

BAB III

TINJAUAN PUSTAKA

3.1. Cangkang Sawit

Tanaman Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis Jank*) termasuk famili *Palmae*, yang banyak dibudidayakan di perkebunan pada daerah tropis. Berdasarkan ketebalan cangkang sawit, kelapa sawit terbagi menjadi tiga jenis, yaitu *Dura* (2-5 mm), *Tenera* (0-2 mm), *Psifera* (tanpa tempurung). Jenis *Tenera* merupakan hasil persilangan antara *Dura* dan *Psifera*.



Gambar 3.1. Buah Kelapa Sawit



Gambar 3.2. Tempurung jenis *Dura* (atas), *Tenera* (tengah) dan *Psifera* (bawah)

3.2. Potensi Cangkang Sawit di Indonesia dan Propinsi Riau

Limbah padat sawit yang tersedia adalah berupa batang sawit, tandan kosong sawit, pelepah sawit, cangkang, dan sabut sawit. Batang sawit banyak tersedia pada saat terjadi peremajaan sawit yang sudah berumur sekitar 25 tahun, sedangkan limbah padat yang lain banyak terdapat pada saat terjadi pemanenan.

Sabut, cangkang, dan tandan kosong sawit merupakan limbah yang melimpah dan timbulannya akan meningkat sejalan dengan pertumbuhan industri sawit, hal ini dapat dilihat pada tabel 3.1 dan tabel 3.2. Pengalaman menunjukkan bahwa setiap satuan massa tandan buah segar (TBS) mempunyai kandungan minyak sawit sebesar 21% massa, kernel 4%, sabut 11%, cangkang 6%, tandan kosong sawit 23% (Susanto.H.,dkk,1997).

Tabel 3.1 Perkembangan luas areal dan produksi minyak sawit Indonesia tahun 1997-2005

Tahun	Area (Ha)	Produksi (ton)	Sabut	Cangkang	TKS
1997	2.922.296	5.448.508	2.853.980	1.556.717	5.967.413
1998	3.560.196	5.930.415	3.106.407	1.694.404	6.495.216
1999	3.901.802	6.455.590	3.381.499	1.844.454	7.070.408
2000	4.158.076	7.000.508	3.666.932	2.000.145	7.667.223
2001	4.713.431	8.396.472	4.398.152	2.398.992	9.196.136
2002	5.067.058	9.622.345	5.040.275	2.749.241	1.053.827
2003	5.239.171	9.817.215	5.142.350	2.804.918	1.075.222
2004	5.291.562	12.300.000	6.442.857	3.514.285	1.347.124
2005	5.344.479	12.800.000	6.704.761	3.657.142	1.401.905

Sumber : Hari Slamet Widodo, 2006. dan Badan Pusat Statistik, 2006

Tabel 3.2 Perkembangan luas areal dan produksi minyak sawit di Propinsi Riau tahun 2004

Kabupaten/Kota	Luas area, Ha	Produksi, ton/tahun	Sabut Ton/tahun	Cangkang ton/tahun	TKS ton/tahun
Kampar	215.033	520.684	57.275	31.241	119.757
Indragiri Hulu	146.791	627.206	68.992	37.632	144.257
Indragiri Hilir	77.787	79.609	8.757	4.777	18.310
Bengkalis	90 808	158.644	17.451	9.519	36.488
Pelalawan	197 356	481.658	52.982	28.899	110.781
Siak	131 168	420.031	46.203	25.202	96.607
Rokan Hulu	338 661	412.627	45.389	24.758	94.909
Kuantan Singingi	128 168	732.675	80.594	43.961	168.515
Rokan Hilir	136 606	335.901	36.949	20.154	77.257
Dumai	19 020	5.361	599	322	1.233
Total	1.481.399	3.774.360	415.180	226.461	868.103

