

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Asap Cair

Asap cair adalah cairan kondensat dari asap yang telah mengalami penyimpanan dan penyaringan untuk memisahkan tar dan bahan-bahan partikulat. Salah satu cara untuk membuat asap cair adalah dengan mengkondensasikan asap hasil pembakaran tidak sempurna dari kayu. Selama pembakaran, komponen utama kayu yang berupa selulosa, hemiselulosa, dan lignin akan mengalami pirolisis.

Selama proses pirolisis akan terbentuk berbagai macam senyawa. Senyawa-senyawa yang terdapat di dalam asap dikelompokkan menjadi beberapa golongan yaitu, fenol, karbonil (terutama keton dan aldehyd), asam furan, alkohol dan ester, lakton, hidrokarbon alifatik, dan hidrokarbon poliiklis aromatis. Asap memiliki kemampuan untuk mengawetkan bahan makanan karena adanya senyawa asam, fenolat dan karbonil (Pranata, 2008).

2.1.1 Komposisi Asap Cair

Menurut Astuti dalam Pranata (2008), asap cair mengandung berbagai senyawa yang terbentuk karena terjadinya proses pirolisis dari 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.

Diketahui pula bahwa temperatur pembuatan asap merupakan faktor yang paling menentukan kualitas asap yang dihasilkan. 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.

Menurut Girard (1992), senyawa-senyawa penyusun asap cair meliputi:

1. Senyawa-senyawa fenol merupakan senyawa yang berperan sebagai antioksidan sehingga dapat memperpanjang masa simpan produk asapan. Kandungan senyawa fenol dalam asap sangat tergantung pada temperatur pirolisis kayu. Kuantitas fenol pada kayu sangat bervariasi yaitu antara 10- 200 mg/kg. Beberapa jenis fenol yang biasanya terdapat dalam produk asapan adalah guaiakol, dansiringol.
2. Senyawa-senyawa karbonil merupakan senyawa yang berperan pada pewarnaan dan cita rasa 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 siring aldehida.
3. Senyawa-senyawa asam merupakan senyawa yang berperan sebagai antibakteri dan membentuk cita rasa produk asapan. Senyawa asam ini antara lain adalah asam asetat, propionat, butiric dan valerat.
4. Senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis merupakan senyawa yang dapat terbentuk pada proses pirolisis kayu. Senyawa hidrokarbon aromatik seperti benzo(a)pirena merupakan senyawa yang memiliki pengaruh buruk karena bersifat karsinogen.
5. Senyawa benzo(a)pirena merupakan senyawa yang mempunyai titik didih 310 °C dan dapat menyebabkan kanker kulit jika dioleskan langsung pada permukaan kulit. Namun, proses yang terjadi memerlukan waktu yang lama.

Komposisi kimia asap cair beserta persentase dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Kimia Asap Cair

Komposisi Kimia	Kandungan (%)
Air	11 – 92
Fenol	0,2 – 2,9
Asam	2,8 – 4,5
Karbonil	2,6 – 4,6
Ter	1 – 17

Sumber: *Luditama, Candra, 2006*

Asap cair dibagi menjadi beberapa *grade* (kelompok), yaitu:

1. *Grade* pertama spesifikasinya: warna bening, aroma tidak kuat
Asap cair *grade* pertama merupakan asap cair yang paling bagus kualitasnya dan tidak mengandung senyawa yang berbahaya lagi untuk diaplikasikan untuk produk makanan. Digunakan untuk pengawet mie, ikan, daging ayam, daging sapi, tahu, bakso, dan bumbu-bumbu *barbeque*.
2. *Grade* pertama spesifikasinya: warna bening kekuningan, aroma kurang kuat
Digunakan untuk pengawet mie, daging ayam, daging sapi, tahu, ikan asap/bandeng asap.
3. *Grade* pertama spesifikasinya: warna kuning kecoklatan, aroma kuat
Asap cair *grade* ketiga tidak dapat digunakan untuk pengawet makanan, karena masih banyak mengandung tar yang karsinogenik. Oleh karena itu, asap cair ini hanya bisa digunakan untuk penghilang bau pada lateks karet dan pengawet kayu supaya tahan terhadap rayap.

Produk asap cair dari ketiga kelompok diatas dapat dilihat pada Gambar 1.



