

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Karet Alam

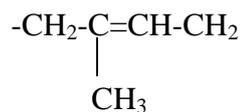
Tanaman karet (*Hevea brasiliensis M.*) merupakan sumber utama penghasil lateks yang sudah dibudidayakan secara luas. Karet alam (*natural rubber*) diperoleh dengan cara menyadap lateks yakni getah dari tanaman karet. Menurut Subramaniam (1987), lateks karet alam mengandung partikel hidrokarbon karet dan substansi non-karet yang terdispersi dalam fase cairan serum. Kandungan hidrokarbon karet dalam lateks diperkirakan antara 30 – 45 persen tergantung klon tanaman dan umur tanaman. Substansi non-karet terdiri atas protein, asam lemak, sterol, trigliserida, fosfolipid, glikolipid, karbohidrat, dan garam-garam anorganik. Senyawa protein dan lemak ini menyelubungi lapisan permukaan dan sebagai pelindung partikel karet. Komposisi karet alam dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi karet alam

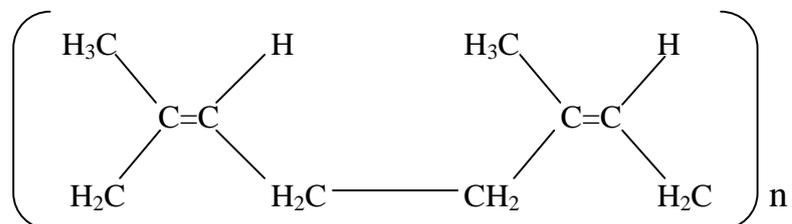
Bahan	Kadar (%)
Karet	93,7
Protein	2,2
Karbohidrat	0,4
Lemak	2,4
Glikolipid + Fosfolipid	1,0
Garam anorganik	0,2
Lainnya	0,1

Sumber: Subramaniam (1987)

Karet alam merupakan polimer yang bersifat elastis, sehingga dinamakan pula sebagai elastomer. Karet alam adalah hidrokarbon yang merupakan makromolekul poliisopren (C_5H_8)_n yang bergabung secara ikatan kepala ke ekor (*head to tail*). Poliisopren mempunyai bobot molekul berkisar antara 400.000 – 1.000.000. Rantai poliisopren ini membentuk konfigurasi *cis* dengan susunan ruang yang teratur sehingga rumus kimianya adalah 1,4 *cis*-poliisopren. Karet yang memiliki susunan ruang teratur akan bersifat kenyal (elastis). Sifat kenyal dari karet berhubungan dengan viskositas atau plastisitas karet (Morton, 1963). Struktur monomer dan struktur ruang 1,4 *cis*-poliisopren karet alam dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Struktur kimia monomer karet alam (Cowd, 1991)



Gambar 2. Unit polimer dan struktur ruang 1,4 *cis*-poliisopren karet alam (Honggokusumo, 1978)

Karet alam dihasilkan dari lateks kebun, yaitu getah yang dikeluarkan oleh pohon karet. Jenis olahan karet alam yang dikenal secara luas, antara lain bahan olah karet (*sit angin*, *slab tipis*, dan *lump segar*), lateks pekat, karet konvensional (*ribbed smoked sheet*, *white crepe*, *pale crepe*, *estate brown crepe*, *compo crepe*, *thin brown crepe remills*, *thick blanket crepe ambers*, *flat bark crepe*, *pure blanket crepe*, dan *off crepe*), karet bongkah (*block rubber*), karet spesifikasi

teknis (*crumb rubber*), karet siap olah (*tyre rubber*), karet reklim (*reclaimed rubber*) (Utomo *et al.*, 2012).

Sifat-sifat mekanik yang baik dari karet dapat digunakan untuk berbagai keperluan yang umum. Karet alam pada suhu kamar tidak berbentuk kristal padat, tetapi juga tidak dalam bentuk cairan. Semua karet dapat menyerap minyak baik dalam jumlah besar maupun dalam jumlah kecil. Penyerapan cairan menyebabkan volume karet meningkat. Ikatan kuat seperti ikatan silang antara rantai-rantai karet mencegah molekul-molekul karet mengelilingi molekul-molekul cairan dan membatasi perubahan bentuk (Subramaniam, 1987).

