjang gelombang spesifik dengan menggunakan monokromator prisma atau kisi difraksi dengan fototube atau tabung foton hampa. Alat yang digunakan adalah spektrofotometer, yaitu suatu alat yang di gunakan untuk menentukan suatu senyawa baik secara kuantitatif maupun kualitatif dengan mengukur transmittan atau absorbansi dari suatu cuplikan sebagai fungsi dari konsentrasi. Pada titrasi spektrofotometri, sinar yang digunakan merupakan satu berkas yang panjangnya tidak berbeda banyak antara satu dengan yang lainnya, sedangkan dalam kalorimetri perbedaan panjang gelombang dapat lebih besar. Dalam hubungan ini dapat disebut juga spektrofotometri adsorpsi atomic (Hardjadi,1990).

Spektrofotometer menghasilkan sinar dan spectrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau diabsorpsi. Kelebihan spektrofotometer dibandingkan dengan fotometer lain adalah panjang gelombang dari sinar putih dapat lebih terseleksi dan ini diperoleh dengan alat pengurai seperti prisma, grating, atau celah optis. Pada fotometer filter tidak mungkin diperoleh panjang gelombang 30-40 nm. Sedangkan pada spektrofotometer, panjang gelombang yang benar-benar terseleksi dapat diperoleh dengan bantuan alat pengurai cahaya seperti prisma. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum tampak yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blanko ataupun pembanding (Khopkar, 2002).

Sinar yang melewati suatu larutan akan terserap oleh senyawa-senyawa dalam larutan tersebut. Intensitas sinar yang diserap tergantung pada jenis senyawa yang ada, konsentrasi dan tebal atau panjang larutan tersebut. Makin tinggi konsentrasi suatu senyawa dalam larutan, makin banyak sinar yang diserap.

Spektrofotometer terdiri dari beberapa jenis berdasar sumber cahaya yang digunakan. Diantaranya adalah sebagai berikut:

1. Spektrofotometer Vis (Visible)

Pada spektrofotometer ini yang digunakan sebagai sumber sinar atau energi adalah cahaya tampak (visible). Cahaya variable termasuk spektrum elektromagnetik yang dapat ditangkap oleh mata manusia. Panjang gelombang sinar tampak adalah 380-750 nm. Sehingga semua sinar yang didapat berwarna putih, merah, biru, hijau, apapun itu, selama ia dapat dilihat oleh mata. Maka sinar tersebut termasuk dalam sinar tampak (visible). Sumber sinar tampak yang umumnya dipakai pada spektro visible adalah lampu Tungsten. Tungsten yang dikenal juga dengan nama Wolfram merupakan unsur kimia dengan simbol W dan nomor atom 74. Tungsten memiliki titik didih yang tinggi (3.422°C) dibanding logam lainnya. Karena sifat inilah maka ia digunakan sebagai sumber lampu.

Sampel yang dapat dianalisa dengan metode ini hanya sample yang memiliki warna. Hal ini menjadi kelemahan tersendiri dari metode spektrofotometri visible. Oleh karena itu, untuk sampel yang tidak memiliki warna harus terlebih dahulu dibuat berwarna dengan menggunakan reagen spesifik yang akan menghasilkan senyawa berwarna. Reagen yang digunakan harus benar-benar spesifik hanya bereaksi dengan analat yang akan dianalisa. Selain itu juga produk senyawa berwarna yang dihasilkan harus benar-benar stabil.