Sumber : Jamil, 2015

Gambar 1. Asap Cair

2.1.2 Sifat Fungsional Asap Cair

Fungsi komponen asap terutama adalah untuk memberi flavor dan warna yang diinginkan pada produk asapan, dan berperan dalam pengawetan serta bertindak sebagai antibakteri dan antioksidan, yaitu :

1. Pemberi flavour;

Asap cair memberikan flavour asap khas yang tidak dapat digantikan dengan cara lain (Hadiwiyoto *et al.*, 2000). Pembentukan aroma pada produk pengasapan diperoleh karena adanya senyawa fenol dengan titik medium (Varlet *et al.*, 2007). 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 flavor asap, namun diperlukan senyawa lain seperti karbonil dan lakton agar flavor karakteristik asap dapat muncul.

2. Pemberi warna;

Opini umum pembentukan warna pada pengasapan adalah bahwa warna dihasilkan langsung oleh tar yang terdeposit pada permukaan selama proses pengasapan. Warna produk berkisar dari kuning keemasan sampai coklat gelap. Padahal warna tersebut disebabkan oleh senyawa karbonil.

3. Antibakteri;

Potensi asap cair sebagai antibakteri dapat memperpanjang masa simpan produk (sebagai pengawet) 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.

Zat-zat yang ada dalam asap merupakan bahan yang bersifat bakteriostatik dan bakteriosidal. Senyawa yang sangat berperan sebagai antimikrobia adalah senyawa fenol dan asam asetat. Asap cair akan menurunkan pH sehingga dapat memperlambat pertumbuhan mikroorganisme. Pada pH 4,0 asap cair mampu menghambat semua bakteri pembusuk dan patogen, sedangkan pada pH tinggi sekitar 6,0 penghambatan asap cair terhadap pertumbuhan bakteri mulai berkurang (Darmaji, P. and M. Izimoto, 1995). Pada pengenceran 10 kali, asap cair mampu menghambat pertumbuhan bakteri

Pseudomonas fluorescence, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, dan *Staphylococcus aureus* (Darmaji, 1996).

4. Antioksidan.

Asap cair memiliki sifat antioksidatif dan dapat digolongkan sebagai antioksidan alami. Senyawa yang berperan sebagai antioksidan adalah fenol, yang merupakan antioksidan utama dalam asap cair (Girard,1992). Peran antioksidatif ditunjukkan oleh senyawa fenol bertitik didih tinggi terutama 2,6-dimetoksifenol; 2,6 dimetoksi-4-metilfenol dan 2,6-dimetoksi-4-etilfenol yang bertindak sebagai donor hidrogen terhadap radikal bebas dan menghambat reaksi rantai (Pazzola, 1995). Senyawa-senyawa ini dapat menghambat oksidasi lemak, mencegah oksidasi lipida dengan menstabilkan radikal bebas, dan efektif mencegah kehilangan cita rasa akibat oksidasi lemak (Khayat & Schwall, 1983; Ladikos & Lougovois 1990).

2.1.3 Manfaat Asap Cair

Menurut Darmadji (1999), 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 antimikroba 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.

2.1.4 Aplikasi asap cair

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

Aplikasi baru asap cair adalah untuk menambah rasa pada makan yang dikurangi lemaknya. Asap cair lebih mudah digunakan, lebih ekonomis dan dapat diaplikasikan pada suhu yang dikehendaki, juga dimungkinkan untuk menfraksinasi asap cair untuk memperoleh sifat *organaloleftik* 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 berepengaruh terhadap warna produk asapan tapi rasanya sangat lemah. Produk yang 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 kedalam larutan yang diinjeksikan dalam jumlah bervariasi antara 0,25-1%. Metode ini menghasilkan *flavour* 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 Sekam padi

Padi merupakan kebutuhan bahan pokok terbesar bagi masyarakat. Dari penggilingan padi biasanya dihasilkan 20% sekam, 65% beras, dan 15% hilang dari bagian yang di ambil beras. Sekam padi mempunyai kandungan karbohidrat yang tinggi. Sekam padi terdiri unsur organik seperti selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Selain itu, sekam padi juga mengandung unsur anorganik, berupa abu dengan kandungan utamanya adalah silika 94-96%. Selain itu, juga terdapat komponen lain seperti Kalium, Kalsium, Besi, Fosfat, dan Magnesium (Hsu dan Luh, 1980). Komposisi anorganik dari abu sekam padi berbeda, tergantung dari kondisi geografis, tipe padi, dan tipe pupuk yang digunakan. Senyawa karbohidrat mengandung selulosa dengan rumus kimia $C_6H_{10}O_5$. Komposisi sekam padi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Sekam Padi

