

## KANDUNGAN SELULOSA LIMBAH KAKAO DAN ANALISIS KANDUNGAN KIMIA ASAP CAIR KULIT KAKAO DENGAN METODE GC-MS

***Cellulose Compound of Cacao Waste and Chemical Composition of Cacao Vinegar with GC-MS Method***

**Mohammad Wijaya. M<sup>1,\*</sup>, Muhammad Wiharto<sup>2</sup>, dan Muhammad Anwar<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Makassar

<sup>2</sup>Jurusan Biologi, FMIPA, Universitas Negeri Makassar  
Jl. Dg Tata Raya, Kampus UNM Parangtambung 90224

Untuk korespondensi: e-mail : wijasumi@yahoo.co.id

Received: June 30, 2017

Accepted: December 30, 2017

Online Published: December 31, 2017

DOI: 10.20961/jkpk.v2i3.11974

### **ABSTRAK**

Potensi sumber alam khususnya kakao secara Indonesia sangat tergantung dari produksi kakao yang dihasilkan oleh petani dan ketersediaan lahan perkebunan. Namun hasil pengolahan kakao masih belum optimal untuk meningkatkan produksi kakao. Hal ini disebabkan adanya gangguan hama penyakit dan banyaknya petani kakao alih fungsi lahan untuk tanaman cepat tumbuh. Hasil pengolahan kakao menghasilkan limbah kakao dan dengan penggunaan teknologi pirolisis mampu mengatasi penumpukan limbah hasil perkebunan. Hasil pembakaran ini menghasilkan asap cair kakao (cacao vinegar) ke dalam destilat, arang. Penelitian ini menggunakan suhu pirolisis antara 100-500°C.. Penelitian ini akan menganalisis pada limbah kakao menghasilkan kandungan selulosa 17,27%, lignin 52,02% dan hemiselulosa 19,56%. Hasil analisis GC MS untuk cacao vinegar Kab Wajo, adalah asam asetat, n butane, metil ester, asam propanoat, asam butanoat, siklopenanon, 2 metil piridin, asetiloksi 2 propanon, butirolakton, tetrahydro 2 furan metanol, 2,3 dimetil 2 siklopenten 1 on dan Mequinol . Kadar air arang kulit buah kakao kab Wajo sebesar 3,42%. Hasil analisis kadar karbon terikat dimana arang aktif kulit 54,45%. Analisis EDS untuk kulit buah kakao Kab Wajo menghasilkan kandungan C : 61,12%, O : 36,65%, Si : 0,59%, P : 1,48% dan Al : 0,17%. Pemanfaatan limbah kulit buah kakao dengan teknologi pirolisis mampu mengurangi emisi karbon terhadap lingkungan. Sehingga pembangunan dapat berlanjut dan kelestarian hutan tetap sustainable.

**Kata kunci:** Kakao, kulit buah Kakao, selulosa, asap cair Kakao

### **ABSTRACT**

Potential of cacao resources at Indonesian is very dependent on the production of cacao produced by farmers and plantation availability. However, the cacao processing results are still not optimal to increase the cacao production. This is due to the disruption of pests and the number of cacao farmers over land functions for fast growing plants. Processing cacao produced cacao waste and with the use of pyrolysis technology is able to cope with the accumulation of plantation waste. This combustion results in liquid smoke of cacao (cacao vinegar) into distillate, charcoal. This study used pyrolysis temperature between 100-500 °C. The aim of this research is to analyze the cocoa waste and the results are cellulose content 17,27%, lignin 52,02% and hemicellulose 19,56%. The results of GC-MS analysis for cacao vinegar of District Wajo are acetic acid, n butane,

methyl ester, propanoic acid, butanoic acid, cycloopenanone, 2 methyl pyridine, acetyloxy 2 propanone, butyrolactone, tetrahydro 2 furan methanol, 2,3 dimethyl 2 cyclopentene 1 on and Mequinol. The water content of the charcoal of cacao shell from Wajo district is 3.42%. The analysis results of the bound carbon content of activated charcoal of cacao shell is 54.45%. The EDS analysis for cacao shell from Wajo district resulted in C: 61.12%, O: 36.65%, Si: 0.59%, P: 1.48% and Al: 0.17%. Utilization of cocoa shell waste using pyrolysis technology can reduce carbon emissions to the environment. So that the development of everything can continue and the sustainability of forest remain sustainable.

