

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Minyak Jelantah

Minyak jelantah merupakan limbah dari penggunaan minyak goreng baik dari kelapa atau dari kelapa sawit. Pembuatan biodiesel dengan bahan baku minyak jelantah dipengaruhi oleh peningkatan kadar asam lemak bebas hasil oksidasi dari minyak jelantah itu sendiri. Peningkatan kadar asam lemak bebas dapat mengganggu proses trans-esterifikasi. Syarat kadar asam lemak bebas pada bahan baku minyak atau lemak dalam pembuatan biodiesel ialah maksimal 2% sedangkan pada minyak jelantah murni kadar asam lemak bebas bisa mencapai 9%. Oleh karena itu, diperlukan perlakuan awal yang dapat menurunkannya kadar asam lemak bebas (Novi, dkk, 2019).

Minyak yang baik adalah yang mengandung asam lemak tak jenuh yang lebih banyak dibanding asam lemak jenuhnya. Minyak goreng juga berfungsi untuk menghantarkan panas, menambah nilai gizi dan kalori dalam pangan, serta menambah rasa gurih. Konsumen lebih memilih makanan praktis dan harga yang lebih murah. Oleh karena itu, banyak pedagang yang menekan jumlah pengeluaran bahan dan melakukan upaya untuk mendapatkan lebih banyak keuntungan. Salah satu upaya yang dilakukan adalah dengan menggunakan minyak goreng berulang kali (Muhammad, dkk., 2020).

Pemanasan minyak jelantah yang berulang-ulang dan dalam suhu yang tinggi (lebih dari 170 °C – 200 °C) menyebabkan minyak jelantah mengalami proses-proses perubahan kandungan minyak. Minyak akan mengalami proses oksidasi sehingga kandungan asam lemak tidak jenuh struktur (*Cis*) akan berubah struktur (*Trans*). Proses oksidasi dalam pemanasan minyak goreng juga akan menyebabkan pembentukan senyawa peroksida dan hidroperoksida yang merupakan radikal bebas. Akibat proses tersebut beberapa trigliserida akan terurai menjadi senyawa-senyawa lain, salah satunya *free fatty acid* (FFA) atau asam lemak bebas (Alamsyah, dkk., 2017).

Minyak jelantah dapat diolah kembali melewati sistem filterisasi, hingga warnanya kembali jernih serta seolah layaknya minyak goreng baru, tetapi

kandungannya yang telah rusak tetap ada di dalam minyak tersebut sehingga jika dikonsumsi dalam tubuh sangat tidak baik. Alternatif lainnya yaitu menjadikan minyak jelantah sebagai bahan bakar pengganti solar yaitu biodiesel.

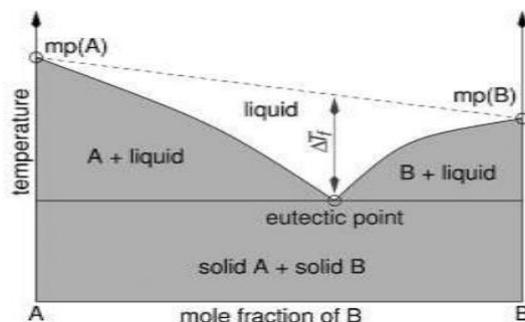
**Tabel 2.1** Karakteristik Biodiesel

| Karakteristik           | Nilai        |
|-------------------------|--------------|
| Berat Molekul (g/mol)   | 880,4        |
| Massa Jenis (g/ml)      | 0,910        |
| Bilangan Asam (mgKOH/g) | 5,6          |
| ALB (%)                 | 2,81         |
| Warna                   | Gelap, keruh |

Sumber: Haryanto, dkk, 2015

## 2.2 Deep Eutectic Solvents (DES)

*Deep eutectic solvent* terbentuk antara *quartenary ammonium salt* yang merupakan *hydrogen bond acceptor* (HBA) dengan *hydrogen bond donor* (HBD). Ikatan hidrogen antara ion pada senyawa *quartenary ammonium salt* dengan donor hidrogen membentuk ion yang besar dan tidak simetris yang mengakibatkan penurunan titik leleh dari campuran dibandingkan titik leleh masing-masing komponen. Delokalisasi muatan yang terjadi melalui ikatan hydrogen merupakan faktor utama penurunan titik leleh campuran. Liquid ini disebut DES untuk membedakannya dengan ionic liquid, DES dapat diartikan suatu liquid yang berada pada kondisi mendekati komposisi eutektik dari suatu campuran, komposisi eutektik adalah kondisi saat rasio molar dari komponen memberikan titik leleh terendah (Smith dkk, 2014)