No.	Komponen	% Berat
1.	Kadar Air	3,240-11,35
2.	Protein Kasar	1,70-7,26
3.	Lemak	0,38-2,98
4.	Ekstrak nitrogen bebas	24,70-38,79
5.	Serat	31,37-49,92
6.	Abu	13,16-29,04
7.	Pentosa	16,94-21,95
8.	Selulosa	34,34-43,80
8.	Lignin	21,40-46,97

Sumber: *Ismunadji dan S. Roechan i, 1988*

Tanaman padi merupakan tanaman semusim yang termasuk golongan rumput-rumputan (*Graminae*) dengan klasifikasi sebagai berikut:

Genus : *Oryza Linn*
 Famili : *Gramineae (poaceae)*
 Spesies : *Oriza sativa L dan Oryza glaberimasteund*



Sumber : Chandra, dkk., 2013

Gambar 2. Sekam Padi

Material karbon yang mempunyai pori disebut juga karbon aktif. Pengaktifan dapat dilakukan dengan dua cara, yakni dengan cara fisika dan kimia. Biasanya, pengaktifan secara fisika dengan cara karbonisasi terhadap bahan dasar, karbonisasi dan aktifasi terjadi secara bersamaan dan pada temperatur yang rendah. Dengan aktifasi, pori baru terbentuk tapi pada saat yang bersamaan ukuran pori meningkat menjadi lebih besar sehingga menghasilkan luas area permukaan yang tinggi, sekitar $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Karbon aktif diketahui mempunyai struktur pori yang beragam, menurut IUPAC, klasifikasi pori karbon yakni mikropori (jari-jari $< 1 \text{ nm}$), mesopori ($1 \text{ nm} < d < 25 \text{ nm}$) dan makropori ($d > 50 \text{ nm}$). Pemanfaatan sekam padi di bidang industri adalah :

1. Sumber Silika

Sekitar 20% silika dalam sekam padi merupakan suatu sumber silika yang cukup tinggi, silika dari sekam merupakan saingan dari sumber silika lain seperti pasir, bentonit, dan tanah diatomae tetapi biasanya silika dari sekam padi mempunyai keuntungan karena jumlah elemen lain (pengotor) yang tidak diinginkan adalah sangat sedikit dibandingkan jumlah silikanya. Silika diperoleh dari pembakaran sekam untuk menghasilkan abu atau secara ekstraksi sebagai natrium – silikat dengan larutan alkali.

2. Pemurnian Air

Pemanfaatan sekam padi untuk menjernihkan air yaitu melalui proses filtrasi/penyaringan partikel, koagulasi, dan adsorpsi. Karbon yang terkandung di

dalam sekam padi berfungsi sebagai koagulan pembantu dengan menyerap atau menurunkan logam-logam pada air yang tercemar.

3. Bahan Bakar

Pembakaran merupakan satu metode yang umum dan sering digunakan dalam proses akhir pengolahan sekam padi. Sekam padi yang dibakar secara langsung untuk meneruskan aliran uapnya atau digunakan di dalam generator untuk menghasilkan tenaga penguat dengan minyak yang memiliki nilai bahan bakar.

4. Bahan Bangunan

Di bidang bangunan sekam padi digunakan sebagai pengerasan balok, batu bata, ubin, dan batu tulis (Widowati, 2001).

5. Bahan Baku Asap Cair

Pemilihan sekam padi sebagai bahan baku asap cair karena tidak mudah terbakar, dan mempunyai ketahanan yang tinggi terhadap penetrasi cairan dan dekomposisi yang disebabkan oleh jamur.

