

Fraksinasi dan karakterisasi asap cair dari kayu ulin (*Eusideroxylon zwageri* Teijsm. & Binn.) sebagai pelarut kitosan

*Fractionation and characterization of liquid smoke from ulin wood (*Eusideroxylon zwageri* Teijsm. & Binn.) as chitosan solvent*

Ahmad Budi Junaidi^{a,b,*}, Hayattun Apriyani^b, Abdullah^b, Uripto Trisno Santoso^b

^aLaboratorium Biomaterial PS Kimia FMIPA ULM

^bProgram Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat
Jl. A Yani Km 36. Banjarbaru Indonesia

*E-mail: abjunaidi@ulm.ac.id

Diterima 25 Pebruari 2019, Direvisi 05 April 2019, Disetujui 19 Juni 2019

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari kelarutan kitosan dalam asap cair sebagai kajian awal aplikasi kombinasi kitosan-asap cair sebagai bioimmunizer dan pemacu pertumbuhan pada tanaman. Penelitian fraksinasi dan karakterisasi asap cair dari kayu ulin (*Eusideroxylon zwageri* Teijsm. & Binn.) serta uji kemampuannya sebagai pelarut kitosan telah dilakukan. Distilasi fraksinasi dilakukan menggunakan satu set alat distilasi dengan masing-masing fraksi, fraksi 1 ($\leq 100^{\circ}\text{C}$), fraksi 2 ($101-120^{\circ}\text{C}$), dan fraksi 3 ($121-140^{\circ}\text{C}$). Asap cair yang dihasilkan kemudian diukur derajat keasaman (pH), analisis total asam, berat jenis, pengujian kelarutan kitosan dalam asap cair dilakukan dengan variasi konsentrasi masing-masing fraksi (1-15% v/v), dan analisis kadar fenol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rendemen asap cair hasil distilasi fraksinasi masing-masing fraksi berturut-turut adalah 54,91; 29,39; dan 8,8 (%). Hasil karakterisasi asap cair masing-masing fraksi diperoleh nilai pH fraksi 1, fraksi 2, dan fraksi 3 berturut-turut adalah sebesar 2,33; 2,14; dan 2,08, total asam secara berturut-turut adalah 2,97; 4,59; dan 8,88 (% g/mL), berat jenis berturut-turut adalah 1,005; 1,006; dan 1,009, dan kadar fenol berturut-turut adalah 2,06; 3,67; dan 2,30 (g/L). Kelarutan kitosan di dalam asap cair semakin meningkat seiring dengan besarnya konsentrasi masing-masing fraksi asap cair dan konsentrasi asap cair 5% (v/v) sudah mampu melarutkan kitosan lebih dari 50 g/L.

Kata Kunci : kayu ulin, asap cair, distilasi fraksinasi, karakteristik, kelarutan kitosan.

ABSTRACT

*The purpose of this research was to study the solubility of chitosan in liquid smoke as a preliminary study of the application of a combination of liquid chitosan as a bioimmunizer and growth booster in plants. Fractionation and characterization of liquid smoke from ulin wood (*Eusideroxylon zwageri* Teijsm. & Binn.) and its ability test as chitosan solvent have been performed. Fractional distillation done using a set of tools distillation each fraction, fraction 1 ($\leq 100^{\circ}\text{C}$), the fraction 2 ($101-120^{\circ}\text{C}$), and fraction 3 ($121-140^{\circ}\text{C}$). The resulting liquid smoke was then measured degree of acidity, the total acid analysis, the specific gravity, chitosan solubility test in liquid smoke. The result of the research showed that the liquid smoke recovery value of fractionation distillation of each fraction was 54.91; 29.39; and 8.8 (%). The result of liquid smoke characterization of each fraction obtained pH value fraction 1, fraction 2, and fraction 3 are respectively 2.33; 2.14; and 2.08, the total acid was 2.97; 4.59; and 8.88 (% g/mL), the specific gravity was 1.005; 1.006; and 1.009, and the phenol content was respectively 2.06; 3.67; and 2.30 (g/L). The solubility of chitosan in liquid smoke increasing with the concentration of each liquid*

smoke fraction and 5% (v/v) of liquid smoke concentration was able to dissolve chitosan more than 50 g/L.

Keywords : ulin wood, liquid smoke, fractionation distillation, characteristic, chitosan solvent.

I. PENDAHULUAN

Asap cair dan kitosan merupakan bahan alami yang banyak digunakan secara luas pada berbagai bidang industri seperti industri pangan, industri farmasi, dan industri pertanian. Asap cair dapat diperoleh dari pencairan/kondensasi asap hasil pirolisis berbagai biomassa seperti kayu, tempurung kelapa, cangkang sawit, sekam padi, ampas atau serbuk gergaji kayu, dan batang ubi kayu (Darmadji, 2002). Kitosan dapat diperoleh dari hasil deasetilasi kitin yang banyak terkandung dalam cangkang kepiting dan kulit udang (Junaidi, Kartini, & Rusdiarso, 2010).

Salah satu yang jadi masalah dalam pemanfaatan kitosan adalah kelarutannya yang terbatas. Kitosan umumnya tidak larut dalam air diatas pH 6 karena struktur kristalin yang kaku dan memerlukan asam sebagai donor proton. Kitosan tidak larut dalam basa kuat dan H_2SO_4 , sedikit larut dalam asam kuat seperti HCl, HNO_3 , dan H_3PO_4 0,5%, akan tetapi kitosan mudah larut dalam asam-asam lemah encer (Zargar, Asghari, & Dashti, 2015). Asap cair berpotensi menjadi pelarut bagi kitosan karena asap cair mengandung asam karboksilat yang merupakan golongan asam lemah, sehingga kombinasi kitosan dan asap cair dapat dilakukan tanpa menambahkan pelarut bagi kitosan. Penelitian ini bertujuan untuk memberikan data ilmiah tentang tingkat kelarutan kitosan dalam asap cair.