**Keywords:** Cacao, Cacao shell, cellulose, Cacao vinegar

## PENDAHULUAN

Salah satu limbah bimassa yang berasal dari perkebunan adalah kulit buah kakao selama ini kulit buah kakao yang diperoleh dari industry pengolahan kakao yang dilakukan oleh petani kebun hanya dibuang dan dibakar saja. Pirolisis biomassa adalah proses dekomposisi termal senyawa organik tanpa adanya oksigen untuk mendapatkan asap cair, arang, syngas dan bio-oil. Hasil penelitian ini menunjukkan, kulit buah kakao yang dikeringkan kemudian digiling selanjutnya dapat digunakan sebagai pakan ternak. Dalam prosedur beberapa langkah penting selama kakao yang terkontaminasi dengan PAH [1] Suhu pirolisis dari limbah Cassava (*Manihot esculenta*) antara 400 sampai 800°C dengan parameter laju pemanasan bervariasi dari 5° C/menit sampai 25° C/menit [2]. Produksi arang sebagai bahan bakar memasak perkotaan merupakan penyebab utama deforestasi, degradasi lingkungan, erosi, desertifikasi dan kemiskinan berikutnya[3]. Penelitian ini memberikan tujuan yang menghasilkan produk, arang, asap cair dan ter dari kulit buah kakao dengan teknologi pembakaran tanpa udara, menganalisis kandungan selulosa, lignin dan

hemiselulosa dari limbah kulit buah kakao untuk menentukan produk ramah lingkungan.

## METODE PENELITIAN

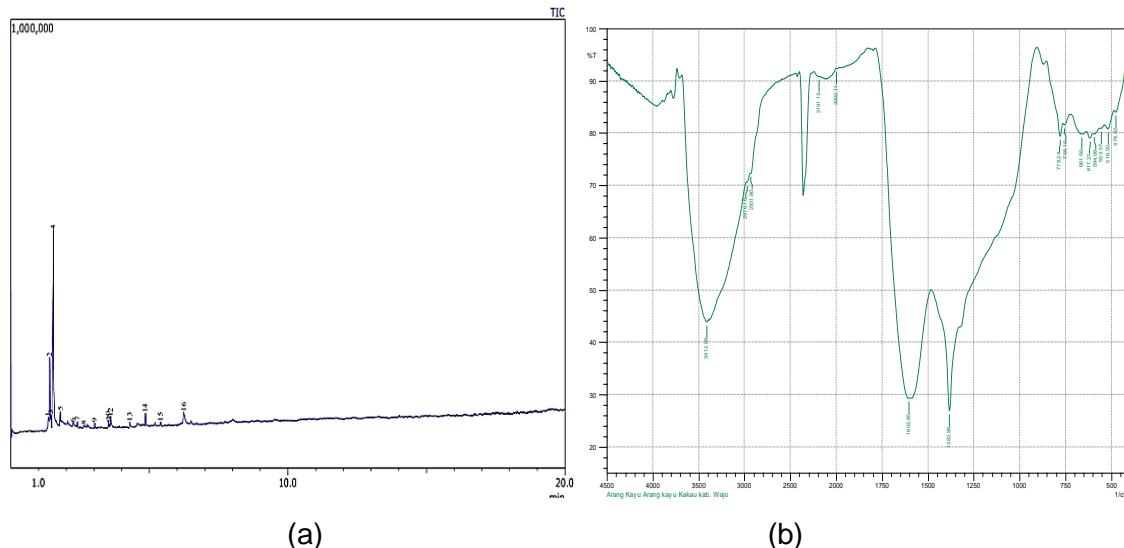
Limbah kakao berupa kulit buah kakao Kab Wajo yang telah kering dilakukan analisis kadar air hingga mencapai 10-20% (b/b). Kulit buah kakao tersebut dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis dengan suhu pembakaran berkisar antara 115-500°C selama 5 jam. Produk yang dihasilkan berupa asap cair yang dialirkan melalui setiap tahap ditentukan dengan bagian bawah *kiln* ke alat pendingin. Asap cair kulit buah kakao dilakukan analisis GC MS untuk menentukan senyawa kimia yang potensial Analisis XRD dan SEM untuk kulit buah kakao dan analisis FT IR dan SEM untuk arang kulit kakao.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Kulit buah kakao mengalami proses dekomposisi dengan analisis kadar air sebesar 9,829%, menghasilkan kandungan selulosa 17,27%, lignin 52,02% dan hemiselulosa 19,56%, kadar etanol benzena 1 : 2 (v/v) sebesar 21,689%. Hasil penelitian ini didukung oleh [4] bahwa karakterisasi kayu pinus dengan pirolisis katalis menghasilkan kandungan lignin 28,6%, hemiselulosa

