



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI
"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran
Berbasis Pendekatan Saintifik"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



**MAKALAH
PENDAMPING**

KIMIA LINGKUNGAN

ISBN : 979363174-0

PEMANFAATAN LIMBAH KAKAO SEBAGAI BAHAN BAKU PRODUK PANGAN

Mohammad Wijaya. M.

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Makassar
Jl.Dg Tata Raya, Kampus UNM Parangtambung 90224

Email : wijasumi@yahoo.co.id

aABSTRAK

Pengembangan perkebunan kakao nasional belum mencapai tingkat optimal, diantaranya penurunan produktivitas tanaman kakao akibat kurang perawatan dan serangan hama, serta rendahnya mutu biji kakao yang belum sesuai dengan ketentuan yang dipersyaratkan.. Untuk itu perlu dilakukan pengolahan limbah kakao dengan cara pirolisis. Teknologi pirolisis adalah salah satu proses pembakaran tanpa udara dengan menggunakan reaktor listrik. Hasil pembakaran ini tidak mencemari lingkungan karena asap yang dihasilkan dapat dimasukkan ke dalam destilat (asap cair), arang serta tar, yang bermanfaat sebagai bahan baku produk pangan fungsional. Dalam penelitian ini digunakan suhu pirolisis 150-500°C. Hasil yang ditargetkan dari penelitian ini adalah memanfaatkan asap cair, arang, yang dihasilkan dari limbah kakao melalui teknologi pirolisis, Analisis bahan baku kulit buah kakao menunjukkan bahwa kadar lignin 60,67%, kadar holoselulosa 36,47%, alfa selulosa 17,57% dan kadar hemiselulosa 18,90%. Densitas kulit buah kakao sebesar 1,0204 g/mL dengan pH 4,93. Hasil analisis GC-MS untuk kulit buah kakao pada suhu 300- 500° C menghasilkan senyawa kimia berupa asap cair kulit buah kakao Kab Polman mengandung n butane sebesar 13,26%, asam asetat sebesar 51,89%, 2 metoksi fenol sebesar 34,85%. Derajat kristalinitas menggunakan analisis XRD kulit buah kakao : 20.0724 (%) Kayu kakao sebesar 35.0516 (%).daun kakao Kab Polman sebesar 29.4472 (%). Dari hasil analisis EDS untuk kulit buah kakao Kab Polman menunjukkan bahwa terdapat unsur C sebesar 36,58%, O sebesar 52,21%, F sebesar 3,80%, Potassium sebesar 3,33%, indium sebesar 2,40%, Mg sebesar 0,38%, Si sebesar 0,47%, P sebesar 0,17 dan Al sebesar 0,32% Pemanfaatan limbah kakao sebagai bahan dasar produk pangan khususnya pengawetan alami dan upaya pengurangan emisi karbon terhadap lingkungan dan pembangunan berkelanjutan.

Kata Kunci : Limbah Kakao, pirolisis, asam asetat dan produk pangan..

PENDAHULUAN

Luas areal perkebunan kakao di Indonesia sekitar 602.408 hektar. Sekitar 80 persen diantaranya merupakan perkebunan rakyat. Berdasarkan luasan tersebut, 343.622 hektar merupakan tanaman menghasilkan dengan produktivitas 950-1300 biji kering per hektar per tahun. Produksi kakao nasional pada 2011 hanya 450.000 ton. Hasil penelitian lain menunjukkan bahwa kulit buah kakao segar yang dikeringkan dengan sinar matahari kemudian digiling selanjutnya dapat digunakan sebagai bahan pakan ternak. Biji kakao kaya akan polifenol. Kakaodan produk turunannya (*Cocoa powder, Cocoa liquordan cokelat*) mengandung konsentrasi poliphenol bervariasi. Polifenol dalam biji kakao berkontribusi sekitar 12-18% dari berat kering dari seluruh bea (.Misnawi.2012). Dalam prosedur manufaktur kakao, ada beberapa langkah penting selama kakao mungkin terkontaminasi dengan PAH dan sebagai akibatnya kakao mungkin juga terkontaminasi (Ziegenhals *etal.*, 2009). Penelitian yang telah dikembangkan terkait tanaman kakao adalah karbon aktif yang diperoleh dari kulit buah kakao dengan menggunakan dua ukuran partikel yang berbeda awal (rentang 0,25 - 0,50 mm dan 0,50-1.00 mm), agen kimia tiga aktivasi (K_2CO_3 , KOH dan $ZnCl_2$) dan karbonisasi dalam kondisi atmosfer nitrogen selama dua jam pada tiga temperatur yang berbeda (500