Kombinasi asap cair dan kitosan ini berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai agen pemacu pertumbuhan sekaligus proteksi tanaman. Beberapa hasil penelitian telah menunjukkan bahwa kitosan dan asap cair secara terpisah mampu memberi proteksi pada tanaman dari serangan mikroba patogen (El Hadrami, Adam, El Hadrami, & Daayf, 2010; Badawy & Rabea, 2011; Malerba & Cerana, 2016), meningkatkan

pertumbuhan tanaman, *improver* produksi metabolit sekunder dan aktivator mekanisme pertahanan (Nguyen & Tran, 2013; Malerba & Cerana, 2016; Faisal, 2018). Kombinasi kitosan dan asap cair juga berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai flavor sekaligus pengawet bahan pangan. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa asap cair dapat memberikan cita rasa khas pada makanan olahan (Desniorita & Maryam, 2015; Berhimpon, Montolalu, Dien, Mentang, & Meko, 2018). Penelitian lainnya juga menunjukkan bahwa kitosan dan asap cair baik secara terpisah maupun digunakan secara bersama mampu menjadi pengawet bahan pangan (Anggraini & Yuniningsih, 2013; Saloko, Darmadji, Setiaji, & Pranoto, 2014; Purba, Suseno, Izaki, & Muttaqin, 2014; Killay, Nurpudji, Suryani, & Meta, 2015; Lasindrang, 2017).

Asap cair yang dikaji dalam penelitian ini merupakan hasil kondensasi asap produksi arang kayu ulin yang ada di Desa Ranggung Kecamatan Takisung Kabupaten Tanah Laut. Desa ini merupakan sentra produksi arang kayu terbesar di Kalimantan Selatan untuk memenuhi kebutuhan seluruh wilayah Kalimantan Selatan, bahkan sebagian besar untuk kebutuhan ekspor ke Timur Tengah, Korea, Jepang dan Eropa. Produksi arang kayu daerah ini mencapai 1.500 ton per-bulan. Salah satu bahan dasar yang digunakan dalam produksi arang di Desa Ranggung adalah kayu ulin. Kayu ulin (*Eusideroxylon zwageri* Teijsm. & Binn.) termasuk dalam jenis kayu keras, memiliki kepadatan dan struktur kerapatannya yang tinggi dengan berat jenis 1,04 (Abidin, Jauhari, & Afriza, 2018).

Proses pirolisis asap cair di Desa Ranggung tanpa dilakukan proses pemisahan senyawa tar di dalam pipa kondensor, sehingga asap cair yang dihasilkan masih berwarna hitam. Upaya untuk memisahkan senyawa tar di dalam

asap cair tersebut dapat dilakukan dengan cara redistilasi, yaitu proses pemisahan kembali suatu larutan berdasarkan titik didihnya (Junaidi, Santoso, & Abdullah, 2019). Fraksinasi suhu asap cair pada saat redistilasi akan menghasilkan fraksi asap cair yang kemungkinan besar memiliki komposisi, karakter dan kemampuan melarutkan kitosan yang berbeda. Senyawa utama yang terkandung dalam asap pada umumnya ada tiga kelompok, yaitu; senyawa asam organik, senyawa karbonil dan senyawa fenolik. Kelompok senyawa karbonil pada umumnya memiliki titik didih yang rendah (di bawah 100°C), kelompok senyawa asam yang biasanya didominasi asam asetat memiliki titik didih pada kisaran 115-120°C dan kelompok senyawa fenolik biasanya memiliki titik didih yang relatif lebih tinggi (Darmadji, 2002).

II. BAHAN DAN METODE

Penelitian tingkat kelarutan kitosan dalam masing-masing fraksi asap cair dan karakterisasi asap cair dilaksanakan di Laboratorium Dasar Fakultas MIPA Universitas Lambung Mangkurat Banjarbaru.

2.1. Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini diantaranya adalah piknometer, pH-meter, Erlenmeyer, termometer, buret, oven, desikator, *vortex shaker*, sentrifuse, satu set alat destilasi kaca dengan kapasitas 1 liter dan *spektrofotometer* UV-Vis LGS 53 BEL. Photonics.

2.2. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah asap cair yang diperoleh dari salah satu tempat produksi arang kayu di Desa Ranggung Kec. Takisung Kab. Tanah Laut, Kalimantan Selatan. Asap yang keluar dari cerobong tungku arang saat proses pirolisis kayu menjadi arang dikondensasi dengan rangkaian pipa besi sehingga diperoleh asap cair grade 3 (Junaidi *et al.*, 2019), kitosan (berat molekul Medium; 200-800 cP; Derajat deasetilasi 80-85%; Sigma-

Aldrich), etanol p.a (99,99%), Na₂CO₃ glasial, pelet NaOH 100% (*Merck*), reagen Folin-Ciocalteu 10%, asam galat p.a (*Merck*), indikator fenolftalein (*Merck*) dan akuades.

2.3. Prosedur Kerja Penelitian

2.3.1. Distilasi fraksinasi asap cair

Pemurnian asap cair dilakukan dengan cara distilasi secara fraksinasi. Suhu distilasi yang digunakan pada proses fraksinasi asap cair yaitu suhu <100°C, 101-120°C, dan 121-140°C. Sebanyak 1 L asap cair dimasukkan ke dalam labu distilasi, kemudian dipanaskan menggunakan pemanas listrik. Uap yang terbentuk dari hasil distilasi fraksinasi tersebut kemudian masuk ke dalam pipa pendingin (kondensor) dan destilat ditampung dalam sebuah labu. Volume destilat dari masing-masing fraksi yang diperoleh diukur menggunakan gelas ukur.