Sumber: Dinas Perkebunan Propinsi Riau, 2005

3.3. Pirolisis

Pirolisis adalah proses penguraian zat oleh panas yang berasal dari luar atau dibangkitkan didalam reaktor (Warnijati, 1995). Pada suhu antara 120⁰C mulai terjadi pirolisis. Hal ini ditandai dengan hadirnya sedikit tar yang menyelimuti dinding penampung tar (Schroder, 2004). Suhu 120⁰C yang keluar dari kondensor adalah uap air. Pada suhu 170⁰C zat-zat organik hasil hidrolisis yang mudah menguap terusir keluar (Othmer dan Schurig, 1991). Suhu 300⁰C mulai terjadi pembentukan karbon (Lu dan Do, 1991 ; Balci, et.al, 1993) disusul dengan pemecahan hidrokarbon rantai panjang. Bila suhu dinaikkan lagi 400⁰ C sampai 600⁰ C terbentuklah gas CO, H₂, CO₂, hidrokarbon rantai rendah dan menengah yang segera keluar dari reaktor dan mengembun pada kondensor menjadi asap cair.

Menurut Blasi (1996) produk pirolisis dapat dimaksimalkan dengan mengendalikan 3 variasi parameter yakni: menggunakan kecepatan panas tinggi, kontrol temperatur reaksi, waktu tinggal uap yang singkat dengan jalan pendinginan produk uap dengan cepat. Blasi (2000) mengemukakan mekanisme pirolisis dimulai dari transfer panas ke permukaan partikel secara radiasi. Suhu permukaan naik dan terus bergerak kedalam partikel, kemudian air lepas dan diikuti dengan perengkahan (*cracking*) biomassa. Hasil volatil dan gas menuju ke permukaan partikel biomassa secara difusi, selama perjalanannya volatil dan gas bereaksi, baik berupa perengkahan maupun polimerisasi.

Menurut Girard (1992) pirolisis merupakan proses dekomposisi lignosellulosa oleh panas dengan oksigen yang terbatas menghasilkan gas, padat dan cair, yang jumlahnya tergantung pada jenis bahan, metode dan kondisi dari pirolisator. Pada suhu 170⁰C komponen kayu akan mengalami pengeringan. Komponen biomassa yang terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin akan terdekomposisi sesuai dengan mekanisme dan kecepatan masing-masing. Selulosa terdekomposisi pada suhu 200 – 260⁰C, hemiselulosa pada 260 – 300⁰C sedangkan lignin pada suhu 310 – 500⁰C atau lebih (Maga, 1987)

3.3.1. Pirolisis Selulosa

Selulosa adalah polisakarida yang tersusun dari 100-1000 unit molekul-molekul glukosa anhidrat, yang berhubungan dengan ikatan glikosida. Gugus fungsionalnya adalah gugus hidroksil yang masing-masing unit glukosa terikat dengan gugus fungsional tersebut (Maga, 1987). Pirolisis selulosa berlangsung dalam dua tahap, yaitu reaksi hidrolisis menghasilkan glukosa. Tahap kedua reaksi pembentukan asam asetat serta homolognya, bersama-sama dengan air dan sejumlah kecil furan dan fenol. Girard (1982) dan Maga (1987) mengemukakan bahwa pirolisis selulosa dapat terjadi dalam dua jalur, jalur satu terjadi jika suhu pirolisis yang digunakan dibawah 300⁰C, pada jalur ini selulosa akan terdekomposisi dengan mereduksi derajat polimernya, melalui pemecahan ikatan, pembebasan air, pembentuk radikal bebas, pembentukan karbonil, karbonil dan gugus-gugus hidroperoksida, pelepasan karbon monoksida, karbon dioksida serta pembentukan residu arang, jalur kedua terutama terjadi jika suhu pirolisis yang digunakan diatas suhu 300⁰C. Jalur ini meliputi selulosa pemecah reaksi menghasilkan komposisi gula anhidrat yang berbentuk tar dan senyawa volatil dengan berat molekul rendah. Jika temperatur pirolisis bertambah maka jumlah tar akan bertambah tetapi jumlah arang akan berkurang.

3.3.2. Pirolisis Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah jenis polisakarida dalam kayu dengan berat molekul kecil. Hemiselulosa disusun oleh pentosan ($C_6H_8O_4$) antara 14 – 16% dari berat kayu sedangkan heksosan ($C_6H_{10}O_5$) antara 3 – 6 % dari berat kayu .