Karet alam dikenal sebagai elastomer yang memiliki sifat lunak tetapi cukup kenyal sehingga akan kembali ke bentuk semula setelah diubah-ubah bentuk. Perlakuan secara kimia terhadap karet alam menggambarkan jenis proses yang digunakan untuk memperbaiki sifat polimer. Karet alam termasuk dalam kelompok elastomer yang berpotensi besar dalam dunia perindustrian. Struktur molekulnya berupa jaringan (*network*) dengan berat molekul tinggi dan dengan tingkat kristalisasi yang relatif tinggi, sehingga mampu menyalurkan gaya-gaya bahkan melawannya jika diberi beban statis maupun dinamis. Hal ini menyebabkan karet alam memiliki kekuatan tarik (*tensile strength*), daya pantul tinggi (*rebound resilience*), kelenturan (*flexing*), daya cengkeram yang baik, kalor timbul yang rendah (*heat build up*), elastisitas tinggi, daya lekat, daya redam, dan kestabilan suhu yang relatif baik (*bursting*). Sifat-sifat unggul ini menyebabkan karet alam banyak digunakan untuk barang-barang industri terutama ban (Hani, 2009).

Kelemahan yang dimiliki karet alam yaitu karet alam merupakan hidrokarbon tidak polar dengan kandungan ikatan tidak jenuh yang tinggi di dalam molekulnya. Struktur karet alam tersebut menyebabkan keelektronegatifannya rendah, sehingga polaritasnya pun rendah. Kondisi demikian mengakibatkan karet mudah teroksidasi, tidak tahan panas, ozon, degradasi pada suhu tinggi, dan pemuaiannya di dalam oli atau pelarut organik. Berbagai kelemahan tersebut telah membatasi bidang penggunaan karet alam terutama untuk pembuatan barang jadi karet teknik yang harus tahan lingkungan ekstrim. Hal ini menyebabkan penggunaan karet alam banyak digantikan oleh karet sintetik (Hani, 2009).

2.2 Bahan Olah Karet (BOKAR)

Bahan olah karet (bokar) adalah lateks dan atau gumpalan yang dihasilkan pekebun kemudian diolah lebih lanjut secara sederhana sehingga menjadi bentuk lain yang bersifat lebih tahan untuk disimpan serta tidak tercampur dengan kontaminan (Direktorat Mutu dan Standarisasi Kementerian Pertanian, 2011). Menurut Badan Standarisasi Nasional (2002), bokar adalah lateks kebun serta gumpalan lateks kebun yang diperoleh dari pohon karet (*Hevea brasiliensis M*). Beberapa kalangan menyebutkan bokar sebagai bahan olahan karet rakyat dan karet bukan dari perusahaan atau perkebunan besar. Berdasarkan macam-macam pengolahannya, bahan olah karet (bokar) dibagi menjadi 4 macam yaitu lateks kebun, *sheet* angin, *slab* tipis, dan *lump*. Persyaratan kuantitatif bokar mengenai ketebalan (T) dan kebersihan (B) disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Spesifikasi persyaratan mutu bokar

No	Parameter	Satuan	Persyaratan			
			Lateks kebun	Sit	Slab	Lump
1	Karet Kering (KK) (min)					
	Mutu I	%	28	-	-	-
	Mutu II	%	20	-	-	-
2	Ketebalan (T)					
	Mutu I	mm	-	3	≤ 50	50
	Mutu II	mm	-	5	51 – 100	100
	Mutu III	mm	-	10	101 – 150	150
	Mutu IV	mm	-	-	> 150	>150
3	Kebersihan (B)	-	Tidak terdapat kotoran	Tidak terdapat kotoran	Tidak terdapat kotoran	Tidak terdapat kotoran
4	Jenis Koagulan	-		Asam semut dan bahan lain yang tidak merusak mutu karet *)	Asam semut dan bahan lain yang tidak merusak mutu karet *) serta penggumpalan alami	Asam semut dan bahan lain yang tidak merusak mutu karet *) serta penggumpalan alami
<p>KETERANGAN min = minimal *) bahan yang tidak merusak mutu karet yang direkomendasikan oleh lembaga penelitian yang kredibel.</p>						

Sumber: Badan Standarisasi Nasional (2002)

- Lateks Kebun yaitu cairan getah yang didapat dari bidang tanaman sadap. Cairan getah belum mengalami penggumpalan akibat penambahan koagulan dan tanpa bahan pemantap atau antikoagulan.
- *Sheet* angin adalah bahan olah karet yang dibuat dari lateks yang disaring dan digumpalkan dengan asam semut, berupa karet *sheet* yang sudah digiling tetapi belum jadi.
- *Slab* tipis adalah bahan olah karet yang terbuat dari lateks yang sudah digumpalkan dengan asam semut.

- *Lump* segar adalah bahan olah karet yang bukan berasal dari gumpalan lateks yang terjadi secara alamiah di dalam mangkuk penampung (Zuhra, 2006).