2.3.2. Analisis hasil distilasi fraksinasi asap cair

a. Rendemen masing-masing fraksi

Rendemen masing-masing fraksi diukur berdasarkan volume kondensat yang dihasilkan (mL) dari setiap volume asap cair, rendemennya dapat dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Volume kondensat (mL)}}{\text{Volume asap cair (mL)}} \times 100\% \quad (1)$$

b. pH masing-masing fraksi

Derajat keasaman (pH) sampel masing-masing fraksi asap cair diukur menggunakan pH meter. Sampel setiap fraksi asap cair sebanyak 25 mL diukur, dengan terlebih dahulu dilakukan kalibrasi *buffer* pada pH 4,0 dan 7,0.

c. Kandungan total asam masing-masing fraksi (AOAC, 2005)

Kandungan total asam dari asap cair dianalisis menggunakan titrasi asam basa. Masing-masing fraksi asap cair diambil sebanyak 10 mL kemudian diencerkan dengan akuades sampai 100 mL kemudian diambil lagi sebanyak 10 mL dan ditambahkan dengan indikator fenolftalein sebanyak 2-3 tetes dan dititrasi dengan

larutan NaOH 0,1 M sampai titik akhir titrasi, yaitu berubahnya warna sampel menjadi merah keunguan dan stabil. Kandungan total asam dinyatakan sebagai persen asam asetat, menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Total Asam} = \frac{V \times M \times \text{BM}}{V_c \times 1000} \times 10 \times 100\% \quad (2)$$

Keterangan:

- V = Volume titrasi NaOH (mL)
- M = Molaritas NaOH
- BM = Berat Molekul Asam Asetat (60,05 gram/mol)
- V_c = Volume contoh (mL)

d. Berat jenis masing-masing fraksi

Berat jenis masing-masing fraksi asap cair dianalisis dengan menggunakan alat piknometer. Piknometer dibersihkan terlebih dahulu menggunakan alkohol 96%, kemudian dikeringkan dan ditimbang. Berat piknometer kosong dicatat sebagai W₀. Asap cair masing-masing fraksi dimasukkan ke dalam piknometer sampai tanda batas, dan dicatat berat piknometer yang telah berisi sampel sebagai W₂. Piknometer dibersihkan dengan alkohol 96% kemudian diisi kembali dengan akuades hingga tanda batas, kemudian didiamkan beberapa saat, ditimbang dan dicatat beratnya sebagai W₁ menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Berat Jenis} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \quad (3)$$

Keterangan:

- W₀ = Berat piknometer kosong
- W₁ = Berat air + piknometer
- W₂ = Berat sampel + piknometer

e. Kadar fenol menggunakan reagen Follin-Ciocalteu (Waterhouse, 2002) Pembuatan larutan induk dan variasi kadar asam galat

Variasi kadar asam galat dibuat dengan menggunakan 10 mg asam galat yang dilarutkan kedalam 10 mL etanol p.a sehingga didapatkan larutan baku induk 1000 ppm. Kemudian diambil masing-masing sebanyak 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; dan 0,5 mL dari larutan tersebut, lalu dimasukkan

pada masing-masing labu ukur 10 mL dan ditambahkan dengan etanol p.a sampai tanda batas. Di peroleh larutan variasi kadar asam galat dengan konsentrasi 10; 20; 30; 40; dan 50 ppm.

f. Penentuan panjang gelombang asam galat

Larutan standar asam galat 30 ppm diambil sebanyak 0,5 mL, ditambahkan dengan 0,75 mL reagen Follin-Ciocalteu 10%. Selanjutnya ditambahkan dengan 2 mL Na₂CO₃2% dan kemudian dikocok dalam *vortex shaker*. Serapan larutan standar asam galat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

g. Pembuatan kurva baku standar asam galat

Larutan standar asam galat masing-masing konsentrasi (0; 10; 20; 30; 40; dan 50 ppm) diambil sebanyak 0,5 mL, dimasukkan kedalam tabung reaksi dan ditambahkan dengan 0,75 mL reagen Follin-Ciocalteu 10% didiamkan selama 5 menit, ditambahkan dengan 2 mL Na₂CO₃ 2% dan dikocok dalam *vortex shaker* kemudian didiamkan selama 18 menit. Pembacaan absorbansi variasi kadar asam galat dengan menggunakan *spektrofotometer* UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

h. Penentuan kadar fenol masing-masing fraksi

Sebanyak 0,1 mL asap cair hasil distilasi fraksinasi diambil dari masing-masing fraksi dan dimasukkan ke dalam masing-masing labu ukur 10 mL, diencerkan dengan etanol p.a sampai tanda batas dan diambil 0,5 mL dari larutan tersebut. Kemudian masing-masing fraksi ditambahkan dengan 0,75 mL reagen Follin-Ciocalteu 10% didiamkan selama 5 menit ditambahkan 2 mL Na₂CO₃2% dan dikocok kemudian didiamkan selama 15 menit. Pembacaan absorbansi kadar fenol dengan menggunakan *spektrofotometer* UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

2.3.3. Penyiapan asap cair pada masing-masing fraksi suhu dengan variasi konsentrasi 1%; 2%; 5%; 7,5%; 10%; 12,5%; dan 15%.