$^{\circ}C$, 650 $^{\circ}C$ dan 800 $^{\circ}C$) (Cruz *et al.* 2012) ,potensi kulit buah kakao dalam degradasi hidrokarbon minyak bumi yang tercemar minyak mentah, dimana Dua kilogram tanah yang terkandung dalam 36 ember plastik yang tercemar dengan 250 mL minyak mentah dari Perusahaan Nigeria Agip Port Harcourt (Agbor *et al.* 2012), Berbagai bahan baku telah digunakan untuk proses pirolisis antara lain kulit buah melon (Oladeji. 2012), dan limbah kertas (Namjoshi & Channiwala. 2012), Bahan baku tersebut mengandung cukup hemiselulosa, selulosa dan lignin. Penelitian-penelitian tersebut mengungkap adanya hubungan antara jenis bahan baku dan komposisi senyawa pada produk asap cair. Berbagai senyawa dan komposisi yang berbeda dihasilkan dari proses pirolisis, selain itu jenis bahan baku beserta kondisi operasi pirolisis diperkirakan mempengaruhi hal tersebut. Tanaman kakao (*Theobroma cacao L*), pada perkebunan rakyat menghasilkan limbah kulit buah kakao (cangkang) yang cukup melimpah dan dimanfaatkan sebagai pakan ternak. Buah kakao terdiri dari kulit buah/cangkang 75,65%, biji 21,74%, plasenta 2,59%

Tujuan penelitian ini adalah melakukan pembuatan asap cair dari pirolisis limbah kakao dan menganalisis senyawa kimia yang terkandung untuk digunakan dalam pengawetan dan campuran pada bahan pangan alami. .

METODE PENELITIAN

Bahan baku yang dilakukan

Limbah kulit buah kakao dan daun kakao dimasukkan ke dalam *kiln* dengan suhu 110- 500°C dan waktu 5 jam, untuk memperoleh asap cair, dan GC MS. dan arang. Kemudian arang yang diperoleh ditentukan nilai rendemen arang, kadar air, zat terbang, kadar abu, karbon terikat dan nilai kalor.

Analisis Data

Sampel kulit buah kakao dilakukan analisis kimia dengan mengukur kadar lignin Klason, kadar holoselulosa, dan selulosa. Sedangkan arang kulit buah kakao dianalisis dengan FTIR, SEM dan limbah kakao (kayu, daun dan kulit buah) dilakukan analisis dengan XRD.