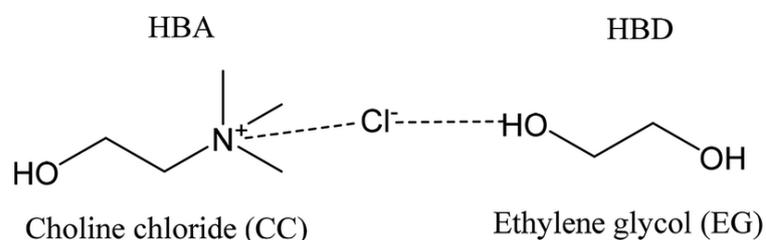
**Gambar 2.2** Skematik diagram fase *eutectic point* dari 2 komponen

$\Delta T_f$  menunjukkan perbedaan *freezing point* suatu komposisi eutektik dari campuran *binary* komponen A dan B dibandingkan dengan  $T_f$  campuran ideal.  $\Delta T_f$  berhubungan dengan besarnya interaksi antara A dan B (Smith dkk, 2014).

### 2.2.1 Karakteristik DES

DES memiliki sifat yang hampir sama dengan *Iodine Liquids* (ILs), terutama potensi mereka sebagai pelarut yang dapat disesuaikan untuk jenis bahan kimia tertentu. Meskipun memiliki sifat yang hampir sama dengan Ionic Liquids (ILs), akan tetapi, DES tidak dapat dikatakan sebagai ILs, hal ini dikarenakan beberapa kelebihan seperti *bio-degradable*, tidak mudah terbakar, toksisitas rendah, tekanan uap yang rendah, dan stabilitas panas yang tinggi, harga yang murah, dan mudah disintesis dengan kemurnian yang tinggi (Wen, dkk. dikutip Daely, 2020).

Salah satu jenis DES yang dapat digunakan adalah DES campuran *Choline Chloride* sebagai *Hydrogen Bond Acceptor* (HBA) dan *Ethylene Glycol* sebagai *Hydrogen Bond Donor* (HBD). Berikut merupakan ikatan hidrogen antara *Hydrogen Bond Acceptor* (ChCl) dan *Hydrogen Bond Donor* (EG).



**Gambar 2.3** Ikatan Hidrogen antara HBA dan HBD

Ikatan hidrogen terjadi ketika ada interaksi tarik menarik antara atom yang bersifat elektronegatif dengan atom hidrogen yang terikat pada atom lain yang juga bersifat elektronegatif. Beberapa atom yang memiliki keelektronegatifan tinggi yaitu N, F, Cl dan O. Sehingga pada DES ini membentuk ikatan hidrogen karena adanya interaksi antara H pada HBD dengan  $Cl^-$ , dimana  $Cl^-$  adalah unsur pada golongan VII A yang memiliki keelektronegatifan besar yaitu sebesar 3.0.

Karakteristik DES yang bisa digunakan sebagai pelarut dapat dilihat dari bentuk dan wujudnya setelah didiamkan beberapa jam, apabila tidak ada perubahan pada bentuk dan wujud DES maka dapat dijadikan pelarut. Sebagian

besar juga kelompok DES menunjukkan densitas yang lebih tinggi dari densitas air. Tinggi rendahnya densitas diduga karena perbedaan bobot molekul jenis HBD yang digunakan. Densitas DES juga dipengaruhi oleh jenis HBD. Densitas DES akan meningkat dengan bertambahnya jumlah gugus hidroksil atau panjang rantai HBD (Garcia et al., 2015).

**Tabel 2.2** Karakteristik DES Campuran *choline chlorine* dan *Ethylene Glycol*

| Rasio Molar<br>ChCl:EG | Karakteristik |       |                              |
|------------------------|---------------|-------|------------------------------|
|                        | Warna         | Wujud | Density (g/cm <sup>3</sup> ) |
| 1:1                    | Putih         | Padat | -                            |
| 1:2                    | Bening        | Cair  | 1,1215                       |
| 1:3                    | Bening        | Cair  | 1,1264                       |
| 1:4                    | Bening        | Cair  | 1,1273                       |
| 1:5                    | Bening        | Cair  | 1,1275                       |

Sumber: Aini dan Heryantoro, 2017

### 2.2.2 Choline Chloride

Kolin klorida adalah senyawa organik yang memiliki rumus molekul (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHCl. Senyawa ini bifungsional, mengandung garam ammonium kuarterner dan alkohol. Kationnya adalah kolin yang terjadi secara alami. Garam ini sering digunakan terutama dalam pakan ternak (Frauenkron, dkk. 2012). Kolin termasuk *feed additive* karena kolin berfungsi dalam membantu metabolisme sel dan metabolisme energi, seperti lemak yang dapat menunjang produktivitas ternak (Sumiati dikutip Hesti, 2016). *Choline Chloride* dapat dilihat pada Gambar 2.4.