30,1% dan selulosa 40,8%. Hal ini disebabkan bahwa kandungan lignin bergantung pada perbedaan jenis bahan baku. Lignin

tidak mempunyai unit ulang seperti halnya hemiselulosa dan selulosa, tetapi terdiri atas unit fenolat yang kompleks.



Gambar 1. (a) Analisis GC MS kulit buah kakao dan (b) analisis FTIR arang kulit buah kakao untuk Kabupaten Wajo

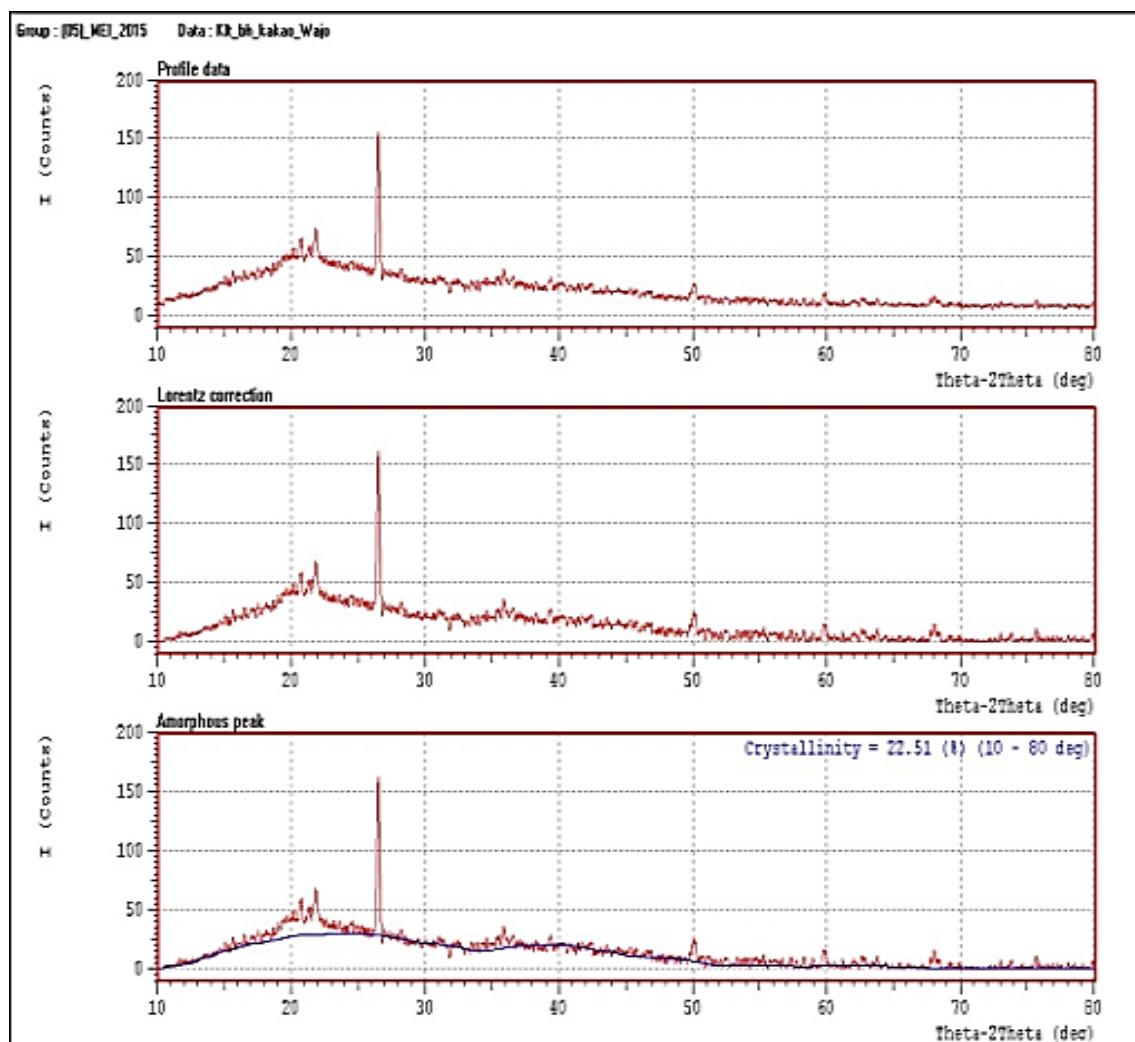
Komposisi kimia asap cair kulit kakao Kabupaten Wajo yang diperoleh dari analisis GC MS (Gambar 1a) adalah asam asetat, n butane, metil ester, asam propanoat, asam butanoat, siklopenanon, 2 metil piridin, asetiloksi 2 propanon, butirolakton, tetrahydro 2 furan metanol, 2,3 dimetil 2 siklopenten 1 on dan Mequinol . Kadar air arang kulit buah kakao kab Wajo sebesar 3,42%. Hal ini menunjukkan bahwa asap cair kulit buah kakao mengalami dekomposisi lignin, selulosa dan hemiselulosa sehingga kandungan asam yang banyak akan terbentuk. Meningkatnya keasaman disebabkan oleh pemanasan dan pencucian asam organik dari kayu *Eucalyptus* [5]. Identifikasi kelompok senyawa asam, ester, fenol, alkohol, keton, furan dan seterusnya, kemudian proses pemisahan untuk menentukan senyawa produksi fenol yang berpotensi sebagai bahan dasar kimia. Penelitian lain i

didukung oleh [6], bahwa pirolisis pada guaiacil gliserol  $\beta$  guaiacil eter pada 300 C mengandung 2 hidroksi benzaldiheda dan 2 metoksi nbenzaldehida, termasuk fenol, 2 metil fenol dan katekol. Senyawa yang dihasilkan dari pirolisis 2 jenis limbah kopi (TR<sub>1</sub> dan TR<sub>2</sub>) pada suhu 300, 400, 500, dan 600°C mengandung beberapa kelompok senyawa diantaranya fenol, alkana, alkena, streoid, asam, ester, keton, turunan benzena, dan alkohol [7].