2.3 Pirolisis

2.3.1 Prinsip Pirolisis

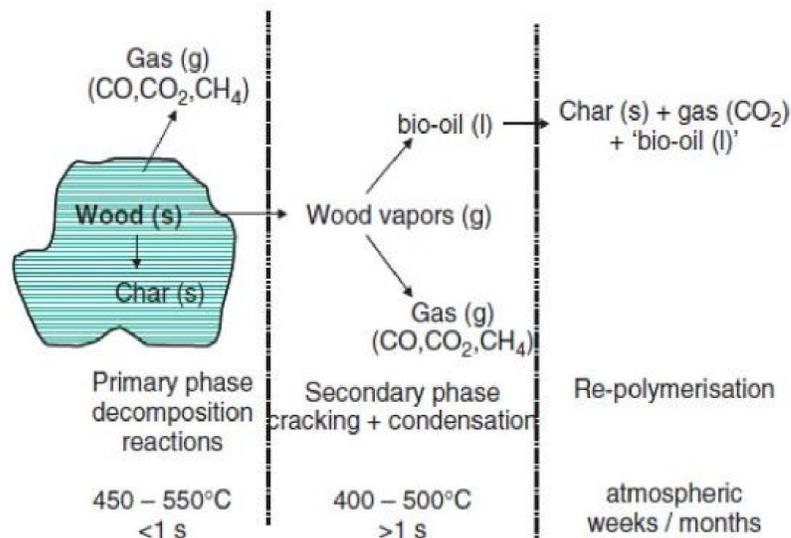
Biomassa adalah salah satu sumber energi pertama yang digunakan oleh umat manusia. Dan masih merupakan sumber utama energi di negara-negara berkembang. Di dunia barat, minat baru dalam biomassa dimulai pada tahun 1970- an. Arang, yang merupakan bahan bakar tanpa asap digunakan untuk tujuan pemanasan, telah diproduksi dari biomassa kayu selama ribuan tahun. Penggunaannya teknologi pertama dapat tanggal kembali ke Zaman Besi ketika arang digunakan dalam peleburan bijih untuk menghasilkan besi.

Kelemahan dari teknologi pirolisis dahulu termasuk produksi lambat, menghasilkan energi yang rendah dan polusi udara yang berlebihan. Oleh karena itu, pengembangan teknologi untuk mendapatkan energi maksimum yang mungkin dari suatu jenis biomassa terus dilakukan sebagai langkah penting menuju investasi yang menguntungkan. Saat ini tiga cara yang sering digunakan untuk mengekstrak energi

dari biomassa. Ini adalah pembakaran (eksotermis), gasifikasi (eksotermis) dan pirolisis (endotermik).

Pembakaran adalah oksidasi bahan bakar biomassa yang sepenuhnya dapat teroksidasi dan ditransfer menjadi panas. Namun, efisiensi proses ini hanya sekitar 10% dan dengan cara ini penggunaan merupakan sumber polusi yang cukup besar. Gasifikasi adalah proses sebagian pengoksidasi yang mengubah bahan bakar padat menjadi bahan bakar gas, sementara pirolisis adalah tahap pertama dari kedua pembakaran dan gasifikasi proses. Oleh karena itu pirolisis tidak hanya konversi independen teknologi, tetapi juga bagian dari gasifikasi dan pembakaran, yang terdiri dari degradasi termal dari bahan bakar padat awal dalam gas dan cairan tanpa agen oksidasi.

Proses pirolisis bahan organik sangat kompleks dan terdiri dari kedua reaksi simultan dan berturut-turut ketika bahan organik dipanaskan dalam suasana non-reaktif. Dalam proses ini; dekomposisi termal dari komponen organik dalam biomassa dimulai pada 350°C-550°C dan naik ke 700°C - 800 °C dalam ketiadaan udara / oksigen.



Sumber: *Venderbosch and Prins, 2010*

Gambar 3. Representasi dari jalur reaksi untuk pirolisis kayu

Rantai karbon panjang, hidrogen dan oksigen senyawa dalam biomassa terurai menjadi molekul yang lebih kecil dalam bentuk gas, uap terkondensasi (tar dan minyak) dan arang padat dalam kondisi pirolisis. Tingkat dekomposisi dari masing-masing komponen ini tergantung pada parameter proses reaktor (pirolisis) suhu, tingkat pemanasan biomassa, tekanan, konfigurasi reaktor, bahan baku, dan lain-lain. Gambar 2 menunjukkan jalur reaksi yang mungkin untuk pirolisis biomassa kayu. Lanzetta dan Blasi menemukan bahwa, pada proses awal pirolisis (250°C-300°C), sebagian besar volatil yang dirilis pada tingkat awal 10 kali lebih cepat dari langkah berikutnya.

2.3.2 Pengertian Pirolisis

Pirolisis didefinisikan sebagai proses degradasi termal dari padatan dalam kondisi tidak adanya oksigen, yang memungkinkan terjadinya beberapa jalur konversi termokimia sehingga padatan tersebut menjadi gas (*permanent gasses*), cairan (*pyrolytic liquid*) dan padatan (*char*) (Di Blasi, 2008).