2.3 Lateks

Lateks adalah suatu istilah yang dipakai untuk menyebutkan getah yang dikeluarkan dari pohon karet. Lateks terdapat pada bagian kulit, daun dan integumen biji karet. Lateks merupakan suatu larutan koloid dengan partikel karet dan bukan karet yang tersuspensi dalam suatu media yang mengandung beberapa macam zat. Lateks mengandung 25 – 40% bahan mentah dan 60 – 70% serum yang terdiri dari air dan zat terlarut. Partikel karet tersuspensi (tersebar merata) dalam serum lateks dengan ukuran 0,04 – 3 mikron atau 0,2 milyar partikel padat permililiter lateks. Bentuk partikel bulat sampai lonjong. Berat jenis lateks 0,945 (pada 70°F), serum 1,02 dan karet 0,91. Perbedaan berat jenis tersebut menyebabkan timbulnya *cream* pada permukaan lateks. Lateks membeku pada suhu 32°F karena terjadi koagulasi (Utomo *et al.*, 2012). Kandungan bahan karet mentah dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 3. Komponen dalam bahan karet mentah

Komponen	Kadar (%)
Karet murni	90 – 95
Protein	2 – 3
Asam lemak	1 – 2
Gula	0,2
Garam (Na, K, Mg, P, Ca, Cu, Mn, dan Fe)	0,5

Sumber: Utomo *et al.*, (2012)

Menurut Zuhra (2006), komposisi lateks *Hevea brasiliensis* yang dapat dilihat jika lateks disentrifugasi dengan kecepatan 18.000 rpm adalah sebagai berikut.

- Fraksi lateks (37%): karet (isoprene), protein, lipida dan ion logam.

- Fraksi *Frey Wissling* (1 – 3%): karotenoid, lipida, air, karbohidrat, protein dan turunannya.
- Fraksi serum (48%): senyawa nitrogen, asam nukleat, dan nukleotida, senyawa organik, ion anorganik dan logam.
- Fraksi dasar (14%): air, protein, senyawa nitrogen, karet karotenoid, lipida dan ion logam.

Lateks merupakan emulsi kompleks yang mengandung protein, alkaloid, pati, gula, (poli)terpena, minyak, tannin, resin dan gum. Pada banyak tumbuhan lateks biasanya berwarna putih, namun ada juga yang berwarna kuning, jingga atau merah. Susunan bahan lateks dapat dibagi menjadi dua komponen. Komponen pertama adalah bagian yang terkandung secara merata yang disebut serum. Bahan-bahan bukan karet yang terlarut dalam air seperti protein, garam-garam mineral, enzim dan lainnya termasuk ke dalam serum (Budiman, 2012).

Komponen kedua adalah bagian yang didispersikan, terdiri dari butir-butir karet yang dikelilingi lapisan tipis protein. Bahan bukan karet yang jumlahnya relatif kecil ternyata mempunyai peran penting dalam mengendalikan kestabilan sifat lateks dan karetnya. Lateks merupakan suspensi koloidal dari air dan bahan-bahan kimia yang terkandung di dalamnya. Bagian-bagian yang terkandung tersebut tidak larut sempurna, melainkan terpencah secara homogen atau merata di dalam air. Partikel karet di dalam lateks terletak tidak saling berdekatan, melainkan saling menjauh karena masing-masing partikel memiliki muatan listrik. Gaya tolak-menolak muatan listrik ini menimbulkan gerak brown. Di dalam

lateks, isoprene diselimuti oleh lapisan protein sehingga pertikel karet bermuatan listrik (Budiman, 2012).

2.3.1 Penanganan Lateks Kebun

Lateks kebun yang bermutu baik merupakan syarat utama untuk mendapatkan hasil bolar yang baik. Penurunan mutu dipengaruhi oleh aktivitas organisme yang akan menjadi masalah dalam proses pengolahan sit asap atau sit angin, krep (*crepe*) dan lateks pekat. Penurunan mutu biasanya disebabkan aktivitas enzim, iklim, budidaya tanaman atau jenis klon, pengangkutan, serta kontaminasi kotoran dari luar. Untuk mencegah hal tersebut perlu diperhatikan hal-hal sebagai berikut.

- Alat-alat penyadapan dan pengangkutan harus senantiasa bersih dan tahan karat.
- Lateks harus segera diangkat ketempat pengolahan tanpa banyak guncangan.
- Lateks tidak boleh terkena matahari langsung.
- Penambahan amonia (NH_3) atau natrium sulfit (Na_2SO_3) dengan dosis 5 – 10 ml / liter lateks. Efek samping penggunaan amonia lateks mudah menguap sehingga jika dibiarkan ditempat terbuka akan cepat menurun kadarnya, sedangkan dalam proses penggumpalan diperlukan asam format (semut) lebih banyak (Wisena, 2012).