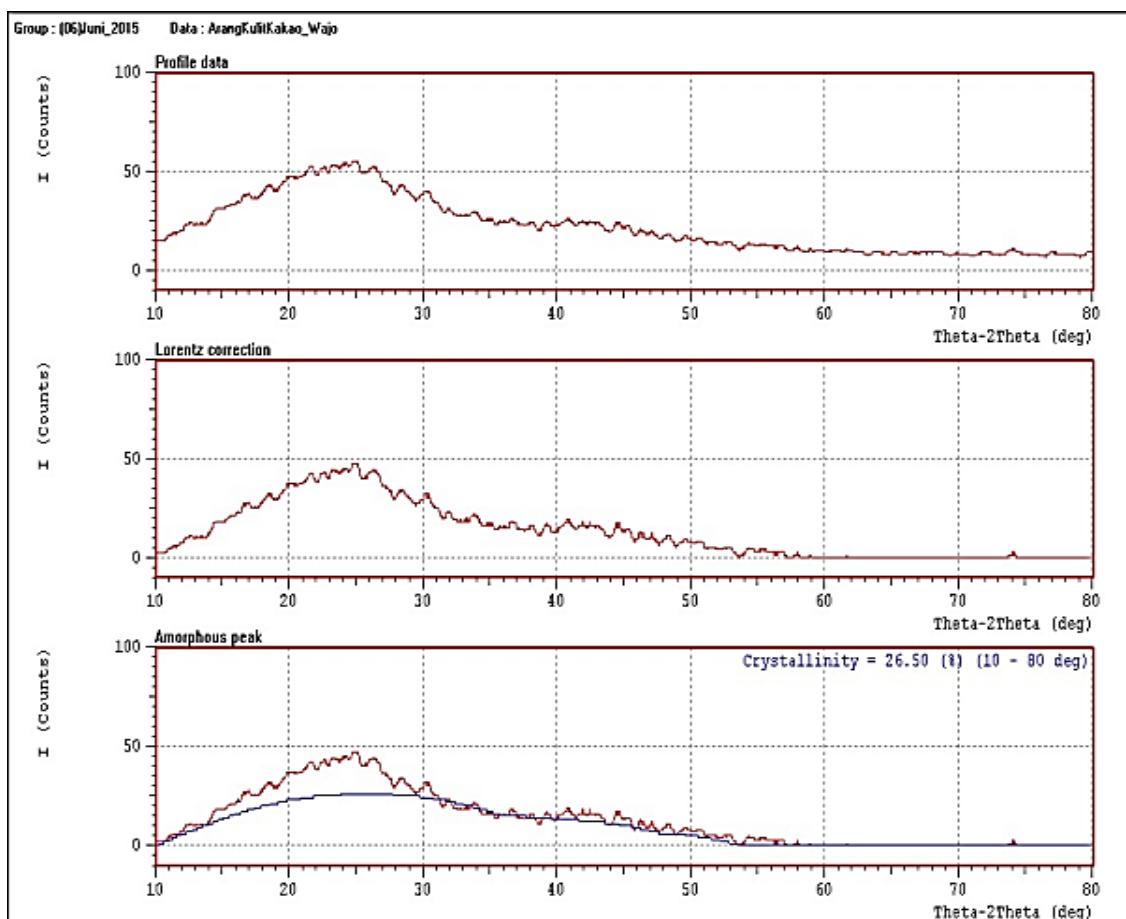
Analisis FTIR untuk arang serbuk kulit buah kakao Kabupaten Wajo dapat dilihat pada Gambar 1b menunjukkan bahwa bilangan gelombang 3412,08 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus hidrosil (O-H) dan serapan 756,10 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya C=C-H (Aromatic H). Perubahan puncak pada 1602,85 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya C-H,lignin bilangan gelombang 1035,7 cm<sup>-1</sup> terindikasi terjadi dehidrasi dan depolimeri-

sasi untuk kandungan selulosa dan hemiselulosa.. Penelitian ini didukung oleh [8]. bahwa analisis FTIR Untuk kayu beech (*Fagus sylvatica L.*) menunjukkan 1800-800 cm<sup>-1</sup> termasuk 1730 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus asetil dalam hemiselulosa, Serapan 1643 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C=O, C=C, keton aromatic, adanya unit cincin samping lignin, serapan 3330-3340 menunjukkan adanya gugus OH dan 2880 cm<sup>-1</sup> C-H asimetrik. Analisis FTIR