Sifat-sifat dimiliki oleh etilen glikol menurut sigmaldrich.com (2021) sebagai berikut:

#### a. Sifat Fisika

- Berat molekul : 139,63 g/mol
- pH : 5,0 – 6,5 (140 g/l pada 25 °C)
- Titik lebur : 200 °C (pada 1,013 hPa)
- Titik didih : 300 °C (pada 1,013 hPa)
- Kelarutan pada air : 140 g/l
- Viskositas dinamis : 26,2 mPa.s (pada 20 °C)

- Densitas bulk : 430 kg/m<sup>3</sup>

b. Sifat Kimia

Bentuk kristal kolin tidak berwarna, higroskopis, dan bersifat basa. Kolin mudah larut dalam air, metilalkohol, formaldehida, dan etilalkohol, serta sedikit larut dalam amilalkohol, aseton, dan kloroform. Kolin tidak larut dalam eter, benzena, karbondisulfida, dan karbontetraklorida dan dapat berikatan dengan asam membentuk garam seperti klorida (Zeizel dikutip Hesti, 2016).

### 2.2.3 Ethylene Glycol

Etilen glikol adalah senyawa kimia dengan rumus kimia C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Etilen glikol merupakan cairan jenuh, tidak berwarna, tidak berbau, berasa manis dan larut sempurna dalam air. Secara komersial, etilen glikol di Indonesia digunakan sebagai bahan baku industri poliester (tekstil) sebesar 97,34%. Sedangkan sisanya sebesar 2,66% digunakan sebagai bahan baku tambahan pada pembuatan cat, minyak rem, solven, alkil resin, tinta cetak, tinta bolpoint, *foam stabilizer*, kosmetik, dan bahan anti beku (*anti freeze*) (Ardiani dan Wulanndari, 2017). *Ethylene Glycol* dapat dilihat pada Gambar 2.5.

Etilena glikol cukup beracun dengan LDLO = 786 mg/kg untuk manusia. Bahaya utama terletak pada rasa senyawa ini yang manis. Karena itu, anak-anak dan hewan sering tak sengaja mengonsumsinya melebihi dosis maksimal yang diperbolehkan. Ketika terhirup, etilena glikol teroksidasi menjadi asam glikolat dan kemudian menjadi asam oksalat, yang bersifat racun. Etilena glikol dan produk sampingnya yang beracun akan menyerang sistem saraf pusat, jantung dan ginjal serta dapat bersifat fatal jika tidak segera ditangani. Sifat-sifat dimiliki oleh etilen glikol menurut Ardiani dan Wulanndari (2017) sebagai berikut:

a. Sifat Fisik

- Berat molekul : 62,07 g/mol
- Bentuk : Cair
- Warna : Tak bewarna
- Kemurnian : 99,8%
- Titik didih (1 atm) : 197,60 °C
- Titik beku (1 atm ) : -13 °C
- Viskositas (20 °C) : 19,83 mPa.s

- Densitas (20 °C) : 1,1135 g/cm
- Panas spesifik (20 °C) : 0,561 kkal/kg
- Panas penguapan (1 atm) : 52,24 kJ/mol
- Panas pembakaran (20 °C) : -19,07 MJ/kg