Sampel asap cair hasil distilasi fraksinasi diambil sebanyak 1; 2; 5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 (mL) pada masing-masing fraksi dengan konsentrasi bervariasi 1; 2; 5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 (% v/v) dan dimasukkan ke dalam gelas piala 100 mL. Sebanyak 25 mL asap cair masing-masing fraksi dengan konsentrasi bervariasi diambil kemudian dimasukkan ke dalam gelas piala 50 mL diukur pH nya dengan terlebih dahulu dilakukan kalibrasi bufer pada pH 4,0 dan 7,0.

2.3.4. Uji kelarutan kitosan dalam masing-masing fraksi asap cair

Sebanyak 0,5 gram kitosan pada masing-masing fraksi dilarutkan dalam 10 mL asap cair hasil distilasi fraksinasi variasi konsentrasi 1; 2; 5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 (% v/v) dalam gelas piala 50 mL. Kemudian masing-masing campuran dipanaskan dalam *water bath* pada temperatur 60°C selama 30 menit. Selanjutnya campuran disentrifugasi pada kecepatan 1500 rpm selama 20 menit, kemudian masing-masing campuran difiltrasi dan dikeringkan dalam *oven* pada suhu 100°C selama 24 jam sampai beratnya konstan. Persentase kelarutan kitosan ditunjukkan dengan kitosan yang tersisa dibandingkan dengan kitosan sampel berdasarkan persamaan sebagai berikut :

$$W_{\text{padatan kitosan terlarut}} = W_{\text{kitosan sampel}} - W_{\text{padatan kitosan tak larut}} \quad (4)$$

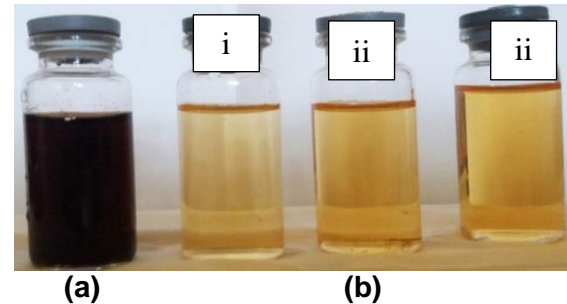
$$\% \text{ kitosan terlarut (b/b)} = \frac{\text{berat padatan kitosan terlarut}}{\text{berat kitosan sampel}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{Kelarutan (g/L)} = \frac{\text{jumlah kitosan larut (g)}}{\text{volume pelarut (L)}} \quad (6)$$

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Rendemen Distilasi Fraksinasi Asap Cair Kayu Ulin

Secara visual, asap cair sebelum dan setelah distilasi fraksinasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Asap Cair (a) Sebelum Distilasi dan (b) Setelah Distilasi Fraksinasi (i) Fraksi $\leq 100^\circ\text{C}$; (ii) Fraksi $101-120^\circ\text{C}$; (iii) Fraksi $121-140^\circ\text{C}$

Gambar 1 menunjukkan bahwa terjadi perubahan warna dari gambar (a) dan gambar (b). Asap cair sebelum dilakukan distilasi fraksinasi memiliki warna coklat kehitaman yang pekat dan memiliki aroma asap yang menyengat. Sedangkan, asap cair setelah dilakukan distilasi fraksinasi memiliki warna kuning bening pada setiap fraksi. Perubahan warna asap cair dari coklat kehitaman menjadi kuning bening mengindikasikan bahwa komponen senyawa fenolik seperti furfural, asam organik seperti asam asetat, dan karbonil seperti glioksaldehid dalam asap cair telah terpisah dengan senyawa-senyawa fraksi berat seperti poliaromatik hidrokarbon (PAH) dan tar (Lombok, Setiaji, Trisunaryanti, & Wijaya, 2014; Santoso, 2016).

Rendemen asap cair masing-masing fraksi dari beberapa bahan baku dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 tersebut, asap cair dari kayu ulin menunjukkan bahwa fraksi 1 ($\leq 100^\circ\text{C}$) memiliki nilai rendemen yang paling tinggi.

Tabel 1. Data Rendemen Masing-Masing Fraksi Asap Cair dari Beberapa Bahan Baku

Bahan baku	Suhu pirolisis(°C)	Parameter	
		Suhu fraksinasi (°C)	Rendemen (%)
Kayu ulin *	-	≤100	54,91
		101-120	29,39
		121-140	8,80
Tempurung kelapa (Darmadji,2002)	400	s/d 100	15,72
		100-125	42,11
		125-150	27,22
Tempurung kelapa hibrida (Kadir <i>et al.</i> ,2010)	400	<100	1,60
		100-110	85,70
		>110	3,05

Ket: * Data primer yang diolah

Hal ini kemungkinan disebabkan pada suhu ≤100°C hampir semua kandungan karbonil yang ada pada asap cair tersebut menguap dan banyak kandungan air yang juga ikut menguap menjadi hasil redistilasi (distilat) karena air yang ada dipermukaan larutan dan air yang berinteraksi dengan senyawa yang lebih rendah titik didihnya akan menguap di bawah titik didihnya (≤100°C), sehingga memperbesar rendemen yang diperoleh (Tabel 2).

Tabel 2. Titik Didih Senyawa yang Terkandung dalam Asap Cair (Himawati, 2010)

Senyawa	Titik didih (°C)
Fenolik	
Fenol	181
4-metilguaikol	211
Furfural	162
Karbonil	
Metilglioksal	72
Glioksaldehid	97
Diasetil	88
Asam	
Asam asetat	118
Asam propionate	141
Asam Butanoat	122

Hal ini ditunjukkan bahwa pada titik didih ≤100°C senyawa yang terkandung dalam asap cair adalah karbonil seperti metal glioksal, diasetil dan glioksaldehid. Berbeda halnya dengan nilai rendemen fraksi ≤100°C yang diperoleh pada bahan baku tempurung kelapa menunjukkan nilai

rendemen yang rendah. Hal ini diduga disebabkan oleh suhu pirolisis dan bahan baku yang berbeda. Senyawa-senyawa karbonil terbentuk dari hasil pirolisis hemiselulosa yang biasanya terjadi pada suhu 200–250°C (Darmadji, 2002).