Sementara Swithenbank et.al (2005) mendefinisikan pirolisis sebagai degradasi termal atau deformasi limbah organik dalam kondisi tanpa oksigen dan dalam kondisi tekanan atmosfer atau vakum untuk menghasilkan *char* (*carbonaceous char*), minyak pirolisis, dan gas pada temperatur yang relatif rendah berkisar antara 400 °C – 800 °C.

Pirolisis merupakan proses dekomposisi suatu bahan pada suhu tinggi tanpa adanya udara atau dengan udara terbatas. Proses dekomposisi pada pirolisis ini juga sering disebut dengan devolatilisasi. Produk utama dari pirolisis yang dapat dihasilkan adalah arang (*char*), minyak, dan gas. Arang yang terbentuk dapat digunakan untuk bahan bakar ataupun digunakan sebagai karbon aktif. Minyak yang dihasilkan dapat digunakan sebagai zat aditif atau campuran dalam bahan bakar, sedangkan gas yang terbentuk dapat dibakar secara langsung (A.S Chaurasia., B.V Babu.,2005).

Pirolisis atau devolatilisasi adalah proses fraksinasi material oleh suhu. Proses pirolisis dimulai pada temperatur sekitar 230°C, ketika komponen yang tidak stabil

secara termal, dan volatile matters pada sampah akan pecah dan menguap bersamaan dengan komponen lainnya. Produk cair yang menguap mengandung tar dan polyaromatic hydrocarbon. Pirolisis dari biomasa akan menghasilkan zat baru yang umumnya terdiri dari tiga jenis, yaitu gas (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , dan CH_4), tar (*pyrolytic oil*), dan arang.

Biomassa adalah campuran dari konstituen struktural (hemi-selulosa, selulosa dan lignin) dan sejumlah kecil ekstraktif yang masing-masing *pyrolyze* pada tingkat yang berbeda dan dengan mekanisme dan jalur yang berbeda. Hal ini di yakini bahwa selama reaksi ini berlangsung karbon menjadi kurang reaktif dan membentuk struktur kimia yang stabil, dan akibatnya meningkat energi aktivasi sebagai tingkat konversi bio-massa meningkat (Demirbas.A, 2004).

Parameter yang berpengaruh pada kecepatan reaksi pirolisis mempunyai hubungan yang sangat kompleks, sehingga model matematis persamaan kecepatan reaksi pirolisis yang diformulasikan oleh setiap peneliti selalu menunjukkan rumusan empiris yang berbeda (T)

Pirolisis (juga disebut termalisis) dekomposisi termal (panas) dari bahan organik, seperti pada waktu batubara dipanaskan lebih dari $300\text{ }^{\circ}C$ tanpa udara atmosfer. Pada reaksi kimia pirolisis biomasa, terdapat tiga faktor yang berpengaruh.

1. Bahanbaku : komposisi kimia, kadarair.
2. Reaktor : *vertical – shaft / batch reactor, rotatingtubular fluidized – bedreactor.*
3. Kondisioperasi : suhu pirolisis, waktu pirolisis (waktu tinggal).

Seiring waktu reaksi dan suhu dinaikkan, komposisi dari produk pirolisis berkembang menjadi komponen yang lebih stabil. Dekomposisi bahan organik dijabarkan sebagai berikut :

1. $100 - 200\text{ }^{\circ}C$: Pengeringan dengan pemanasan,dehidrasi.
2. $250\text{ }^{\circ}C$: Hilangnya cairan dan karbon dioksida.Evolusi hidrogen.
3. $340\text{ }^{\circ}C$: Putusnya rantai karbonmakromolekul.
4. $380\text{ }^{\circ}C$: Tahap pirolisis, pengayaankarbon.

5. 400 °C : Pecahnya rantai C-O dan C-H.
6. 400 – 600 °C : Konversi komponen organik cair dalam hal ini untuk menghasilkan produk pirolisis cair (tar).
7. 600 °C : Pemecahan komponen organik cair untuk menghasilkan komponen yang stabil (gas, hidrokarbon rantai pendek) senyawa aromatik (senyawa bensen).
8. >600 °C : Pemanasan aromatis menghasilkan bensendan Aromatic

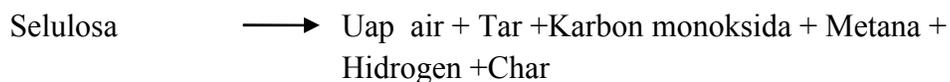
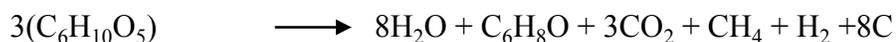
Proses pirolisis dapat dibagi menjadi beberapa fase dimana menjadi pedoman kesuksesan prosesnya.

