

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Jelantah

Minyak yang telah dipakai menggoreng biasa disebut minyak jelantah (*fried palm oil*) merupakan limbah dan bila ditinjau dari komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan (Hikmah, 2010). Minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan. Pemakaian minyak jelantah yang berkelanjutan dapat merusak kesehatan manusia, menimbulkan penyakit kanker, dan akibat selanjutnya dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya. Untuk itu perlu penanganan yang tepat agar limbah minyak jelantah ini dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan manusia dan lingkungan.

Minyak jelantah mengandung asam lemak bebas atau *Free Fatty Acid* (FFA) tinggi yang dihasilkan dari reaksi oksidasi dan hidrolisis pada saat penggorengan. Perlakuan awal untuk menurunkan kadar FFA adalah absorpsi. Setelah minyak dengan kemurnian tinggi (kandungan FFA <2%) dilanjutkan ke tahap transesterifikasi dalam proses pembuatan biodiesel. Jika FFA tinggi akan mengakibatkan reaksi transesterifikasi terganggu akibat terjadinya reaksi penyabunan antara katalis dengan FFA. Karakteristik jelantah dari penelitian Haryanto, dkk. (2015) disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Karakteristik Minyak Jelantah (Haryanto, dkk., 2015)

Karakteristik	Nilai
Massa Jenis (g/mL)	0,910
Bilangan Asam (mgKOH/g)	5,6
ALB (%)	2,81
Warna	Gelap, keruh

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.

Minyak jelantah merupakan salah satu bahan baku biodiesel yang potensial untuk dimanfaatkan di Indonesia. Hal ini dapat dilihat dari produksi minyak jelantah di Indonesia yang dapat mencapai 4.000.000 ton/tahun. Berdasarkan hasil evaluasi kelayakan biodiesel jenis minyak nabati yang paling layak digunakan sebagai bahan baku biodiesel adalah minyak jelantah, sebab mengingat banyaknya minyak jelantah yang belum dimanfaatkan secara maksimal [Rahkadima dan Putri, 2011]. Minyak jelantah dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Sumber: *ayojakarta.com*

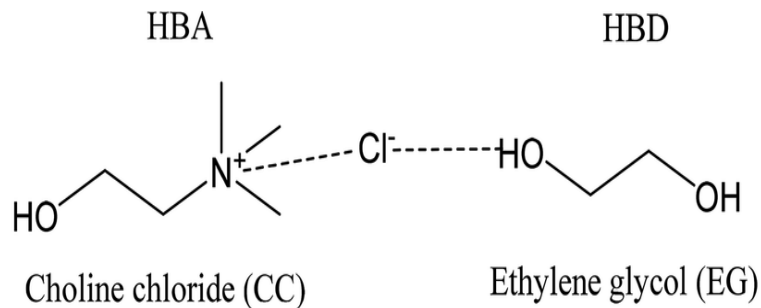
Gambar 2.1 Minyak Jelantah

2.2 Deep Eutectic Solvents (DES)

Deep Eutectic Solvent (DES) didefinisikan sebagai campuran dari dua atau lebih komponen, dapat itu cair atau solid dengan komposisi penurunan titik lebur yang tinggi menjadi satu cairan pada suhu kamar. DES terdiri dari senyawa organik yang berfungsi sebagai *hydrogen bond donors* (HBD) contohnya adalah amina, gula, alkohol, dan asam karboksilat yang dicampur dengan garam ammonium kuartener (Owczarek, dkk. dikutip Daely, 2020).

Deep Eutectic Solvent dibuat dengan cara menimbang HBD dan garam kuartener dan dimasukkan ke dalam sebuah wadah yang tertutup (hal ini disebabkan karena tingkat higroskopis bahan yang tinggi sehingga harus diisolasi dari uap air yang ada di udara), kemudian dilakukan pemanasan dan pengadukan hingga terbentuk cairan tidak berwarna (biasanya 2 jam pada 60°C) (Owczarek, et al., 2016).