Golongan pentosan terdiri dari dua senyawa yaitu silan dan araban, yang masing-masing berbeda struktur dan molekulnya. Pada umumnya kandungan araban dalam kayu lebih banyak daripada kandungan silan. Pirolisis pentosan membentuk furan dan derivat-derivatnya serta asam karboksilat.

Golongan heksosan terdiri dari dua senyawa yaitu manan dan galaktan yang masing-masing mengikuti struktur dasar manosa dan galaktosan. Pirolisis heksosan membentuk asam asetat dan homolognya (Maga, 1987)

3.3.3. Pirolisis Lignin

Lignin adalah makromolekul yang terikat dengan sel-sel kayu, 60% terdapat pada dinding sel. Strukturnya tiga dimensi bercabang banyak merupakan struktur komplek molekul polifenol dengan berat molekul yang besar. Kandungan lignin dalam berbagai spesies tumbuhan sangat bervariasi sekitar 20 – 40 % (Maga, 1987)

Lignin merupakan komponen kayu yang ketiga dimana komponen ini jika mengalami pirolisis akan menghasilkan senyawa siringol dan derivatnya serta guaiakol, bila teroksidasi akan membentuk vanilin (Girard,1992). Siringol bila teroksidasi akan membentuk siringaldehide. Siringol bersama-sama dengan senyawa eter fenol dan derivatnya mempunyai peran sebagai pemberi aroma asap. Menurut Maga (1987) siringol berperan dalam memberikan bau dan flavor pada asap. Karakter bau dari siringol adalah segar seperti whisky dan tajam. Guillen dan Ibargoita (1995) menambahkan bahwa siringol mempunyai komponen yang kandungannya paling besar dalam asap cair.

Senyawa karbonil berperan pada pembentukan flavor dan warna, sedangkan senyawa turunan fenol eter fenolik seperti guaiakol memberikan efek falvor dan mempunyai aktivitas anti bakteri, sehingga dapat memperpanjang masa simpan produk asap.

3.4. Faktor Yang Mempengaruhi Proses Pirolisis

Blasi (2000) menyampaikan faktor-faktor yang mempengaruhi proses pirolisis adalah:

a. Suhu

Suhu merupakan faktor yang sangat berpengaruh dalam proses pirolisis, karena proses perengkahan biomassa memerlukan energi kalor, semakin tinggi suhu, maka hasil cair yang diperoleh akan semakin besar, namun pada suhu tertentu kenaikan akan malah menurunkan hasil cair yang diperoleh.

b. Kecepatan Transfer Panas

Kecepatan pemanasan yang tinggi diperlukan untuk menjamin ketersediaan kalor reaksi pirolisis yang berlangsung cepat. Semakin besar kecepatan pemanasan, maka hasil cair yang diperoleh semakin besar, sedangkan padatan semakin kecil. (Onay dan Kockar, 2004)

c. Waktu Tinggal Gas Hasil Pirolisis

Char yang dihasilkan merupakan katalis pada proses *cracking* , waktu tinggal gas yang lebih lama akan memberikan kesempatan terjadinya *cracking* kedua sehingga hasil cair akan semakin rendah, hasil padatan akan semakin besar (Onay dan Kockar, 2004)

d. Ukuran Butiran

Pengaruh ukuran butiran pada proses pirolisis akan paralel disertai butiran panas dalam butiran. Ukuran butiran cukup kecil membuat panas mudah tersebar secara merata keseluruh bagian semakin besar, ukuran partikel yang semakin besar pemanasan akan berlangsung lambat, akibatnya suhu rata-rata pada partikel akan lebih rendah dan mengakibatkan hasil yang diperoleh lebih sedikit.

3.5. Komposisi Asap Cair

Asap cair adalah suatu suspensi koloid yang mengandung partikel-partikel padat, partikel cair dan uap, yang dihasilkan dari pirolisis kayu dibawah kondisi yang terkendali tanpa adanya udara (Pesczola, 1995). Salah satu cara untuk membuat asap cair adalah dengan mengkondensasikan asap hasil pirolisis kayu. Senyawa yang terdapat didalam 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 aromatis (Girard, 1992). Komponen utama yang menyumbang dalam reaksi pengasapan hanya tiga senyawa yaitu fenol, asam dan karbonil (Hollenbeck, 1978).