Rendemen hasil redistilasi pada fraksi suhu (101-120°C) juga memiliki nilai yang cukup tinggi dibandingkan pada fraksi suhu (121-140°C). Hal ini kemungkinan disebabkan pada suhu 101-120°C sebagian besar sisa kandungan air setelah distilasi pada suhu ≤100°C menguap dan banyak senyawa-senyawa lain seperti asam asetat yang juga ikut menguap berdasarkan titik didihnya pada kisaran suhu tersebut. Asam asetat merupakan komponen asam yang dominan dalam asap cair. Asam asetat terbentuk dari hasil pirolisis selulosa yang biasanya terjadi pada suhu 280–320°C (Darmadji, 2002). Walaupun demikian, berdasarkan hasil penelitian Kadir, Darmadji, & Hidayat, (2010) menyatakan bahwa di dalam asap cair mengandung air hingga 92%.

Asap cair fraksi suhu 121-140°C didapatkan nilai rendemen yang sangat rendah, Hal ini mengindikasikan bahwa suhu pirolisis pembentukan asap cair relatif rendah, sehingga hanya sedikit terbentuk senyawa yang memiliki titik didih tinggi (Budaraga, Marlida, Bulanin, & Arnim, 2017). Pada suhu fraksi di atas 120°C, komponen yang teruapkan hanya sedikit kemungkinan mengandung air. Kandungan air dalam fraksi di atas 120°C dimungkinkan pada air yang berinteraksi cukup kuat dengan senyawa yang memiliki titik didih tinggi. Selain itu, rendahnya

rendemen hasil redistilasi fraksi 121-140°C ini, hanya sedikit senyawa seperti asam butanoat dan asam propionat yang mungkin terbentuk pada proses pirolisis karena asam yang dominan terbentuk adalah asam asetat (Rusdi, 2017) yang titik didihnya di bawah 120°C.

3.2. Karakteristik Fraksi Asap Cair Kayu Ulin

Karakteristik setiap fraksi asap cair yang dianalisis pada penelitian ini meliputi derajat keasaman atau nilai pH, berat jenis, total asam, dan kadar fenol. Hasil analisis karakteristik asap cair hasil distilasi fraksinasi masing-masing fraksi dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

3.2.1. Penentuan nilai pH dan total asam asap cair masing-masing fraksi

Nilai pH dan total asam asap cair hasil distilasi fraksinasi menunjukkan tingkat proses penguraian komponen senyawa kimia yang terdapat di dalam bahan baku pada saat pirolisis hingga menghasilkan kelompok senyawa asam organik. Senyawa asam organik yang dominan terdapat di dalam asap cair adalah kelompok asam karboksilat terutama asam asetat (Rusdi, 2017). Nilai pH dan total asam asap cair hasil distilasi fraksinasi dari kayu ulin dan tempurung kelapa dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Nilai pH dan Total Asam Asap Cair Kayu Ulin dan Tempurung Kelapa

Bahan baku	Parameter		
	Suhu fraksinasi (°C)	pH	Total Asam (% g/mL)
Kayu ulin *	≤100	2,33	2,97
	101-120	2,14	4,59
	121-140	2,08	8,88
Tempurung kelapa (Rusdi, 2017)	91-110	1,28	1,26
	111-130	1,19	2,12
	131-150	0,94	2,87

Ket: * Data primer yang diolah

Tabel 4. Nilai Berat Jenis Masing-Masing Fraksi Asap Cair dari Kayu Ulin dan Tempurung Kelapa

Bahan baku	Parameter	
	Suhu fraksinasi (°C)	Berat jenis
Kayu ulin *	≤100	1,005
	101-120	1,006
	121-140	1,009
Tempurung kelapa (Noor, Luditama, & Pari, 2014)	s/d 100	1,090
	100-125	1,100
	125-150	1,127
Tempurung kelapa (Rusdi, 2017)	91-110	1,011
	111-130	1,018
	131-150	1,022

Ket: * Data primer yang diolah

Berdasarkan Tabel 3, nilai derajat keasaman asap cair pada penelitian ini menunjukkan hasil yang lebih rendah atau nilai pH-nya lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil penelitian Rusdi (2017), namun total asam asap cair yang diperoleh lebih tinggi. Hal ini kemungkinan disebabkan karena asap cair kayu ulin dalam penelitian ini banyak mengandung senyawa asam yang memiliki nilai K_a (tetapan kesetimbangan asam) yang lebih kecil dibandingkan dengan nilai K_a senyawa asam yang dominan di dalam asap cair tempurung kelapa. Kemungkinan yang paling besar hal ini disebabkan karena kandungan senyawa fenolik dalam asap cair. Selain senyawa-senyawa asam karboksilat (nilai K_a asam asetat = $1,8 \times 10^{-5}$), senyawa fenolik juga tergolong asam. Akan tetapi tingkat keasamannya jauh lebih lemah dibandingkan asam karboksilat (nilai K_a fenol = $1,3 \times 10^{-10}$) (Flowers, Theopold, & Langley, 2015). Ketika ditentukan total asam asap cair, kontribusi senyawa-senyawa fenolik

terhadap total asam berbanding lurus dengan kandungan senyawa fenolik dalam asap cair tersebut. Namun keberadaan senyawa fenolik tidak berkontribusi terhadap nilai pH asap cair.