2.3.2 Koagulasi Lateks

Koagulasi adalah suatu peristiwa atau keadaan menggumpal pada suatu sistem koloid. Sifat koloid yang ada pada lateks dijadikan dasar untuk terjadinya proses

koagulasi (penggumpalan). Pembekuan atau koagulasi bertujuan untuk mempersatukan (merapatkan) butir-butir karet yang terdapat dalam cairan lateks agar menjadi suatu gumpalan atau koagulum. Perubahan lateks menjadi suatu koagulum membutuhkan bahan pembeku (koagulan) seperti asam semut atau asam cuka. Lateks segar yang diperoleh dari hasil penyadapan memiliki pH 6,5. Sedangkan pH yang dibutuhkan untuk mengubah lateks menjadi suatu koagulum (koagulasi) yaitu pH yang lebih rendah sekitar 4,7 (Thaher *et al.*, 2012).

Proses penggumpalan (koagulasi) lateks terjadi karena peralatan muatan partikel karet di dalam lateks, sehingga daya interaksi karet dengan pelindungnya menjadi hilang. Partikel karet yang sudah bebas akan bergabung membentuk gumpalan. Penurunan muatan dapat terjadi karena penurunan pH lateks.

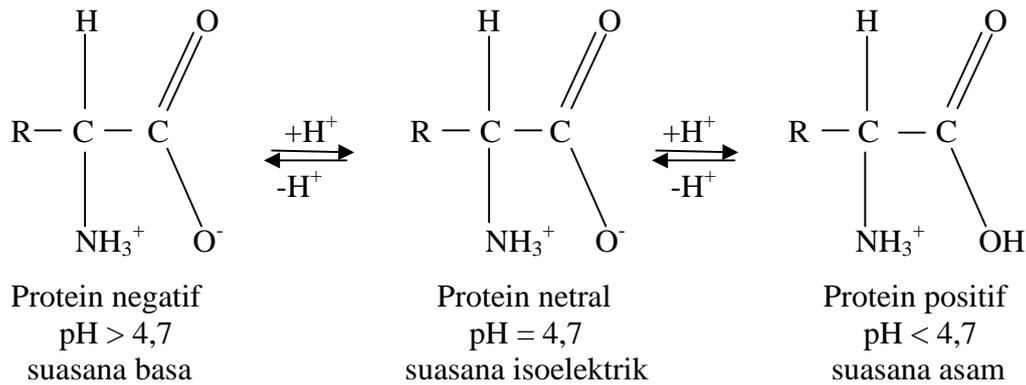
Penggumpalan karet di dalam lateks kebun ($\text{pH} \pm 6,8$) dapat dilakukan dengan penambahan asam, dengan menurunkan pH hingga tercapai titik isoelektrik yaitu pH dimana muatan positif protein seimbang dengan muatan negatif sehingga elektrokinetis potensial sama dengan nol (Manday, 2008).

Titik isoelektrik karet di dalam lateks kebun adalah pada pH 4,5 – 4,8 (tergantung jenis klon). Asam penggumpal yang banyak digunakan adalah asam formiat dengan karet yang dihasilkan bermutu baik. Penggunaan asam kuat seperti asam sulfat atau nitrat dapat merusak mutu karet yang digumpalkan. Penambahan bahan-bahan yang dapat mengikat air seperti alkohol juga dapat menggumpalkan partikel karet, karena ikatan hidrogen antara alkohol dengan air lebih kuat dari pada ikatan hidrogen antara air dengan protein yang melapisi partikel karet, sehingga kestabilan partikel karet didalam lateks akan terganggu dan akibatnya

karet akan menggumpal. Penggunaan alkohol sebagai penggumpal lateks secara komersial jarang digunakan (Manday, 2008).

Panambahan elektrolit yang bermuatan positif akan dapat menetralkan muatan negatif, sehingga interaksi air dengan partikel karet akan rusak, mengakibatkan karet menggumpal. Petani karet sering menggunakan tawas (Al^{3+}) sebagai bahan penggumpal lateks. Sifat penggumpalan lateks dengan tawas kurang baik, karena dapat mempertinggi kadar kotoran dan kadar abu karet. Selain itu semakin tinggi konsentrasi logam dapat mempercepat oksidasi karet oleh udara yang menyebabkan terjadi pengusangan karet dan PRI menjadi rendah.

Proses penggumpalan karet didalam lateks juga dapat terjadi secara alamiah akibat aktivitas mikroba. Karbohidrat dan protein lateks menjadi sumber energi bagi pertumbuhan mikroba dan diubah menjadi asam-asam lemak eteris (asam formiat, asam asetat dan propionat). Semakin tinggi konsentrasi-konsentrasi asam tersebut maka pH lateks akan semakin menurun dan setelah tercapai titik isoelektrik karet akan menggumpal. Pada pembuatan lump mangkok untuk bahan olah SIR 20 atau SIR 10 penggumpalan secara alamiah sering dilakukan. Lateks dibiarkan menggumpal selama 24 jam, kemudian besok harinya dipungut. Lump mangkok harus dideres setiap harinya, agar variasi mutu bahan olah lump tersebut tidak terlalu besar (Manday, 2008). Struktur protein dipolar pada lateks dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Protein dipolar (Zuhra, 2006)