1. Fase pengeringan
2. Fase pirolisis
3. Fase evolusi gas

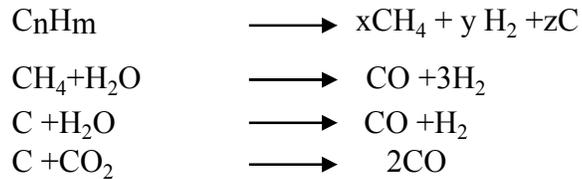
Pada suhu 200 °C pengeringan fisik disertai produksi uap air, jika yang dimasukkan bahan biomasa yang basah maka perlu disertakan atau dimasukkan *steam* (uap air panas) ke dalam reaktor, Pirolisis terjadi pada suhu 200 – 500 °C. Struktur makromolekul pecah menjadi gas, komponen organik cair, karbon padat. Evolusi gas terjadi pada 500 – 1200 °C, produk hasil pirolisis diturunkan lebih lanjut, karbon padat dan produk organik cair menghasilkan gas yang stabil.

Hidrokarbon besar molekul besar dipecah menjadi metana dan karbon padat. Metana direaksikan dengan uap air dikonversi menjadi karbon monoksida dan hidrogen. Karbon padat direaksikan dengan uap air atau karbon dioksida dikonversi menjadi karbon monoksida dan hidrogen.

Reaksi kimia peruraian selulosa pada biomasa:



Reaksi utama yang terjadi pada fase evolusi gas (Ullman, 2002) dijabarkan sebagai berikut:



2.3.3 Aplikasi Alat Pirolisis dalam beberapa Penelitian

1. Pembuatan asap cair dari tempurung kelapa

Alat yang digunakan untuk membuat asap cair diberi nama pirolisator yang terdiri dari pemanas, tangki pemanas, pipa penyalur asap, tangki kondensor dan penampung. Rangkaian alat pirolisator sederhana yang digunakan dalam membuat asap cair dari tempurung kelapa terlihat pada Gambar 4.



Sumber: Nurhasanah, 2008

Gambar 4. Alat pirolisator pembuatan asap cair dari tempurung kelapa

Pemanas yang digunakan adalah kompor minyak tanah kapasitas 5 liter, kompor disimpan dibawah drum (no.1). Kompor minyak tanah menggunakan pompa untuk mengatur nyala api, umumnya kompor ini dinamakan dengan kompor semawar. Tangki pemanas menggunakan drum (no.2) yang tertutup rapat, pipa penyalur asap menggunakan pipa stainless berdiameter 0,5 inci (no.3), sedangkan tangki kondensor menggunakan ember plastik (no.4). Di dalam ember terdiri dari pipa spiral yang disambung dengan pipa plastik dan direndam dalam air. Ujung pipa dalam kondensor disambung kembali dengan selang plastik, dan ujung selang dimasukkan ke dalam botol penampung (no.5).

2. Studi Eksperimen Pemilihan Biomassa untuk Memproduksi Gas Asap Cair (Liquid Smoke Gases) sebagai Bahan Pengawet

Pengasapan ikan atau daging dilakukan untuk tujuan pengawetan makanan. Disamping itu juga untuk meningkatkan cita rasa dari makanan itu sendiri. Pembuatan asap cair menggunakan metode pirolisis yaitu penguraian dengan bantuan panas tanpa adanya oksigen atau dengan jumlah oksigen yang terbatas (Yuliwati dkk, 2011). Biasanya terdapat tiga produk dalam proses pirolisis yakni: gas, pyrolisis oil, dan arang, yang mana proporsinya tergantung dari metode pirolisis, karakteristik biomassa dan parameter reaksi. Alat pirolisis seperti ditunjukkan pada gambar 5.



Sumber: Slamet dan Taufik, 2015

Gambar 5. Alat Penghasil Asap cair

Alat penghasil asap cair ini terdiri atas:

- a. Tabung Pirolisis
 - Pirolisator bekerja pada suhu 32°C – 350°C
 - Tabung Pirolisis mampu menahan tekanan kerja 5,3 - 6 bar dengan temperatur maksimal 650°C.
 - Tabung pirolisis dilengkapi stop kran, pressure gauge, termometer, dan safety valve untuk keperluan analisa.
 - Skala maksimal termometer 400°C dengan jenis termometer bimetal.
 - Skala maksimal pressure gauge 10 Kg/cm
 - Safety valve kompresor Shark ukuran 1,5 – 2 HP.
 - Material tabung pirolisis baja tahan karat 201 (Stainless Steel 201) dengan tebal 1,8 mm.