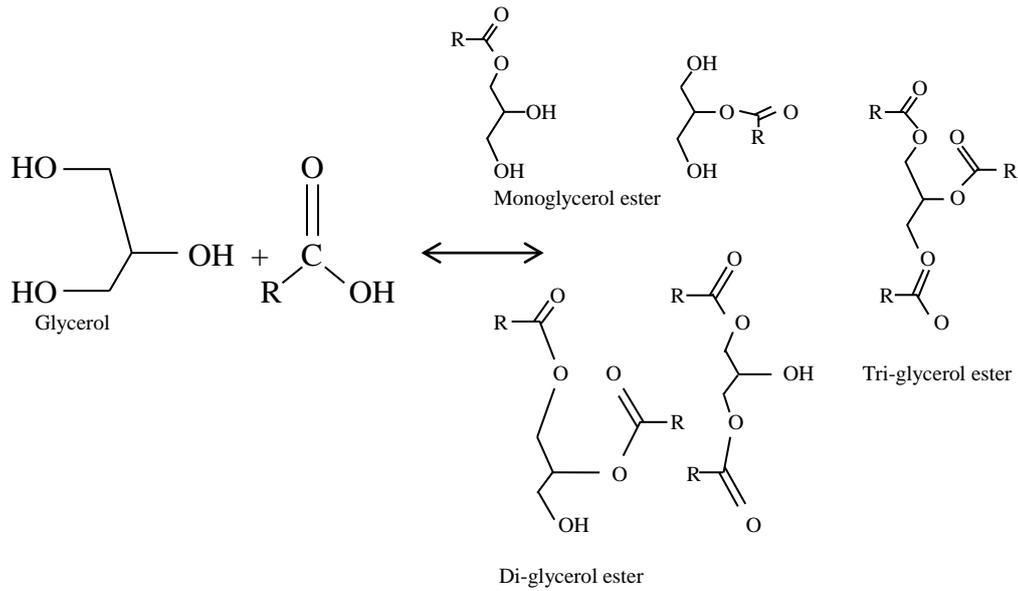
b. Sifat Kimia

Monoetilen glikol merupakan cairan yang jernih, tidak berwarna tidak berbau dengan rasa manis, dapat menyerap air dan dapat dicampur dengan beberapa pelarut polar seperti air, alkohol, glikol eter dan aseton. Kelarutan dalam larutan nonpolar rendah seperti benzena, toluen, dikloroetan, dan kloroform. Etilen glikol dapat dengan mudah dioksidasi menjadi bentuk aldehid dan asam karboksilat oleh oksigen dan asam nitrit. Kondisi reaksi yang bervariasi dapat mempengaruhi formasi dari hasil oksidasi yang diinginkan. Oksidasi fase gas dengan udara membentuk glioksal, dengan penambahan katalis Cu.

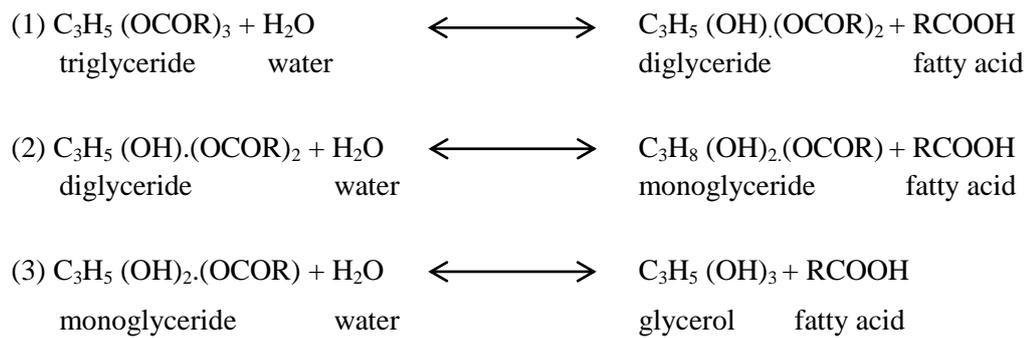
### 2.3 Tahap Pemurnian (Purifikasi) dengan DES

Purifikasi bertujuan untuk membebaskan bahan dari zat pengotor yang terkandung di dalamnya. Pengotor yang paling tidak diinginkan dalam proses pembuatan biodiesel adalah kandungan asam lemak bebas atau *Free Fatty Acid* (FFA) di dalam bahan baku. Kandungan ini harus dihilangkan agar diperoleh bahan baku dengan kemurnian tinggi untuk tahap transesterifikasi. Selain itu, sisa katalis, alkohol, air, dan senyawa biorganik yang tidak dapat bereaksi pada tahap transesterifikasi harus dihilangkan agar dapat meningkatkan kemurnian dan kualitas biodiesel yang dihasilkan.