2.4 Bau Busuk Bahan Olah Karet

Bahan olah karet di industri karet memiliki cemaran atau dampak negatif bagi masyarakat selama proses kegiatan produksi, salah satunya adalah isi gas penyebab bau tak sedap (polusi bau). Sumber emisi gas yang menimbulkan bau tak sedap berasal dari beberapa kegiatan pengolahan, salah satunya adalah kegiatan penyimpanan bahan olahan karet yang berupa lump. Lump yang dikumpulkan dan disimpan dalam gudang penyimpanan akan mengalami penumpukan jika tidak dapat diolah pada hari yang sama. Perkebunan besar biasa menyimpan lump karena kapasitas produksi yang terbatas atau digunakan sebagai penyangga bahan baku produksi berikutnya. Selama proses penyimpanan, lump akan mengalami reaksi aerob dan anaerob akibat aktivitas bakteri yang menguraikan bahan organik serta menghasilkan gas-gas yang berbau busuk dan sangat menyengat terutama amoniak, hidrogen sulfida serta senyawa anorganik lainnya yang mudah menguap (Purwati, 2005).

Bahan olah karet (bokar) yang dihasilkan oleh petani karet rakyat untuk diolah menjadi karet remah jenis SIR 20 hingga saat ini memiliki mutu yang rendah dan

bau busuk yang menyengat sejak dari kebun. Mutu bokar yang rendah disebabkan petani menggunakan bahan pembeku lateks yang tidak dianjurkan dan merendam bokar di dalam kolam atau sungai selama 7 – 14 hari. Perendaman tersebut akan memicu perkembangbiakan bakteri perusak antioksidan alami di dalam bokar, sehingga nilai plastisitas awal (P_0) dan plastisitas setelah dipanaskan selama 30 menit pada suhu 140°C (PRI) menjadi rendah. Bau busuk menyengat juga terjadi karena pertumbuhan bakteri pembusuk yang melakukan biodegradasi protein di dalam bokar menjadi amonia dan sulfida. Kedua hal tersebut terjadi karena bahan pembeku lateks yang digunakan saat ini tidak dapat mencegah pertumbuhan bakteri (Solichin, 2006).

2.5 Asap Cair

Asap cair merupakan hasil kondensasi asap pada proses pembakaran atau pirolisis dari kayu atau bahan-bahan yang mengandung karbon serta senyawa-senyawa lain seperti selulosa, hemiselulosa dan lignin. Asap cair dihasilkan dari proses kondensasi asap baik berasal dari tumbuhan, hewan maupun barang tambahan yang menghasilkan arang (karbon) dan asap. Asap cair atau disebut juga cuka kayu (*wood vinegar*) diperoleh dengan cara pirolisis dari bahan baku misalnya batok kelapa, sabut kelapa atau kayu pada suhu $400 - 600^{\circ}\text{C}$ selama 90 menit untuk memperoleh asap, lalu diikuti dengan proses kondensasi di dalam kondensor dengan menggunakan air sebagai pendingin (Pszczola, 1995).

Asap cair memiliki banyak manfaat dan telah digunakan pada berbagai industri. Menurut Darmaji *et al.*, (1999), asap cair sampai saat ini memiliki manfaat di

industri pangan, perkebunan dan pengawetan kayu. Manfaat asap cair di industri perkebunan, khususnya perkebunan karet memberikan banyak kontribusi yang berarti yaitu sebagai zat koagulan (zat penggumpal lateks), penghilangan bau busuk pada bokar dan mempengaruhi tingkat ketebalan gumpalan bokar yang dihasilkan. Asap cair yang digunakan sebagai koagulan lateks memiliki sifat fungsional seperti antijamur, antibakteri dan antioksidan sehingga dapat memperbaiki kualitas produk karet yang dihasilkan.

2.5.1 Komponen Asap Cair

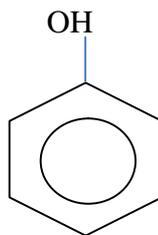
Asap cair diperoleh melalui pembakaran kayu keras dan kayu lunak yang banyak mengandung komponen selulosa, hemiselulosa dan lignin (Maga, 1988).

Temperatur pembuatan asap cair merupakan faktor yang paling menentukan kualitas asap cair yang dihasilkan. Menurut Tranggono *et al.*, (1997), kandungan maksimum senyawa fenol, karbonil, dan asam dicapai pada temperature pirolisis 400 – 600°C.