3.2.2. Berat jenis masing-masing fraksi asap cair

Nilai berat jenis masing-masing fraksi asap cair kayu ulin dan tempurung kelapa dapat dilihat pada Tabel 4. Berdasarkan Tabel 4, nilai berat jenis setiap fraksi asap cair dalam penelitian ini menunjukkan hasil yang sedikit lebih rendah jika dibandingkan dengan hasil penelitian Noor, *et al.* (2014) dan (Rusdi, 2017). Hal ini kemungkinan disebabkan karena kandungan senyawa asap cair yang diperoleh dari pirolisis kayu ulin dalam penelitian ini banyak mengandung senyawa yang lebih ringan seperti senyawa karbonil. Aplikasi fraksi asap cair dengan berat jenis ringan ini lebih sesuai untuk flavour (Hadanu & Apituley, 2016; Risfaheri, Hoerudin, & Syakir, 2018).

Tabel 5. Kadar Fenolik Masing-Masing Fraksi Asap Cair dari Kayu Ulin dan Tempurung Kelapa

Bahan baku	Parameter		
	Suhu fraksinasi (°C)	Kadar Fenolik (g/L)	Suhu pirolisis (°C)
Kayu ulin *	≤100	2,06	-
	101-120	3,67	
	121-140	2,30	
Tempurung kelapa (Darmadji, 2002)	s/d 100	1,64	400
	100-125	1,30	
	125-150	1,75	

Ket: * Data primer yang diolah

Tabel 6. Data pH Hasil Pengenceran Asap Cair

Konsentrasi asap cair (%)	pH hasil pengenceran asap cair		
	Fraksi 1 (≤100°C)	Fraksi 2 (101-120°C)	Fraksi 3 (121-140°C)
	pH	pH	pH
1	3,64	3,48	3,29
2	3,63	3,34	3,25
5	3,47	3,23	3,22
7,5	3,41	3,17	3,07
10	3,36	3,12	3,01
12,5	3,29	3,07	2,97
15	3,21	2,99	2,91

Tabel 7. Hasil Uji ANOVA

Sumber Variasi	Jumlah Kuadrat	Derajat Kebebasan	F_{hitung}	F_{tabel}
Konsentrasi asap cair	0,4490	6	73,8340	2,9961
Jenis fraksi asap cair	0,3952	2	194,9554	3,8853
Error dalam grup	0,0122	12		

Tabel 8. Data Tingkat Kelarutan Kitosan Masing-Masing Fraksi pada Suhu 60°C

Konsentrasi asap cair (%)	Tingkat kelarutan kitosan masing-masing fraksi suhu					
	Fraksi 1 ($\leq 100^\circ\text{C}$)		Fraksi 2 (101-120°C)		Fraksi 3 (121-140°C)	
	Kelarutan (g/L)	pH larutan	Kelarutan (g/L)	pH larutan	Kelarutan (g/L)	pH larutan
1	2,24	5,36	2,64	4,95	4,24	4,68
2	3,05	5,13	4,45	4,86	7,39	4,58
5	>50	-	>50	-	>50	-
7,5	>50	-	>50	-	>50	-
10	>50	-	>50	-	>50	-
12,5	>50	-	>50	-	>50	-
15	>50	-	>50	-	>50	-

3.2.3. Kadar fenol

Berdasarkan Tabel 5 bahwa kadar fenol masing-masing fraksi asap cair kayu ulin yang diperoleh dalam penelitian ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil penelitian Darmadji (2002). Hal ini kemungkinan disebabkan pengaruh suhu pirolisis yang digunakan untuk menghasilkan asap cair tersebut. Asap cair kayu ulin yang digunakan dalam penelitian ini merupakan hasil kondensasi asap yang dihasilkan pada proses pirolisis pembuatan arang kayu dengan metode tungku model Desa Ranggung (Junaidi *et al.*, 2019). Menurut Sari *et al.*, (2009) bahwa penguraian lignin menjadi fenolik terjadi pada suhu pirolisis yang tinggi yaitu berkisar antara 400-450°C. Dengan demikian suhu pirolisis yang terjadi pada pembuatan arang kayu ulin desa Ranggung kemungkinan besar lebih tinggi dari suhu pirolisis tempurung kelapa yang dilakukan Darmadji (2002). Selain suhu pirolisis, senyawa fenolik yang terbentuk dalam asap cair juga dipengaruhi jenis bahan baku yang dipirolisis (Ismail, Runtuwene, & Fatimah, 2012; K. Budaraga, Arnim, Marlida, & Bulanin, 2016). Kadar lignin dalam tempurung kelapa sekitar 27% (Bledzki, Mamuna, & Volk, 2010), sedangkan dalam kayu ulin

sekitar 29% (Wartawijaya, Kartasujana, Kadir, & Prawira, 2005).

3.2.4. Uji kelarutan kitosan dalam masing-masing fraksi asap cair

Data nilai pH asap cair masing-masing fraksi dengan konsentrasi yang bervariasi dapat dilihat pada Tabel 6. Tabel 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi masing-masing fraksi asap cair maka nilai pH cenderung semakin turun. Begitu juga jika dibandingkan antar fraksi, semakin tinggi fraksi suhu, pH asap cair semakin turun. Hasil analisis statistik dengan uji ANOVA 2-faktor (faktor konsentrasi dan faktor jenis fraksi asap cair) dengan tingkat konfidensi 95% seperti terlihat dalam Tabel 7, menunjukkan bahwa variasi konsentrasi dan fraksi suhu asap cair dapat mempengaruhi pH secara signifikan. Namun demikian, perubahan konsentrasi yang relatif besar (1% menjadi 15%) hanya menurunkan nilai pH dari 3,64 menjadi 3,21 (untuk fraksi $\leq 100^\circ\text{C}$); dari 3,48 menjadi 2,99 (untuk fraksi 101-120°C); dari 3,29 menjadi 2,91 (untuk fraksi 121-140°C). Hal ini disebabkan oleh kandungan asam yang terdapat dalam asap cair tersebut adalah asam lemah terutama asam asetat. Asam lemah hanya sedikit melepaskan konsentrasi H^+ pada

saat kesetimbangan karena asam lemah memiliki nilai K_a yang kecil, sehingga pH yang terukur tidak terlalu berubah walaupun konsentrasi asamnya berubah signifikan.