HASIL DAN PEMBAHASAN

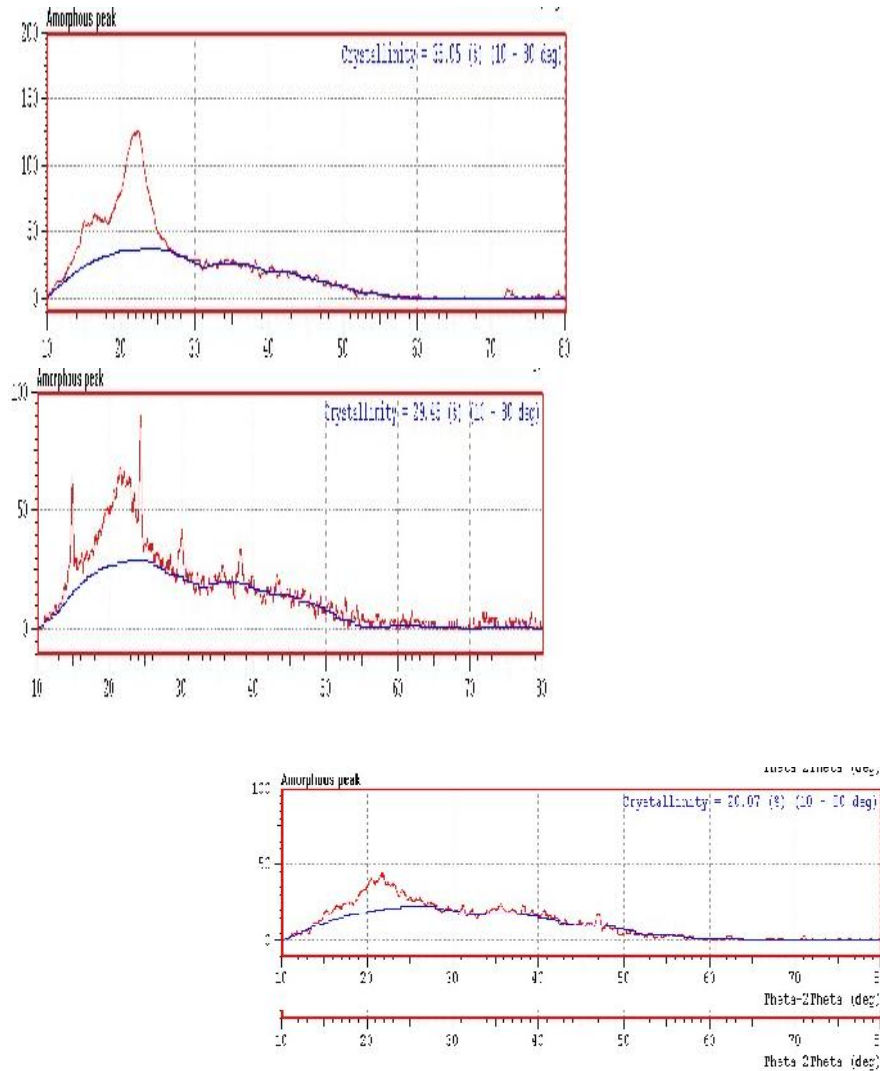
Kadar lemak biji kakao fermentasi setelah fermentasi Kab Polman sebesar 22,37%. Pada penelitian sebelumnya proses dekomposisi termal telah dilakukan untuk pirolisis biomassa dan penyusunnya terutama kandungan selulosa, hemiselulosa dan jenis-jenis lignin yang berbeda. Rendemen asap cair kulit buah kakao Kab Polman sebesar 67,31% dan arang kulit buah kakao Kab Polman sebesar 22,78%. Rendemen asap cair kulit buah kakao Kab Polman sebesar 67,31% dan arang kulit buah kakao Kab Polman sebesar 22,78%. Berdasarkan proses dekomposisi diketahui kandungan lignin kulit buah kakao Kabupaten Polman 60,67%. Lignin merupakan salah satu