Menurut Darmadji *et al.*, (1999), kandungan maksimum senyawa-senyawa fenol, karbonil, dan asam dicapai pada temperatur pirolisis 600°C. Tetapi produk yang diberikan asap cair yang dihasilkan pada temperatur 400°C dinilai mempunyai kualitas organoleptik yang terbaik dibandingkan dengan asap cair yang dihasilkan pada temperatur pirolisis yang lebih tinggi. Adapun komponen-komponen penyusun asap cair meliputi:

- Senyawa-senyawa fenol

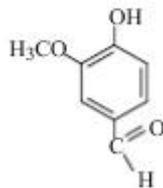
Kandungan senyawa fenol dalam asap sangat tergantung pada temperatur pirolisis kayu. Menurut Girard (1992), kuantitas fenol pada kayu sangat bervariasi yaitu antara 10 – 200 mg/kg. Beberapa jenis fenol yang biasanya terdapat dalam produk asapan adalah guaiakol, dan siringol. Senyawa-senyawa fenol yang terdapat dalam asap kayu umumnya hidrokarbon aromatik yang tersusun dari cincin benzena dengan sejumlah gugus hidroksil yang terikat. Senyawa-senyawa fenol ini juga dapat mengikat gugus-gugus lain seperti aldehid, keton, asam dan ester (Maga, 1988).



Gambar 4. Struktur fenol (Alawiyah *et al.*, 2013)

- Senyawa-senyawa karbonil

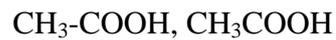
Senyawa-senyawa karbonil dalam asap memiliki peranan pada pewarnaan dan citarasa produk asapan. Golongan senyawa ini mempunyai aroma seperti aroma karamel yang unik. Jenis senyawa karbonil yang terdapat dalam asap cair antara lain adalah vanilin dan siringaldehida (Prananta, 2008).



Gambar 5. Senyawa karbonil vanilin (Budimarwanti, 2009)

- Senyawa-senyawa asam

Senyawa-senyawa asam mempunyai peranan sebagai antibakteri dan membentuk cita rasa produk asapan. Senyawa asam ini antara lain adalah asam asetat, propionat, butirrat dan valerat (Prananta, 2008).



Gambar 6. Rumus molekul asam asetat

- Senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis

Senyawa hidrokarbon polisiklis aromatis (HPA) dapat terbentuk pada proses pirolisis kayu. Senyawa hidrokarbon aromatik seperti benzo(a)pirena merupakan senyawa yang memiliki pengaruh buruk karena bersifat karsinogen. Pembentukan berbagai senyawa HPA selama pembuatan asap cair tergantung dari beberapa hal, seperti temperatur pirolisis, waktu dan kelembaban udara pada proses pembuatan asap serta kandungan udara dalam kayu. Semua proses yang menyebabkan terpisahnya partikel-partikel besar dari asap cair akan menurunkan kadar benzo(a)pirena. Proses tersebut antara lain adalah pengendapan dan penyaringan (Girard, 1992).

Menurut Siskos *et al.*, (2007), asap cair mengandung beberapa zat anti mikroba, antara lain adalah asam dan turunannya (format, asetat, butirrat, propionate, dan metil ester), alkohol (metil, etil, propil, amil, dan isobutil alkohol), aldehid (formaldehid, asetaldehid, furfural, dan metil furfural), hidrokarbon (silene, kumene, dan simene), keton (aseton, metil etil keton, metil propil keton, dan etil propil keton), fenol, piridin, dan metil piridin. Komposisi kimia asap cair disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. 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
Tar	1 – 17

Sumber: Maga (1988)

2.5.2 Pirolisis

Pirolisis merupakan proses pemanasan dengan meminimalkan penggunaan oksigen. Pirolisis merupakan tahapan awal proses pembakaran dan gasifikasi yang diikuti dengan oksidasi sebagian atau total dari produk utamanya.

Pemilihan suhu yang rendah dan waktu yang lama selama proses pirolisis akan menghasilkan banyak arang, sedangkan pemilihan suhu tinggi dan waktu pirolisis yang lama akan meningkatkan konversi biomassa menjadi gas. Sedangkan pemilihan suhu yang sedang dan waktu pirolisis yang singkat akan mengoptimalkan cairan yang dihasilkan (Bridgwater, 2004).

Pirolisis menggunakan sistem kedap udara atau tanpa oksigen. Nitrogen inert dialirkan ke dalam reaktor untuk memastikan tidak ada oksigen atau sisa udara di dalam sistem (Amin dan M. Asmadi, 2009). Pirolisis biomassa dideskripsikan sebagai dekomposisi secara panas langsung komponen organik dalam kondisi minimum oksigen untuk menghasilkan produk yang berguna. Produk yang dihasilkan berupa cairan, padatan dan gas (Klass, 1998).