2. Spektrofotometer UV (Ultraviolet)

Berbeda dengan spektrofotometer visible, pada spektrofotometri UV berdasarkan interaksi sampel dengan sinar UV. Sinar UV memiliki panjang gelombang 190-380 nm. Sebagai sumber sinar dapat digunakan lampu deuterium. Deuterium disebut juga heavy hidrogen. Dia merupakan isotop hidrogen yang stabil yang terdapat berlimpah dilaut dan daratan. Inti atom deuterium mempunyai satu proton dan satu neutron, sementara hidrogen hanya memiliki satu proton dan tidak memiliki neutron. Nama deuterium diambil dari bahasa Yunani, *deuteras* yang berarti dua, mengacu pada intinya yang memiliki 2 partikel. Karena sinar UV tidak dapat dideteksi dengan mata kita maka senyawa yang dapat menyerap sinar ini terkadang merupakan senyawa yang tidak memiliki warna, bening dan transparan. Oleh karena itu, sampel

tidak berwarna tidak perlu dibuat berwarna dengan penambahan reagen tertentu. Bahkan sampel dapat langsung dianalisa meskipun tanpa preparasi. Namun perlu diingat, sampel keruh tetap harus dibuat jernih dengan filtrasi atau sentifungi. Prinsip dasar pada spektrofotometri adalah sampel harus jernih dan larut sempurna. Tidak ada partikel koloid/ suspensi.

3. Spektrofotometer UV-Vis

Merupakan alat dengan teknik spektrofotometri pada daerah ultra-violet dan sinar tampak. Alat ini digunakan mengukur serapan sinar ultra violet atau sinar tampak oleh suatu materi dalam bentuk larutan. Konsentrasi larutan yang dianalisis sebanding dengan jumlah sinar yang diserap oleh zat yang terdapat dalam larutan tersebut.

Pada spektrofotometer UV-Vis, warna yang diserap oleh suatu senyawa atau unsur adalah warna komplementer dari warna yang teramati. Hal tersebut dapat diketahui dari larutan berwarna yang memiliki serapan maksimum pada warna komplementernya. Namun apabila larutan berwarna dilewati radiasi atau cahaya putih, maka radiasi tersebut pada panjang gelombang tertentu, akan secara selektif sedangkan radiasi yang tidak diserap akan diteruskan (Underwood, 1986).

Secara garis besar spektrofotometer terdiri dari bagian-bagian penting yaitu:

a. Sumber cahaya

Sumber cahaya pada spektrofotometer, harus memiliki pancaran radiasi yang stabil dan intensitasnya tinggi. Sumber energi cahaya yang biasa untuk daerah tampak, ultraviolet dekat dan infrared dekat adalah sebuah lampu pijar dengan kawat rambut terluar dari wolfram (tungsten). Lampu ini mirip dengan bola lampu pijar biasa, daerah panjang gelombang (λ) adalah 350-2200 nm. Untuk sumber pada daerah ultraviolet (UV) digunakan lampu hidrogen atau lampu deuterium dengan panjang gelombang 175 ke 375 atau 400 nm.

b. Monokromator

Monokromator adalah alat yang berfungsi untuk menguraikan cahaya polikromatis menjadi beberapa komponen panjang gelombang tertentu (monokromatis) yang berbeda (terdispersi).

c. Cuvet

Cuvet spektrofotometer adalah suatu alat yang dipakai sebagai tempat contoh atau cuplikan yang akan dianalisis. Cuvet harus memenuhi syarat-syarat sebagai berikut: (1) tidak berwarna sehingga dapat mentransmisikan semua cahaya (2) permukaannya secara optis harus benar-benar sejajar (3) harus tahan (tidak bereaksi) terhadap bahan-bahan kimia (4) tidak boleh rapuh (5) mempunyai bentuk yang sederhana.

d. Detektor

Detektor akan mengubah cahaya menjadi sinyal listrik yang selanjutnya akan ditampilkan oleh penampil dalam bentuk jarum penunjuk atau angka digital. Syarat-syarat ideal sebuah detektor yaitu kepekaan tinggi, perbandingan isyarat atau signal dengan bising tinggi, respon konstan cepat dan signal minimum tanpa radiasi. Signal listrik yang dihasilkan harus sebanding dengan tenaga radiasi.

e. Amplifier

Berfungsi untuk memperbesar arus yang dihasilkan oleh detektor agar dapat dibaca oleh indikator yang biasanya berupa recorder analog atau komputer.