DES memiliki akseptor ikatan hidrogen (HBA) dan donor ikatan hidrogen (HBD), sehingga mendukung proses pemecahan molekul analit target. HBA sering merupakan garam ammonium kuartener, sedangkan HBD terdiri dari amina, asam karboksilat, alkohol, poliol, atau karbohidrat. Mereka juga memiliki titik beku yang jauh lebih rendah daripada gabungan dua komponen (Andrey dikutip Taufik, 2020). Salah satu komponen yang paling luas digunakan untuk pembentukan DES adalah *choline chloride* (ChCl). ChCl sangat murah dan lebih ekonomis apabila harus diproduksi dalam skala besar, *biodegradable* dan tidak beracun. Suatu garam amonium kuartener yang dapat diekstrak dari biomassa atau disintesis dari cadangan fosil. Saat dikombinasikan dengan komponen aman sebagai donor ikatan hidrogen seperti urea, asam karboksilat terbarukan (misalnya oksalat, sitrat, suksinat atau amino asam) atau poliol terbarukan (misalnya gliserol, karbohidrat), ChCl mampu dengan cepat membentuk DES. Gambar ikatan hidrogen antara HBA dan HBD dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Sumber: Mahto, dkk., 2017

Gambar 2.2 Ikatan Hidrogen antara HBA dan HBD

2.2.1 Karakteristik DES

Sifat *deep eutectic solvent* yang tidak dapat berikatan dengan air sehingga memudahkan dalam proses ekstraksi cair-cair dengan efisiensi ekstraksi yang sangat baik (Daely, 2020). Pencampuran dua komponen yang bersifat aman (murah, terbarukan dan *biodegradable*), yang mampu membentuk campuran eutektik dan terjadi penurunan titik beku dan hasil DES yang diperoleh berupa cairan bening.

DES merupakan kandidat yang potensial untuk menggantikan *ionic liquid* karena memiliki *property physicochemical* yang hampir sama dengan ILs terutama tekanan uap yang bisa diabaikan yang menunjukkan bahwa DES termasuk non-volatile. Apabila dibandingkan dengan pelarut organik tradisional, DES merupakan pelarut organik yang lebih non-volatile (tidak mudah menguap) sehingga DES tidak mudah terbakar dan lebih mudah dalam penyimpanan (Aini dan Heryantoro, 2017). DES memiliki sifat yang hampir sama dengan *Iodine Liquids* (ILs), terutama potensi mereka sebagai pelarut yang dapat disesuaikan untuk jenis bahan kimia tertentu (Nkuku dan LeSuer, 2007).

Memiliki sifat yang hampir sama dengan Ionic Liquids (ILs), akan tetapi, DES tidak dapat dikatakan sebagai ILs, hal ini dikarenakan beberapa kelebihan seperti *biodegradable*, 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). Selain itu, dibandingkan dengan ILs tradisional, DES memiliki banyak keuntungan, seperti:

1. Harga rendah.
2. Inert secara kimia dengan air (memudahkan saat storage).
3. Mudah saat preparasi karena DES diperoleh hanya dengan mencampur dua komponen sehingga tidak memerlukan masalah pemurnian dan pembuangan limbah yang umumnya ditemui dengan ILS.
4. Kebanyakan dari DES adalah *biodegradable*, *biocompatible* dan tidak beracun.

Untuk alasan ini, DES berasal dari ChCl juga akrab disebut biokompatibel atau biorenewable cairan ionik dalam beberapa studi (Zhang dkk, 2012).

Untuk mengatasi harga yang tinggi dan toksisitas dari *Ionic Liquid Solvent* (ILs), maka dibuat suatu pelarut generasi baru bernama *Deep Eutectic Solvent* (DES). Salah satu jenis DES yang dapat digunakan adalah DES campuran *Choline Chloride* sebagai *Hidrogen Bond Acceptor* (HBA) dan *Ethylene Glycol* sebagai *Hidrogen Bond Donor* (HBD). Karakteristik DES yang dihasilkan melalui campuran *Choline Chloride* dan *Ethylene Glycol* dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Karakteristik DES Campuran *Choline Chloride* dan *Ethylene Glycol*

Rasio Molar ChCl:EG	Karakteristik		
	Warna	Wujud	Density (g/cm ³)
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

Pada uji ketahanan DES apabila larutan *choline chloride* (ChCl) dan *ethylene glycol* tidak ada perubahan warna dan bentuk maka larutan dapat dijadikan sebagai pelarut, dan apabila larutan membentuk padatan atau memiliki perubahan warna, maka larutan tidak bisa dijadikan pelarut (Harmidia, dkk., 2017).