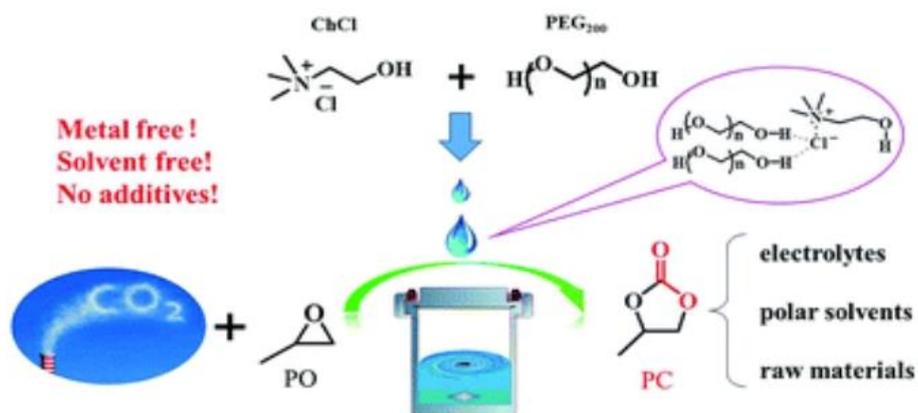
Metode purifikasi yang pernah dilakukan antaranya pencucian basa (wet washing), pencucian kering (dry washing), dan purifikasi dengan membran (membrane purification). Namun, masing-masing metode memiliki kekurangan, untuk mengatasi kekurangan tersebut dikembangkan pelarut yang bisa digunakan sebagai solvent yang ramah lingkungan dalam proses purifikasi yaitu *Deep Eutectic Solvent* (DES) (Atadashi, dkk. dikutip Aini dan Heryantoro, 2017).



## 2.6 Reaksi antara DES dan gliserin



## 2.7 Reaksi antara DES dan air

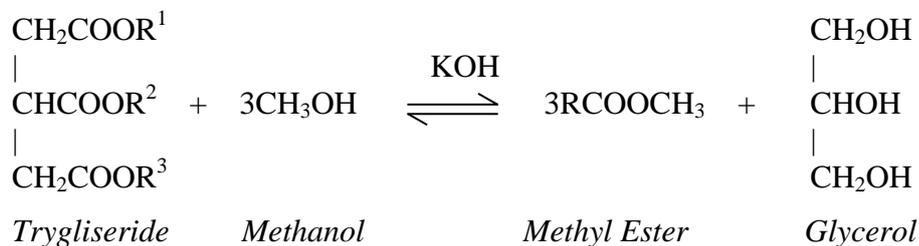


## 2.8 Reaksi antara air dan trigliserin

## 2.4 Tahap Transesterifikasi

Proses transesterifikasi pada prinsipnya merupakan proses pengeluaran gliserin dari minyak dan mereaksikan asam lemak bebasnya dengan alkohol (biasanya methanol) menjadi metil ester menggunakan katalis basa (Hikayah, dkk., 2009). Dalam reaksi transesterifikasi katalis akan memecahkan rantai kimia minyak nabati sehingga rantai ester minyak nabati akan lepas, dan begitu ester terlepas maka alkohol akan segera bereaksi denganya dan akan membentuk senyawa metil ester (biodiesel) dan gliserol sebagai hasil sampingnya (Halid, dkk., 2016) .

Persamaan umum reaksi transesterifikasi ditunjukkan di bawah ini :



**Gambar 2.9** Tahap Transesterifikasi

## 2.5 Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif ramah lingkungan sebagai pengganti minyak diesel yang diproduksi dari minyak tumbuhan atau lemak hewan. Biodiesel dihasilkan dengan proses kimia yaitu mereaksikan minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol seperti metanol. Reaksi akan menghasilkan senyawa kimia baru yang disebut metil ester. Metil ester inilah yang dikenal sebagai biodiesel (Erni, dkk., 2017). Jika ditinjau dari karakteristiknya, biodiesel memiliki sifat fisik yang sama dengan minyak solar sehingga berpotensi untuk dijadikan alternatif bahan bakar untuk mesin diesel pada kendaraan.

Penggunaan biodiesel memiliki keunggulan dan masih terdapat kelemahannya tersendiri. Hal ini dapat ditinjau dari emisi gas yang dihasilkan seperti gas NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, hidrokarbon dan asap dari emisi tersebut. Pembakaran biodiesel dari minyak jarak, alga, kelapa sawit, dan minyak jelantah menghasilkan emisi gas NO<sub>x</sub> yang lebih tinggi dibandingkan dengan minyak diesel biasa. Hal

ini dikarenakan suhu pembakaran yang terlalu tinggi sehingga oksigen yang terkandung semakin banyak. Emisi gas CO dan CO<sub>2</sub> dari pembakaran biodiesel lebih rendah dibandingkan dengan minyak diesel. Emisi hidrokarbon memiliki tingkat variasi tersendiri dimana emisi hidrokarbon dari pembakaran biodiesel lebih rendah dari minyak diesel apabila beban mesin juga rendah dan akan lebih tinggi jika beban mesin tinggi. (Abed dkk., 2019).