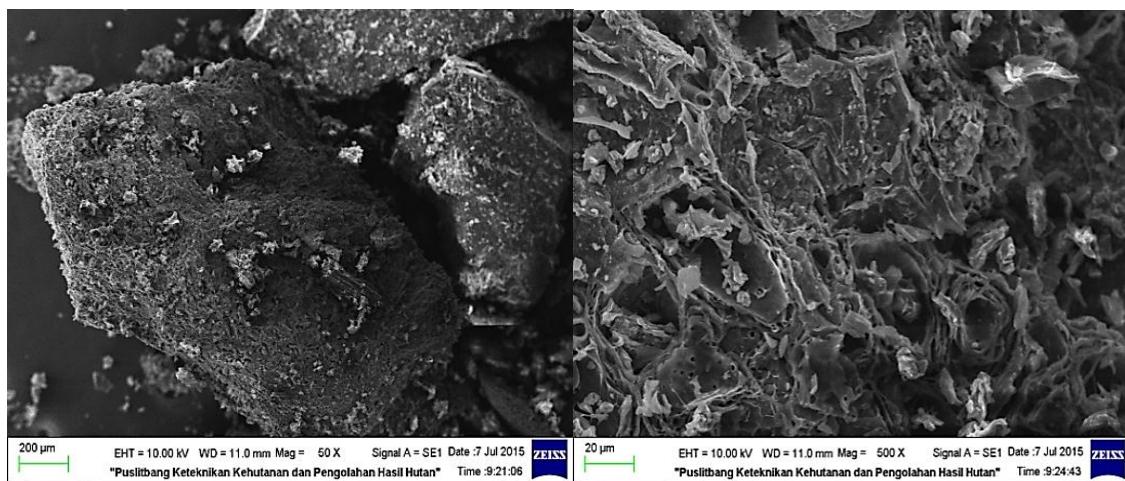
arang kayu pinus [9]. pada Gambar 1, menunjukkan bahwa bilangan gelombang 1159,10 cm<sup>-1</sup> terindikasi terjadi dehidrasi dan depolimerisasi untuk kandungan selulosa dan hemiselulosa. Perubahan puncak aromatik pada 1579,6 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya C-H, lignin. Bilangan gelombang 3450,4 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus hidroksil (O-H) dan serapan 867,9 – 744,50 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya C=C-H (Aromatic H).



Gambar 2a. Analisis XRD kulit buah kakao Kab Wajo



Gambar 2b. Analisis XRD arang kulit kakao



Gambar 3. Analisis SEM untuk arang kulit buah kakao dengan perbesaran 50x dan 500 x

Analisis XRD kulit buah kakao Kabupaten Wajo menunjukkan bahwa derajat kristalinitasnya 22,51% dan arang kulit kakao Kab. Wajo sebesar 26,50% (Gambar

2). Hasil penelitian lain menunjukkan bahwa analisis XRD untuk pirolisis campuran sekam padi (RHs) dengan penambahan Silika carbide (SiC) sebesar 40 % (w/w)

setelah ball milling menunjukkan bahwa  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC, dan karbon dalam fase pencampuran. Zhu D, [10] Analisis SEM untuk struktur morfologi arang kulit buah kakao Kabupaten Wajo (Gambar 4), memperlihatkan struktur yang pori yang kecil. Hal ini didukung oleh Analisis SEM micrograph pada serbuk Silikon carbide (SiC) menunjukkan partikel SiC berada pada jarak 0,2 sampai 1  $\mu\text{m}$  [10]. Struktur permukaan pada sampel Microcrystalline cellulose (MCC) yang dilakukan pada 90° C, 120° C, dan 150° C untuk analisis SEM menunjukkan ada 2 perubahan yang dilakukan yaitu irregularitas partikel selulosa dan trend. [11] Rendemen arang batang jagung menurun dari 44,72 % menjadi 31,58% ada suhu pirolisis yang meningkat 430-620 C[12].