Komposisi asap dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah jenis kayu, kadar air dan suhu pembakaran yang digunakan. Kayu keras lebih banyak digunakan daripada kayu lunak, karena umumnya kayu keras menghasilkan aroma lebih baik, lebih kaya kandungan senyawa aromatik dan senyawa asamnya. Kadar air kayu yang tinggi akan menurunkan kadar fenol dan meningkatkan senyawa karbonil serta flavor produknya lebih asam. Pirolisis pada suhu 600⁰C akan menghasilkan kadar maksimum senyawa fenol, karbonil dan asam (Girard, 1992)

Produk yang diperlakukan dengan asap hasil pirolisis suhu 400⁰C dinilai mempunyai kualitas organoleptik lebih baik, daripada asap yang diperlakukan dari suhu pirolisis yang lebih tinggi (Girard, 1992 ; Maga, 1988). Asap cair segar yang terlarut dalam air biasanya mempunyai warna kuning cemerlang yang kemudian bila disimpan akan menjadi kecoklatan. Perubahan ini disebabkan karena pembentukan kondensasi warna coklat atau terjadi polimerisasi produk, komponen asap yang berwarna coklat ini bersama dengan tar dan senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis akan mengendap. Menurut Sastrohamijoyo (1995) golongan-golongan senyawa yang menyusun asap cair adalah:

- a. Air (11% - 92%)
- b. Fenol-fenol (0,2% - 2,9%)
- c. Asam asetat (2,8% - 9,5%)
- d. Karbonil (2,6% - 4,0%)
- e. Tar (1% - 7%)

3.5.1. Senyawa Fenol

Senyawa fenol mempunyai peran sebagai pembentuk warna pada produk asapan. Selain itu juga mempunyai aktifitas anti oksidan yang dapat memperpanjang masa simpan produk asapan. Kandungan fenol dalam asap sangat tergantung pada temperatur pirolisis bahan baku.

Menurut Girard (1992) kuantitas fenol pada kayu sangat bervariasi yaitu antara 100 sampai 200 mg/kg. Menurut Tranggono (1996) asap cair mengandung senyawa fenol 2,10% - 5,13% sedangkan asap cair komersial yang diizinkan mengandung fenol 1250 - 2500 mg/l.

Diantara faktor yang mempengaruhi konsentrasi serta komposisi asap cair, pengaruh suhu merupakan faktor yang sangat penting. Guillen dan M.J.Manzanos (1996), mengemukakan bahwa konsentrasi dan komposisi asap cair sangat dipengaruhi oleh temperatur proses.

Konsentrasi komponen-komponen akan maksimum pada suhu yang spesifik yaitu sekitar 550⁰C, dibawah dan diatas temperatur tersebut konsentrasi komponen-komponen berkurang.

Maga (1987) menegemukakan bahwa senyawa fenol yang terdapat dalam asap kayu umumnya berupa hidrokarbon aromatik yang tersusun dari cincin benzen dan sejumlah gugus hidroksil yang terikat. Senyawa fenol ini juga dapat mengikat gugus-gugus lain seperti aldehida dan ester.

3.5.2. Senyawa Asam

Senyawa asam mempunyai peranan yang sangat penting pada kualitas produk asapan, walaupun senyawa ini tidak mempunyai efek karakteristik yang spesifik, tetapi berpengaruh pada keseluruhan kualitas organoleptik. Menurut Girard (1992) senyawa asam terbagi dalam dua fase yaitu fase uap dan fase cair.

3.5.3. Senyawa Karbonil

Senyawa karbonil dibentuk karena dekomposisi termal dan reaksi penataan ulang selulosa dan hemiselulosa (Girard, 1992). Menurut Maga (1987) terdapat sekitar 107 jenis senyawa karbonil dalam asap berbagai jenis kayu, tetapi jenis senyawa yang ditemukan adalah vanilin dan siringaldehida.