komponen penentu untuk menghasilkan asap cair yang berkualitas (Nurhayati *et al.* 1997). Kandungan lignin bergantung pada perbedaan jenis bahan baku. Hal ini menunjukkan bahwa struktur lignin kayu pinus hanya tersusun oleh koniferil alkohol saja, sedangkan oleh lignin kayu jati disusun oleh koniferil alkohol dan sinapil alkohol dengan perbandingan tertentu (Yaman 2004). Komponen kimia yang terdapat dalam asap cair sangat bergantung pada kondisi proses dan bahan baku yang digunakan. Komponen kimia yang telah diidentifikasi pada asap cair antara lain dijumpai senyawa golongan fenol, karbonil, asam-asam karboksilat, furan, hidrokarbon, alkohol dan laktone (Girard 1992). Menurut Fengel & Wegener (1995), komposisi kimia kayu jati mengandung selulosa 39-57%, hemiselulosa 7-13%, dan lignin 29-39%. Komposisi kimia batang jagung yang digunakan mengandung selulosa 42.4%, hemiselulosa 29.6% dan lignin 21.7% (Lv *et al.* 2010). Komposisi kimia jerami padi mengandung selulosa 34.94%, hemiselulosa 36.06% dan lignin 12.3% (Tewfik *et al.* 2011).

Analisis GC-MS dilakukan untuk mengetahui jenis-jenis senyawa apa saja yang terdapat pada asap cair. Senyawa yang dilewatkan pada GC-MS akan terpisah menjadi komponen-komponen kimia asap cair kulit buah kakao Kab Polman mengandung n butana, asam asetat, 2 metoksi fenol, Hasil penelitian ini

didukung oleh senyawa dominan hasil pirolisis kayu sugi dan kayu akasia terdiri atas asam asetat dan vanilin. Komposisi kimia asap cair yang mengandung asam,

khususnya asam asetat merupakan turunan dari kelompok senyawa asetil selama pirolisis (Ratanapisit et al..2009.).

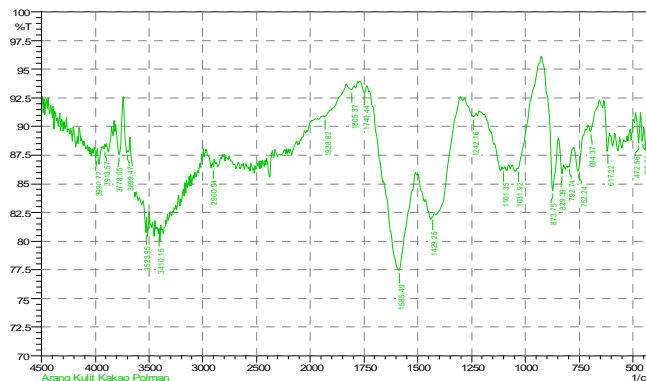


Gambar 1. Hasil analisis XRD untuk menentukan derajat kristalinitas untuk Kayu kakao, daun kakao dan kulit buah kakao Kabupaten Polman

Hasil analisis XRD untuk limbah kakao diantara kayu kakao kabupaten Polman (Gambar 1) menunjukkan derajat kristalinitas sebesar 35,05%, dan daun kakao sebesar 29,45% dan kulit buah kakao sebesar 20,07%. XRD untuk alam pits dengan selulosa ($C_6H_{12}O_6$), Xilan ($C_{10}H_{12}O_9 \cdot 2H_2O$) atau hemiselulosa

memberikan data kristalografi dengan jumlah difraksi Bragg sebesar 5,5712 (Zhao et al. 2010) . Hal ini didukung hasil analisis XRD untuk limbah kelapa sawit untuk bahan DS tidak memberikan garis horisontal. Hal ini disebabkan bentuknya amorf, dimana garis dasarnya mendekati bentuk kristalin. Sehingga untuk sudut

difraksi 38,5353 memberikan jarak cel dan H cel.
reticular 2,71274 dengan perbandingan N