Pirolisis merupakan tahapan awal proses pembakaran dan gasifikasi yang diikuti dengan oksidasi sebagian atau total dari produk utamanya. Pemilihan suhu yang rendah dan waktu yang lama selama proses pirolisis akan menghasilkan banyak

arang, sedangkan pemilihan suhu tinggi dan waktu pirolisis yang lama akan meningkatkan konversi biomassa menjadi gas. Sedangkan pemilihan temperatur yang sedang dan waktu pirolisis yang singkat akan mengoptimalkan cairan yang dihasilkan (Bridgwater, 2004).

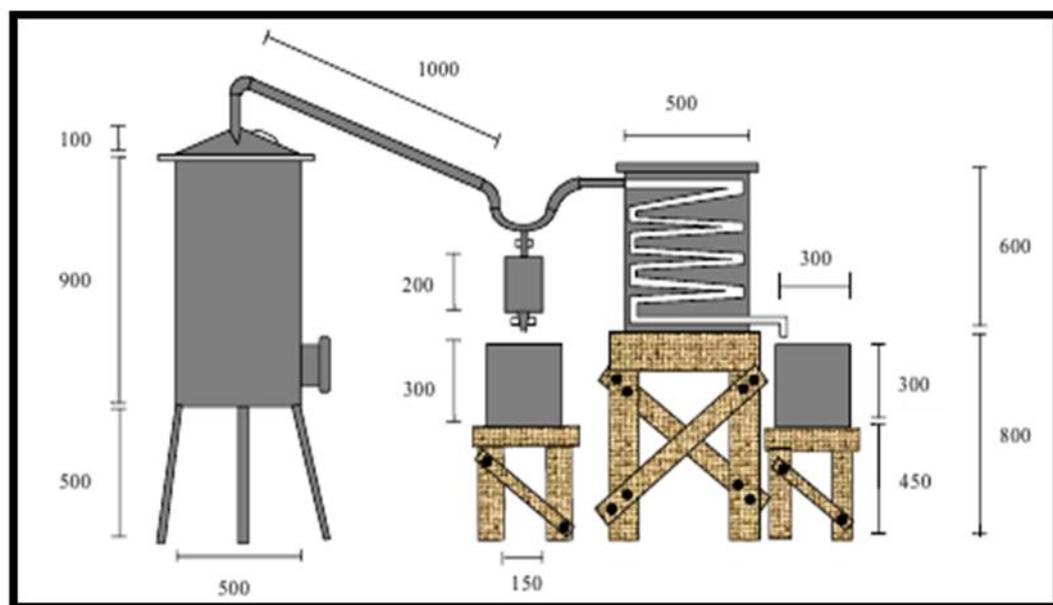
Pirolisis menghasilkan cairan sebagai rendemen, arang sebagai sisa reaksi dan gas yang tidak terkondensasi. Proporsi ketiganya sangat tergantung dari parameter reaksi dan teknik pirolisis yang digunakan (Amin dan M. Asmadi, 2009). Asap terbentuk karena pembakaran yang tidak sempurna, yaitu pembakaran dengan jumlah oksigen terbatas yang melibatkan reaksi dekomposisi bahan polimer menjadi komponen organik dengan bobot yang lebih rendah karena pengaruh panas (Tranggono *et al.*, 1997). Jika oksigen tersedia cukup, maka pembakaran menjadi lebih sempurna dengan menghasilkan gas CO₂, uap air, dan arang, sedangkan asap tidak terbentuk (Haji *et al.*, 2007).

Energi panas yang dihasilkan pada proses pirolisis mendorong terjadinya oksidasi sehingga molekul karbon yang kompleks terurai sebagian menjadi karbon atau arang. Pirolisis untuk pembentukan arang terjadi pada suhu 150 – 300°C.

Pembentukan arang tersebut biasa disebut dengan pirolisis primer. Arang dapat mengalami perubahan lebih lanjut menjadi karbon monoksida, gas hidrogen dan gas-gas hidrokarbon. Peristiwa ini disebut sebagai pirolisis sekunder (Tarwiyah, 2001).

Proses pirolisa melibatkan berbagai proses reaksi, yaitu dekomposisi, oksidasi, polimerisasi, dan kondensasi. Reaksi-reaksi yang terjadi selama pirolisa kayu adalah penghilangan air dari kayu pada suhu 120 – 150°C, pirolisa hemiselulosa

pada suhu 200 – 250°C, pirolisa selulosa pada suhu 280 – 320°C, dan pirolisa lignin pada suhu 400°C. Pirolisa pada suhu 400°C ini menghasilkan senyawa yang memiliki kualitas organoleptik yang tinggi dan pada suhu lebih tinggi lagi akan terjadi reaksi kondensasi pembentukan senyawa baru dan oksidasi produk kondensasi diikuti kenaikan linier senyawa tar dan hidrokarbon polisiklis aromatis (Girard, 1992). Desain alat pirolisis asap cair disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Desain alat pirolisis asap cair (Anshari, 2010)

Menurut Reveendran *et al.* (1996), peristiwa dekomposisi pada proses pirolisis dapat dibagi menjadi lima zona. Zona I pada suhu kurang dari 100°C terjadi evolusi kadar air secara umum; zona II pada suhu 200 – 250°C bahan baku mulai terdekomposisi; zona III pada suhu 250 – 350°C dekomposisi hemiselulosa secara dominan; zona IV pada suhu 350 – 500°C terjadi dekomposisi selulosa dan lignin; dan zona V pada suhu di atas 500°C terjadi dekomposisi lignin.