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dan tujuan penelitian dapat ditarik beberapa kesimpulan bahwa analisis kulit buah kakao Kabupaten Wajo menghasilkan kandungan hemiselulosa 21,06%, selulosa 20,15% dan lignin 51,98%, dan Hasil Py-GC MS untuk asap cair kulit buah kakao diperoleh asam asetat, n butane, metil ester, asam propanoat, asam butanoat, siklopenanon, 2 metil piridin, asetiloksi 2 propanon, butirolakton, tetrahydro 2 furan metanol, 2,3 dimetil 2 siklopenten 1 on dan mequinol. Aplikasi limbah kulit buah kakao dengan teknologi pirolisis mampu mengurangi emisi karbon terhadap lingkungan. Sehingga pelestarian hutan tetap terjaga dan lestari.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis memberikan ucapan terima kasih atas Dirjen Ditlitabmas Kemristek Dikti RI atas Hibah Kompetitif Nasional dan Penulis juga memberi ucapan terima kasih dan penghargaan yang setinggi-tinggi atas fasilitas dan prasarana dalam bentuk kegiatan penelitian ini kepada Prof.(R). Dr. Gustan Pari, M.S. dan Bapak Dadang Setiawan.

## DAFTAR RUJUKAN

- [1] Ziegenhals, K. et al., 2009. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in chocolate in the Germany market". Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 4: 128-135, 2009.
- [2] Noor, N.M. et al., "Slow Pyrolysis of Cassava Wastes for Biochar and Characterization". Iranica J. Energy & Environmental 3. 60-65, 2012.
- [3] Gwenzi, W. et al., "Biochar production and applications in sub-Saharan Africa: Opportunities, constraints, risks and uncertainties". Journal of Environmental Management 150C, 250–261, 2014.
- [4] Wang, D. et al., "Reduction pf the Variety pf Phenolic Compound in Bio Oil via the Catalytic Pyrolysis". J.Biores 8(3), 4014-4021, 2014.
- [5] Kartal SN et al., "Preliminary Evaluation of Fungicidal and Termiticidal Activity of Filtrates from Biomassa Sharry Fuel Production". J Biores Technol 95 : 41-47, 2004
- [6] Liu Y, et al., "Analytical Pyrolysis Pathways of Guaiacyl Glycerol  $\beta$  guaiayl Ether by PC-Gy/MS". J. Bioresources 11(3), 5816-5828, 2016.
- [7] Akalin MK and Karagoz S. "Pyrolysis of Tobacco Residue : Part 1. Thermal". J. Biores 6(2) : 1520-1531, 2011.

- [8] Timar, MC, et al., "Color and FTIR Analysis of Chemical Changes in Beech Wood (*Fagus sylvatica L*), after Light Steaming and Heat Treatment in Two Different Environmental". *J. Bioresources* 11(4), 8325-8343, 2016
- [9] Wijaya. Mohammad, "Karakterisasi dan Identifikasi Komposisi Kimia Serbuk Kayu Pinus dengan Metode GC MS". Prosiding Seminar Nasional XVIII. MAPEKI, Bandung, 4-5 November ISSN 2407-2036. Hal. 221-228, 2015
- [10] Zhu D. et al., "Fabrication and mechanical Properties of SiC/SiC-Si Composites by Liquid Si Infiltration using Pyrolysed Rice Husks and SiC Powder as Precursors". 9(2) 2572-2583, 2014
- [11] Chen Q. et al., "Charcterization of Microcrystalline Cellulose after Pre-treatment with Low Concentration of Ionic Liquid H<sub>2</sub>O for a Pyrolysis Process". *J. Bioresources*, 11(1), 159-173, 2016.
- [12] Guo M, and Bi J., "Pyrolysis Characteristics of Corn Stalk with Solid Heat Carrier". *J. Bioresources*. 10(3), 3839-3851, 2015.