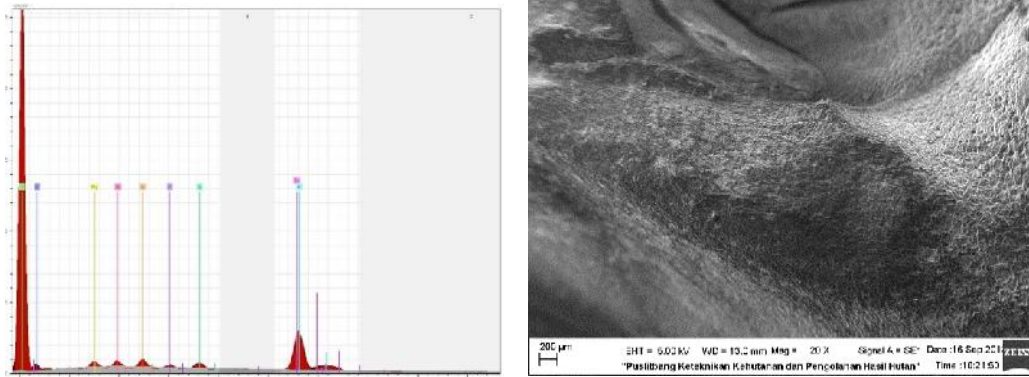


Gambar .2 Hasil Analisis FT-IR untuk arang kulit buah kakao Kab Polman.

Analisis FTIR untuk arang kulit buah kakao Kab Polman (Gambar 2) menunjukkan bahwa bilangan gelombang 1101,35 cm^{-1} terindikasi terjadi dehidrasi dan depolimerisasi untuk kandungan selulosa dan hemiselulosa. Perubahan puncak aromatik pada 1583,49 cm^{-1} menunjukkan adanya C-H, lignin. Sedangkan pada bilangan gelombang 3410,15-3523,95 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksil (O-H) dan serapan 829,39-752,24 cm^{-1} menunjukkan adanya C=C-H (Aromatik H).. Sedangkan pada bilangan gelombang 381,21 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksil (O-H) dan serapan 873,75-748,38 cm^{-1} menunjukkan adanya C=C-H (Aromatik H)) Hasil penelitian ini didukung oleh Shances *et al.* 2014, bahwa analisis FTIR Untuk limbah buah buahan menunjukkan 3298, 3275 dan 3292 cm^{-1} menunjukkan vibrasi OH dari alkohol dan asam pektat .Analisis FTIR yang digunakan untuk identifikasi perubahan

struktur dari limbah buah buahan dengan perlakuan secara kimia dan biologi..

Hasil analisis untuk EDS untuk kulit buah kakao Kab Polman menunjukkan bahwa terdapat unsur C sebesar 36,58%, O sebesar 52,21%, F sebesar 3,80%, Potassium sebesar 3,33%, indium sebesar 2,40%, Mg sebesar 0,38%, Si sebesar 0,47%, P sebesar 0,17 dan Al sebesar 0,32% dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3 . Hasil analisis EDS untuk menentukan Kandungan unsur untuk Kulit Buah kakao i dari Kab Polman Hasil analisis SEM untuk menentukan struktur morfologi “ untuk Biji kakao hasil fermentasi dari Kab Polman

KESIMPULAN

Berdasarkan tujuan dan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Rendemen asap cair kulit buah kakao Kabupaten Polman sebesar 51,89% komponen kimia asap cair kulit buah kakao Kab Polman mengandung n butana, asam asetat, 2 metoksi fenol dan aplikasi asap cair untuk bahan pengawet alami pada produk pangan missal mie, udang dan ikan.
2. Hasil analisis XRD untuk limbah kakao diantara kayu kakao kabupaten Polman menunjukkan derajat kristalinitas aebesar 35,05%, dan daun kakao