Menurut Zhang *et al.* (2009), suhu yang digunakan pada proses pirolisis akan mempengaruhi banyaknya produk yang dihasilkan. Produk arang yang dihasilkan

akan semakin menurun dengan adanya peningkatan suhu yakni dari 34,2% pada suhu 400°C sampai 20,2% pada suhu 700°C.

Penurunan banyaknya arang dengan peningkatan suhu disebabkan karena dekomposisi utama yang lebih besar dari biomassa (khususnya lignin) atau dekomposisi kedua dari sisa arang pada temperatur yang lebih tinggi. Cairan yang dihasilkan meningkat dari 48,3% pada suhu 400°C sampai maksimum 56,8% pada suhu 550°C dan kemudian menurun menjadi 54,2% pada suhu 700°C. Penurunan arang mampu meningkatkan bahan-bahan volatil yang akan dikonversi menjadi produk cairan dan gas. Peningkatan suhu yang lebih lanjut, akan menyebabkan pemecahan kedua uap yang dominan sehingga menurunkan *yield* cairan yang dihasilkan dan menaikkan jumlah gas yang dihasilkan. Efek suhu terhadap hasil proses pirolisis disajikan dalam Tabel 5.

Tabel 5. Efek suhu terhadap hasil pirolisis

Suhu (°C)	Cairan (%)	Arang (%)	Gas yang Tidak Terkondensasi (%)
400	48,3	34,2	12,1
500	54,4	27,0	13,4
550	56,8	23,2	14,0
600	56,3	22,0	15,6
700	54,2	20,2	21,3

Sumber: Zhang *et al.*, (2009)

2.6 Tandan Kosong Kelapa Sawit

Tandan kosong kelapa sawit adalah salah satu produk sampingan (limbah padat) yang berasal dari pengolahan kelapa sawit. Limbah kelapa sawit adalah sisa-sisa hasil tanaman kelapa sawit yang tidak termasuk dalam produk utama atau merupakan hasil ikutan dari proses pengolahan kelapa sawit (Fauzi, 2004).

Tandan kosong adalah rangka antar buah pada tanaman sawit. Sebuah pabrik kelapa sawit dengan kapasitas 100 ribu ton tandan buah segar per tahun akan menghasilkan sekitar 6 ribu ton cangkang, 12 ribu ton serabut dan 23 ribu ton tandan buah kosong (Pardamean, 2008).

Umumnya limbah padat industri kelapa sawit mengandung bahan organik yang tinggi sehingga berdampak pada pencemaran lingkungan. Kandungan dalam limbah padat kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Kandungan organik dalam limbah padat kelapa sawit

Komponen	Kadar (%)
Selulosa	38,52
Hemiselulosa	33,25
Lignin	20,36
Zat ekstraktif	3,68
Abu	3,92

Sumber: Khor *et al.*, (2009)

Penumpukan dan pembakaran bukan merupakan metode yang tepat dan efektif untuk menangani permasalahan limbah padat kelapa sawit. Salah satu teknologi alternatif yang dapat menangani permasalahan limbah padat kelapa sawit ialah dengan teknik pirolisis. Limbah padat kelapa sawit dapat diolah secara tepat menghasilkan produk asap cair dengan teknik pirolisis. Asap cair yang dihasilkan dari pirolisis tandan kosong kelapa sawit mengandung berbagai komponen aktif kimia yang dapat dilihat dalam Tabel 7.

Tabel 7. Kandungan kimia asap cair hasil pirolisis tandan kosong kelapa sawit

No.	Waktu Retensi (menit)	Dugaan Senyawa	Konsentrasi (%)
1.	1,275	Asam-3-hidroksil-butanoat	1,57
2.	1,675	Asam asetat	16,00
3.	1,817	Metil propanoat	4,45
4.	2,025	Asam propanoat	6,62
5.	2,150	Piridin	1,62
6.	3,500	Furfural alkohol	8,61
7.	3,725	Gamma butirolakton	3,22
8.	5,250	Fenol	3,56
9.	12,108	Dodekana	0,75
10.	17,575	4-metil fenol	20,80
11.	18,558	Asam heksadekanat	21,07
12.	20,417	Asam-9,12-oktadecadienoat	8,84
13.	24,275	Asam-1,2-benzenedikaboksilat	2,90

Sumber: Haji (2013)