Berdasarkan Tabel. 8 terlihat bahwa pada konsentrasi (1-2%) tingkat kelarutan kitosan pada ketiga fraksi asap cair relatif berbeda, semakin tinggi fraksi suhu asap cair semakin tinggi kelarutannya. Hal ini sejalan dengan tingkat keasaman asap cair yang semakin tinggi dengan semakin tingginya suhu fraksi asap cair (seperti terlihat dalam Tabel 6). Data Tabel 6 dan Tabel 8 menggambarkan bahwa tingkat kelarutan kitosan berkaitan erat dengan tingkat keasaman asap cair. Semakin tinggi tingkat keasaman asap cair, semakin besar kemampuannya melarutkan kitosan. Kitosan mudah larut dalam asam lemah encer dengan pH di bawah 6, biasanya untuk melarutkan kitosan digunakan asam asetat 1% (Junaidi et al., 2010). Asap cair dapat melarutkan kitosan karena mengandung asam lemah yang didominasi asam asetat. Namun kelarutan kitosan dalam setiap fraksi asap cair pada konsentrasi 1 dan 2% (v/v) relative terbatas, walaupun nilai pH larutan kitosan-asap cair masih di bawah 6,0. Hal ini kemungkinan besar disebabkan jumlah asam asetat dalam asap cair yang diencerkan menjadi 1-2% terlalu sedikit untuk memprotonasi gugus amina kitosan agar dapat larut (Zargar et al., 2015). Sedangkan asap cair setiap fraksi pada konsentrasi 5-15% sudah mampu melarutkan kitosan lebih dari 50 g/L. Dengan demikian, asap cair dapat dijadikan sebagai pelarut bagi kitosan untuk kombinasi keduanya dalam aplikasi secara bersama.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang dapat ditarik yaitu (a) rendemen hasil distilasi fraksinasi asap cair dari kayu ulin hasil kondensasi asap produksi arang kayu desa Ranggung didominasi oleh fraksi suhu $\leq 100^\circ\text{C}$; (b) hasil karakterisasi masing-masing fraksi asap cair dari fraksi suhu $\leq 100^\circ\text{C}$ fraksi suhu $101-120^\circ\text{C}$ dan fraksi suhu $121-$

140°C diperoleh nilai derajat keasaman (pH) semakin rendah, total asam (%g/mL) semakin besar, berat jenis relative tidak berbeda sedangkan nilai kadar fenol (g/L) berturut-turut adalah 2,06; 3,67; dan 2,30; dan (c) kelarutan kitosan berbanding lurus dengan konsentrasi dan fraksi suhu asap cair. Semua fraksi asap cair pada konsentrasi 5% (v/v) sudah mampu melarutkan kitosan lebih dari 50 gram/L.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset-Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah PDUPT tahun 2018-2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Abidin, Z., Jauhari, A., & Afriza, M. H. (2018). Kajian potensi dan pengembangan perusahaan arang kayu di Desa Ranggung Luar Kecamatan Takisung Kabupaten Tanah Laut Provinsi Kalimantan Selatan. *Jurnal Hutan Tropis*, 6(2), 108–115.
<https://doi.org/10.20527/jht.v6i2.5398>
- Anggraini, S. P., & Yuniningsih, S. (2013). Liquid smoke purification process for benzo (A) pyrene levels lowering on food safety. *Journal of Agriculture and Food Technology*, 3(12), 1–4.
- AOAC. (2005). *Official Methods of Analysis of AOAC International* (18th ed.). Washington, DC: Association of official analytical chemists.
- Badawy, M., & Rabea, E. I. (2011). A biopolymer chitosan and its derivatives as promising antimicrobial agents against plant pathogens and their applications in crop protection. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2011, 1–29.
<https://doi.org/10.1155/2011/460381>
- Berhimpon, S., Montolalu, R. I., Dien, H. I., Mentang, F., & Meko, A. U. I. (2018). Concentration and application methods of liquid smoke for exotic smoked Skipjack (Katsuwonus