sebesar 29,45% dan kulit buah kakao sebesar 20,07%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dirjen Dikti Kemdikbud atas bantuan Hibah Penelitian Kompetitif Nasional dan Ibu Prof Dr.Erliza Noor dan Prof.Dr.Ir. Tun Tedja Irawadi, MS,(Departemen Kimia FMIPA IPB Bogor) atas pemikiran dan penulisan yang menghasilkan penelitian yang inovatif dan Unggulan. Penulis banyak mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang setinggi-tinggi atas fasilitas dan prasarana dalam kegiatan penelitian ini kepada Prof.(R).Dr.Gustan Pari, MS.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Agbor, R. B, I. A. Ekpo, U. U. Udofia, E.C Okpako¹ and E. B. Ekanem. 2012. Potentials of cocoa pod husk and plantain peels in the degradation of total petroleum hydrocarbon content of crude oil polluted soil. *Archives of Applied Science Research*, 4 (3):1372-1375.
- [2] Fengel D, Wegener. G. 1995 *Kimia Kayu, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi*. Terjemahan Hardjono Sastrohamidjono, Gajah Mada University Press dari *Wood Chemistry*.
- [3] Lv.G.J, Wu.S.B, and Lou. R. 2010. Characteristic of Corn Stalk Hemicellulose Pyrolysis in a Tubular Reactor. *J.Biores*. 5(4), 2051-2062.
- [4] Misnawi. 2012. Effect of cocoa bean drying methods on polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in cocoa butter. *International Food Research Journal* 19(4): 1589-1594
- [5] Namjoshi S.A, Channiwala S.A. 2012. Kinetics and Pyrolysis of Glossy Paper Waste Modh J.K, *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* ISSN: 2248-9622 www.ijera.com Vol. 2, Issue 2, Mar-Apr 2012, pp.1067-1074 1067
- [6] Nurhayati T. Desviana, Sofyan K. 2005. Tempurung Kelapa Sawit (TKS) sebagai Bahan Baku Alternatif untuk Produksi Arang Terpadu dengan Pyrolegneous Asap Cair. *Jurnal Ilmu & Teknologi Kayu Tropis*. 3.(.2).
- [7] Oladeji, J.T . 2012. Utilization of Potential of Melon Shells for Pyrolysis as Biomass Fuels Department of Mechanical Engineering, Ladoke Akintola University of Technology, Ogbomoso, Nigeria. *World Rural Observations* 2012;4(2). itoladeji@gmail.com
- [8] Ratanapisit J, Apiraksakul S, Rerngnarong A, Chungsiriporn J, Bunyakarn C. 2009. Preliminary Evaluation of Production and Characterization of Wood Vinegar from Rubberwood, Songklarakar. *J Sci Technol*. 31(3) : 343-349.
- [9] Shances O, Boldera P, Rou M, Urena P. 2014. Characterization of Lignocelulosic Fruit Waste as Alternative Feedstock for Bioethanol Production. *J. Bioresources* 9(2) : 1873-1885.
- [10] Tewfik SR, Sorour MH, Abulnour AMG, Talaat HA, El Defrawy NM, Farah JY, Abdou IK. 2011. Bio-Oil from Rice Straw by Pyrolysis ; Experimental and Techno-Economic Investigations. *J.Am Sci*, 7(2).

[11] Yaman S. 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *J. Energy Conversion and Management*, 45 : 651-671.

[12] Zhao Y, Bie R, Lu J, Xiu T. 2010. Kinetic Study on Pyrolysis on NSSC Black Liquor in a Nitrogen Atmosphere. *J. Chem Eng Chem* 197 : 1033-1047.

[13] Ziegenhals, K., Speer, K. and Jira, W. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in chocolate in the Germany market. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* 4: 128-135

TANYA JAWAB :

Nama Penanya : Agung Nugroho
C.S.

Nama Pemakalah : Gede Agus Beni
Widana

Pertanyaan :

Ada asumsi mengenai kelebihan fluoride adalah berbahaya bagi tubuh, asumsi dalam penelitian ini justru fluoride dibutuhkan oleh tubuh. BAgaimana penjelasannya?

Jawaban :

Mengenai kedua asumsi tersebut memang telah banyak diperbincangkan, namun asumsi dari penelitian ini adalah bahwa di dalam tulang terdapat hidroksi apatit dan fluoro apatit. Di mana fluoro apatit mempunyai kemampuan untuk mempertahankan struktur tulang, sehingga fluoride dalam hal ini dibutuhkan.