- b. Pipa distribusi uap
 - Koefisien tahanan (K) pada pipa distribusi sebesar 11,342
 - Jenis pipa penghubung yang digunakan adalah baja krom-nikel; diameter dalam = 19,05 mm, diameter luar = 20,25 mm dan tebal pipa = 0,6 mm
 - Jenis aliran yang melalui pipa laminar.
 - Kecepatan alir gas asap 1,516 m/s
 - Panjang pipa penghubung pirolisator-kondensor adalah 1,52 meter.
- c. Kondensor
 - Tabung kondensor bahan stainless steel.
 - Pipa kondensor menggunakan pipa tembaga dengan diameter ½ inchi.
 - Panjang total pipa kondensor 6 m.

2.4 Faktor- faktor yang mempengaruhi proses pirolisis

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses pirolisis adalah sebagai berikut:

1. Waktu

Waktu berpengaruh pada produk yang akan di hasilkan, karena semakin lama waktu pirolisis berlangsung, unsur karbon yang terkandung pada produk yang dihasilkan (residu padat, *tar*, dan gas) semakin naik. Kenaikan itu sampai dengan waktu tak terhingga (τ) yaitu waktu yang diperlukan sampai hasil padatan residu, *tar*, dan gas mencapai konstan. Nilai τ dihitung sejak proses *isothermal* berlangsung. Tetapi jika melebihi waktu optimal maka karbon akan teroksidasi oleh oksigen (terbakar), menjadi karbondioksida dan abu.

2. Suhu

Suhu sangat mempengaruhi produk yang dihasilkan karena sesuai dengan persamaan Arrhenius, suhu semakin tinggi maka nilai konstanta dekomposisi termal semakin besar, akibatnya laju pirolisis bertambah dan konversi naik.

3. Ukuran partikel

Ukuran partikel berpengaruh terhadap hasil, semakin besar ukuran partikel. Luas permukaan per satuan berat yang terkena panas semakin kecil sehingga proses akan menjadi lambat.

4. Berat partikel

Semakin banyak bahan yang dimasukkan, menyebabkan hasil bahan bakar cair (*tar*) dan arang meningkat (Wahyudi,2001).

2.5 Faktor- faktor yang mempengaruhi proses pirolisis

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses pirolisis adalah sebagai berikut:

1. Waktu

Waktu berpengaruh pada produk yang akan di hasilkan, karena semakin lama waktu pirolisis berlangsung, unsur karbon yang terkandung pada produk yang dihasilkan (residu padat, *tar*, dan gas) semakin naik. Kenaikan itu sampai dengan waktu tak terhingga (τ) yaitu waktu yang diperlukan sampai hasil padatan residu, *tar*, dan gas mencapai konstan. Nilai τ dihitung sejak proses *isothermal* berlangsung. Tetapi jika melebihi waktu optimal maka karbon akan teroksidasi oleh oksigen (terbakar), menjadi karbondioksida dan abu.

2. Suhu

Suhu sangat mempengaruhi produk yang dihasilkan karena sesuai dengan persamaan Arrhenius, suhu semakin tinggi maka nilai konstanta dekomposisi termal semakin besar, akibatnya laju pirolisis bertambah dan konversi naik.

3. Ukuran partikel

Ukuran partikel berpengaruh terhadap hasil, semakin besar ukuran partikel. Luas permukaan per satuan berat yang terkena panas semakin kecil sehingga proses akan menjadi lambat.

4. Berat partikel

Semakin banyak bahan yang dimasukkan, menyebabkan hasil bahan bakar cair (*tar*) dan arang meningkat.

2.6 Kondensasi

Kondensasi atau pengembunan adalah perubahan wujud benda ke wujud yang lebih padat, seperti gas (uap) menjadi cairan. Kondensasi terjadi ketika uap

dinginkan menjadi cairan, atau mengalami kombinasi dari pendinginan dan kompresi. Cairan yang telah terkondensasi dari uap disebut kondensat.