- pelamis L.). *International Food Research Journal*, 25(5), 1864–1869.
- Bledzki, A. K., Mamuna, A. A., & Volk, J. (2010). Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*. Vol. 70(2010), pp. 840–846. *Composites Science and Technology*, 70(5), 840–846. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.022>
- Budaraga, I. K., Marlida, Y., Bulanin, U., & Arnim. (2017). Chemical components analysis of Cinnamon liquid smoke with GC MS from various production of different purification method. *International Journal of Chemical Technology Research*, 10(1), 12–26.
- Budaraga, K., Arnim, : Marlida, Y., & Bulanin, U. (2016). Liquid smoke production quality from raw materials variation and different pyrolysis temperature. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 6(3), 306. <https://doi.org/10.18517/ijaseit.6.3.737>
- Darmadji, P. (2002). Optimasi pemurnian asap cair dengan metoda redistilasi. *Jurnal Teknologi Pangan dan Industri*, 13(3), 267–271.
- Desniorita, D., & Maryam, M. (2015). The effect of adding liquid smoke powder to shelf life of sauce. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 5(6), 457. <https://doi.org/10.18517/ijaseit.5.6.576>
- El Hadrami, L R., Adam, I., El Hadrami, & F. Daayf. (2010). Chitosan in plant protection. *Marine Drugs*, 8(4), 968–987. <https://doi.org/10.3390/md8040968>
- Faisal, M. (2018). A study on the effectiveness of liquid smoke produced from palm kernel shells in inhibiting black pod disease in cacao fruit in vitro. *International Journal of Geomate*, 14(43), 36–41. <https://doi.org/10.21660/2018.43.3531>
- Flowers, P., Theopold, K., & Langley, R. (2015). *Chemistry*. Houston, Texas: Rice University.
- Hadanu, R., & Apituley, D. A. N. (2016). Volatile compounds detected in coconut shell liquid smoke through pyrolysis at a fractioning temperature of 350-420 celcius. *Makara Journal of Science*, 20(3), 95–100. <https://doi.org/10.7454/mss.v20i3.6239>
- Himawati. (2010). Pengaruh penambahan asap cair tempurung kelapa destilasi dan redestilasi terhadap sifat kimia, mikrobiologi, dan sensoris ikan pindang layang (*decaapterus Spp*) Selama Penyimpanan. Fakultas Pertanian Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Ismail, J., Runtuwene, M. R. J., & Fatimah, F. (2012). Penentuan total fenolik dan uji aktivitas antioksidan pada biji dan kulit buah Pinang Yaki (*areca Vestiaria Giseke*). *Jurnal Ilmiah Sains*, 12(2), 84–88.
- Junaidi, A. B., Kartini, I., & Rusdiarso, B. (2010). Chitosan preparation with multistage deacetylation of chitin and investigation of its physicochemical properties. *Indonesian Journal of Chemistry*, 9(3), 369–372. <https://doi.org/10.22146/ijc.21500>
- Junaidi, A. B., Santoso, U. T., & Abdullah. (2019). Potential of liquid smoke in wood charcoal production of Ranggung Village Tanah Laut Model. *Konversi*, 8(1), 39–43.
- Kadir, S., Darmadji, P., & Hidayat, C. (2010). Fraksinasi dan identifikasi senyawa volatil pada asap cair tempurung kelapa hibrida. *Agritech*, 30(2), 57–67.
- Killay, A., Nurpudji, A. T., Suryani, A., & Meta, M. (2015). Chitosan as antimicrobial agent and fatty acid absorber in smoked skipjack tuna processed using coconut shell. *American Journal of Life Sciences*, 3 (2), 93–99. <https://doi.org/10.11648/j.ajls.20150302.16>
- Lasindrang, M. (2017). Potential of liquid smoke from palm kernel shell as biopreservative to Tuna (*Thunnus sp.*)

- fish protein. *Indonesian Food and Nutrition Progress*, 14(1), 59–67.
- Lombok, J. Z., Setiaji, B., Trisunaryanti, W., & Wijaya, K. (2014). effect of pyrolysis temperature and distillation on character of coconut shell liquid smoke. *Proceeding of International Conference On Research, Implementation And Education of Mathematics and Sciences 201*, C87–C96.
- Malerba, M., & Cerana, R. (2016). Chitosan effects on plant systems. *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 1–15.
<https://doi.org/10.3390/ijms17070996>
- Nguyen, V. T., & Tran, T. H. (2013). Application of chitosan solutions for rice production in Vietnam. *African Journal of Biotechnology*, 12(4), 382–384.
<https://doi.org/10.5897/AJB12.2884>
- Noor, E., Luditama, C., & Pari, G. (2014). Isolasi dan pemurnian asap cair berbahan dasar tempurung dan sabut kelapa secara pirolisis dan distilasi. *Prosiding Konferensi Nasional Kelapa VIII*, 93–102.
- Purba, R., Suseno, S. H., Izaki, A. F., & Muttaqin, S. (2014). Application of liquid smoke and chitosan as natural preservatives for tofu and meatballs. *International Journal of Applied Science and Technology*, 4(2), 212–217.
- Risfaheri, R., Hoerudin, H., & Syakir, M. (2018). Utilization of rice husk for production of multifunctional liquid smoke. *Journal of Advanced Agricultural Technologies*, 5 (3), 192–197.
<https://doi.org/10.18178/joaat.5.3.192-197>
- Rusdi. (2017). Karakteristik asap cair dari tempurung kelapa hasil pirolisis dengan proses distilasi sederhana. *Jurnal Pertanian Terpadu*, 4(2), 143–157.
- Saloko, P. Darmadji, B. Setiaji, & Y. Pranoto. (2014). Antioxidative and antimicrobial activities of liquid smoke nanocapsules using chitosan and maltodextrin and its application on tuna fish preservation. *Food Bioscience*, 7, 71–79.
- Santoso, R. (2016). Characterization of liquid smoke from coconut shell as a natural pesticide for Hexamitodera Semivelutinia Beetle on Clove Trees. *International Journal of Applied Chemistry*, 12(3), 389–397.
- Sari, T. I., Anita, Amalia, & Rahmawati. (2009). Proses pembuatan asap cair (Liquid Smoke) dari limbah industri. *Jurnal Teknik Kimia*, 16(2), 44–47.
- Wartawijaya, A., Kartasujana, I., Kadir, K., & Prawira, S. A. (2005). *Atlas kayu indonesia* (I). Bogor: Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan.
- Waterhouse, . (2002). Determination of total phenolics. in *current protocols in food analytical chemistry* (Wrolstad R.E., p. 11.1.1-11.1.4). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Zargar, V., Asghari, M., & Dashti, A. (2015). A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. *chemical and biomolecular engineering*, 2(3), 204–226.
<https://doi.org/cben.201400025>.