Kinerja Biodiesel sebagai bahan bakar nabati (BBN) untuk mesin diesel tergantung pada kemurniannya. Adanya *Impurities* pada biodiesel akan menyebabkan kinerja mesin kurang efektif. Metanol dapat mengurangi viskositas, densitas dan *flash point*. Air dapat mengurangi panas pembakaran, menghidrolisis metil ester, penyumbatan *filter*, membentuk kristal es sehingga merusak tabung bahan bakar dan pompa *injector*, menyebabkan korosi mesin, mengakibatkan *plugging* dan melemahnya mesin. Gliserol dapat menyebabkan deposit pada bagian bawah tangki bahan bakar, emisi yang lebih tinggi dan masalah ketahanan mesin (Stojkovic dkk, 2014)

Pembuatan biodiesel dapat diproduksi dari bahan baku minyak jelantah. Dari bahan baku ini, akan dianalisa kualitas dan kuantitasnya ketika dijadikan biodiesel. Pemanfaatan minyak jelantah sendiri memiliki keuntungan tersendiri dikarenakan produksi minyak jelantah yang cukup melimpah di Indonesia dan banyak juga yang tidak termanfaatkan dengan baik sehingga hanya dibuang begitu saja di selokan, tempat sampah, dll. Kualitas minyaknya sudah tidak baik karena timbulnya radikal bebas dalam minyak tersebut yang dapat menimbulkan berbagai macam penyakit (Vanessa dan Bouta, 2017).

Beberapa faktor tersebut selain mempengaruhi kuantitas hasil biodiesel juga memberikan pengaruh terhadap kualitas atau mutu biodiesel yang dihasilkan. Untuk menjaga dan untuk pengembangan mutu produksi biodiesel, telah diberikan ketetapan pada standar mutu biodiesel. Dibeberapa Negara menetapkan standar biodiesel tersendiri atau memiliki perbedaan dengan Negara lain, salah satunya di Indonesia standar biodiesel ditetapkan pada SNI 7182:2015 sebagai syarat mutu biodiesel yang akan dijadikan acuan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

**Tabel 2.3** Syarat Mutu *Biodiesel* SNI 7182:2015

| <b>No</b> | <b>Parameter</b>  | <b>Satuan</b>            | <b>Batas Nilai</b>    |
|-----------|---|--------------------------|-----------------------|
| 1.        | Massa Jenis pada 40°C,  | Kg/m <sup>3</sup>        | 850 – 890             |
| 2.        | Viskositas Kinematik pada 40°C,   | Mm <sup>2</sup> /s (cSt) | 2,3 - 6,0             |
| 3.        | Angka Setana  |                          | Min 51                |
| 4.        | Titik Nyala (mangkok tertutup)  | °C                       | Min 100               |
| 5.        | Titik Kabut   | °C                       | Maks 18               |
| 6.        | Korosi lempeng tembaga (3 jam, 50°C)  |                          | nomor 1               |
| 7.        | Residu Karbon<br>- Dalam contoh asli<br>- Dalam 10% ampas distilasi                                       | %-massa                  | Maks 0,05<br>Maks 0,3 |
| 8.        | Air sedimen   | %-vol                    | Maks 0,05             |
| 9.        | Temperatur distilasi 90%  | °C                       | Maks 360              |
| 10.       | Abu tersulfatkan  | %-massa                  | Maks 0,02             |
| 11.       | Belerang  | mg/kg                    | Maks 50               |
| 12.       | Fosfor  | mg/kg                    | Maks 4                |
| 13.       | Angka asam  | Mg-KOH/g                 | Maks 0,5              |
| 14.       | Gliserol bebas  | %-massa                  | Maks 0,02             |
| 15.       | Gliserol total  | %-massa                  | Maks 0,24             |
| 16.       | Kadar ester metil   | %-massa                  | Maks 96,5             |
| 17.       | Angka iodium  | %-massa(g-12/100g)       | Maks 115              |
| 18.       | Kestabilan oksidasi<br>- Periode induksi metode rancimat, atau<br>- Periode induksi metode petro oksidasi | Menit                    | 480                   |
| 19.       | Monogliserida   | %-massa                  | Maks 0,8              |

Sumber: Harmidia, dkk., 2017