2.7 Analisis Produk

2.6.1 Kadar Air

Kadar air merupakan banyaknya air yang terkandung dalam bahan yang dinyatakan dalam persen. Kadar air juga salah satu karakteristik yang sangat penting pada bahan pangan, karena air dapat mempengaruhi penampakan, tekstur, dan cita rasa pada bahan pangan. Kadar air dalam bahan pangan ikut menentukan kesegaran dan daya awet bahan pangan tersebut, kadar air yang tinggi mengakibatkan mudahnya bakteri, kapang, dan khamir untuk berkembang biak, sehingga akan terjadi perubahan pada bahan pangan (Winarno,1997)

2.6.2 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.

2.6.3 Derajat keasaman (pH)

pH adalah derajat keasaman yang digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman atau kebasahan yang dimiliki oleh suatu larutan. 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. Ia bersifat relatif terhadap sekumpulan larutan standar yang pH-nya ditentukan berdasarkan persetujuan internasional.

2.6.4 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.

2.7 Senyawa yang Digunakan dalam Penelitian

1. Natrium hidroksida (NaOH)

Natrium hidroksida (NaOH), juga dikenal sebagai soda kaustik, adalah sejenis basal logam kaustik. Natrium hidroksida membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air. Natrium Hidroksida digunakan di berbagai macam bidang industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, tekstil, air minum, sabun dan deterjen. Natrium hidroksida adalah basa yang paling umum digunakan dalam laboratorium kimia.

a. Sifat Fisik dan Kimia NaOH Sifat fisik NaOH:

- Berbentuk putih padat dan tersedia dalam bentuk pelet, serpihan, butiran ataupun larutan jenuh 50% .
- Bersifat lembab cair dan secara spontan
- Titik leleh 318°C
- Titik didih 1390°C
- Padatan berwarna putih

b. Sifat Kimia NaOH:

- Menyerap karbon dioksida dari udara bebas.
- Sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan.
- Larut dalam etanol dan methanol
- Tidak larut dalam dietil eter dan pelarut non-polar lainnya.
- Larutan natrium hidroksida akan meninggalkan noda kuning pada kain dan kertas.
- Sangat mudah terionisasi membentuk ion natrium dan hidroksida

2. Fenol

Fenol (C_6H_6OH) merupakan senyawa organik yang mempunyai gugus hidroksil yang terikat pada cincin benzena. Senyawa fenol memiliki beberapa nama lain seperti asam karbolik, fenat monohidroksibenzena, asam fenat, asam fenilat, fenil hidroksida, oksibenzena, benzenol, monofenol, fenil hidrat, fenilat alkohol, dan fenol alkohol (Nair et al, 2008). Fenol memiliki rumus struktur sebagai berikut.

Fenol adalah zat kristal yang tidak berwarna dan memiliki bau yang khas. Senyawa fenol dapat mengalami oksidasi sehingga dapat berperan sebagai reduktor (Hoffman et al., 1997). Fenol bersifat lebih asam bila dibandingkan dengan alkohol, tetapi lebih basa daripada asam karbonat karena fenol dapat melepaskan ion H^+ dari gugus hidroksilnya. Lepasnya ion H^+ menjadikan anion fenoksida $C_6H_5O^-$ dapat melarut dalam air. Fenol mempunyai titik leleh $41^{\circ}C$ dan titik didih $181^{\circ}C$. Fenol memiliki kelarutan yang terbatas dalam air yaitu 8,3 gram/100 mL (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Fenol merupakan senyawa yang bersifat toksik dan korosif terhadap kulit (iritasi) dan pada konsentrasi tertentu dapat menyebabkan gangguan kesehatan manusia hingga kematian pada organisme. Tingkat toksisitas fenol beragam 6 tergantung dari jumlah atom atau molekul yang melekat pada rantai benzenanya (Qadeer and Rehan, 1998).

2.8 Spektrometer 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. 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.

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. Spektrofotometri 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 Wolform merupakan unsur kimia dengan simbol W dan nomor atom 74. Tungsten memiliki titik didih yang tinggi 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. Spektrofotometri UV (Ultraviolet)

Berbeda dengan spektrofotometri 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, deteras 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 spektrofotometer 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 (Day Underwood, 1986).

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

1. Sumber cahaya

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.

2. Monokromator

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

3. 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.

4. 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.

5. Amplifier

Amplifier berfungsi untuk memperbesar arus yang dihasilkan oleh detektor agar dapat dibaca oleh indikator yang biasanya berupa recorder analog atau computer.