3.5.4. Senyawa Hidrokarbon Polisiklis Aromatis (HPA)

Senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis (HPA) dapat terbentuk pada proses pembakaran tidak sempurna kayu. Diantara 100 lebih senyawa HPA yang terdeteksi di alam hanya 16 jenis senyawa yang merupakan polutan utama, salah satu jenis senyawa ini adalah benzo(a)pyren telah dilaporkan merupakan senyawa yang mempunyai efek karsinogenik yang paling berbahaya, beresiko menjadi penyebab tumor daripada senyawa HPA.

Girard (1992) mengemukakan bahwa mekanisme pembentukan benzo(a)pyren terjadi dari dekomposisi senyawa-senyawa volatil yang terbentuk selama pirolisis yang menghasilkan radikal metilan dan hidrogen. Dimerisasi metilan menghasilkan

etilen dan melalui reaksi polimerisasi terbentuk cincin benzo(a)pyren . menurut Fatima (1998) senyawa hidrokarbon polisiklis dalam asap cair dihasilkan pada suhu 770°C.

Untuk menurunkan kandungan senyawa karsinogenik (benzopiren) dari asap cair sebelum dimanfaatkan hingga 10 ppm batas baku mutu yang dipersyaratkan, maka asap cair yang dihasilkan harus dilewatkan pada kolom adsorpsi dengan menggunakan adsorben. (Padil, 2005a; Plascheke, 2003).

3.6. Aplikasi Asap Cair

Salah satu keunggulan asap cair adalah dapat diaplikasikan pada makanan yang biasanya tidak diasap (Maga, 1988). Asap cair telah banyak diaplikasikan pada pengolahan, diantaranya pada daging dan hasil ternak, daging olahan, keju dan keju oles. Asap cair juga digunakan untuk menambah flavor asap pada saus, sup, sayuran kaleng, bumbu dan campuran rempah-rempah. Aplikasi baru asap cair adalah untuk menambah flavor pada makanan yang dikurangi lemaknya (Pazzola, 1995). Menurut Pazzola, 1995 asap cair lebih mudah digunakan lebih ekonomis dan dapat diaplikasikan pada suhu yang dikehendaki, juga dimungkinkan untuk memfraksinasi asap cair untuk memperoleh sifat organoleptik yang memungkinkan. Disamping dapat digunakan pada produk pangan, asap cair dapat juga diaplikasikan pada produk non pangan seperti karet.

Asap cair dapat diaplikasikan pada produk dengan berbagai cara, yaitu:

1. Pencampuran

Asap cair dapat ditambahkan langsung pada produk seperti sosis, salami, keju oles, emulsi daging, bumbu daging panggang dan lain-lain (,Girard,1992 ; Hollenbeck 1978 ; Pazzola,1995). Banyaknya asap cair yang ditambahkan pada produk antara 0,1 – 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 bagian bahu, daging bagian perut dan sosis. Cara ini juga dilakukan pada industri keju di Italia, dimana keju direndam dalam larutan garam asap (Girard,1992 ; Hollenbeck, 1978)

3. Injeksi

Asap cair ditambahkan kedalam larutan yang diinjeksikan dalam jumlah bervariasi antara 0,25 – 1%. Metode ini menghasilkan flavor dan pengulangan yang lebih seragam pada daging ikan (Girard, 1992)

4. Atomisasi

Asap cair diatomisasikan kedalam sebuah saluran dimana produk ikan bergerak, cara ini memberikan kenampakan asap pada produk daging bagian perut, sosis dan ham. Hasil yang diperoleh dengan cara ini mempunyai kualitas organoleptik yang lebih baik (Girard, 1992 ; Hollenbeck, 1978 ; Pazzola, 1995).

5. Penguapan

Penguapan asap cair dari permukaan yang panas akan mengubah kembali bentuk asap cair dari cairan menjadi uap / asap (Hollenbeck, 1978)

3.7. Analissi Asap Cair

Asap cair yang dihasilkan merupakan kondensasi asap dalam air karena asap tersebut mengandung 11 – 92% AIR. Untuk menganalisa dan mengidentifikasi jumlah senyawa dalam asap cair dilakukan uji GC-MS. Asap cair mengandung berbagai senyawa hidrokarbon polisiklis aromatik yang mempunyai titik didih cukup tinggi, untuk menurunkan kandungan benzo(a)pyren perlu dilakukan proses adsorpsi dengan menggunakan adsorben sebagai penyerap.