2.2.2 *Choline Chloride*

Kolin klorida adalah senyawa organik yang memiliki rumus molekul (CH₃)₃NCH₂CH₂OHCl. 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 2.3.



Sumber: Dokumentasi Pribadi

Gambar 2.3 *Choline Chloride*

Sifat-sifat dimiliki oleh etilen glikol menurut sigmaaldrich.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/m³

b. Sifat Kimia

Bentuk kristal kolin tidak berwarna, higroskopis, dan bersifat basa. Kolin mudah larut dalam air, metilakohol, 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 $C_2H_6O_2$. 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 2.4.



Sumber: Tokopedia

Gambar 2.4 *Ethylene Glycol*

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 berwarna
- 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 Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif ramah lingkungan. Nama lain untuk jenis *fatty ester*. Umumnya merupakan monoalkil ester yang terbuat dari minyak tumbuh – tumbuhan (minyak nabati). Minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel dapat berasal dari kacang kedelai, kelapa, kelapa sawit, padi, jagung, jarak, papaya dan banyak lagi melalui proses transesterifikasi sederhana. (Mardiah dkk, 2006).

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). Adapun syarat mutu biodiesel tersebut dapat dilihat dari Tabel 2.3.

Keunggulan biodiesel dibandingkan dengan bahan bakar diesel dari minyak bumi. Penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar memiliki banyak keuntungan antara lain bersifat terbarukan dan ramah lingkungan (mengurangi emisi kendaraan), mampu melumasi mesin sekaligus sebagai bahan bakar sehingga dapat meningkatkan umur kendaraan, aman untuk disimpan dan ditransportasikan karena bahan bakar ini bersifat nontoxic dan biodegradable dan dapat mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil [Balat dan Balat, 2010]. Syarat mutu biodiesel dapat dilihat pada tabel 2.3.

2.4 Proses Pemurnian (Purifikasi) Minyak Jelantah 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.

Purifikasi biodiesel telah dilakukan dengan berbagai cara dan metode serta terus dikembangkan untuk menghasilkan biodiesel dengan kualitas terbaik. Metode purifikasi yang pernah dilakukan diantaranya pencucian basah (*wet washing*), pencucian kering (*dry washing*) dan purifikasi dengan membran (*membrane purification*). Namun masing-masing metode masih memiliki kekurangan yang harus diatasi. Seperti *wet washing* yang membutuhkan air dalam jumlah besar, membutuhkan *deionized water*, memungkinkan terbentuknya FFA melalui hidrolisis ester dengan kehadiran air, membutuhkan pengeringan produk untuk menghilangkan air sehingga meningkatkan biaya, terbentuknya emulsi karena kehadiran sabun yang dapat menurunkan yield biodiesel, tidak efisien secara waktu karena membutuhkan pencucian berulang kali, pemisahan biodiesel/air dan pengeringan biodiesel

Tabel 2.3 Syarat Mutu Biodiesel SNI 7182:2015 (Aini dan Heryantoro, 2017)

No	Parameter	Satuan	Batas Nilai
1.	Massa Jenis pada 40°C,	Kg/m ³	850 - 890
2.	Viskositas Kinematik pada 40°C,	Mm ² /s (cSt)	2,3 - 6,0
3.	Angka Setana		Min 51
4.	Titik Nyala	°C	Min 100
5.	Titik Kabut	°C	Maks 18
6.	Korosi bilah tembaga (3 jam, 50°C)		Maks nomor 3
7.	Residu Karbon		Maks 0,05
	- Dalam contoh asli	%-massa	Maks 0,3
	- Dalam 10% ampas distilasi		
8.	Air sedimen	%-vol	Maks 0,05
9.	Temperatur distilasi	°C	Maks 360
10.	Abu tersulfatkan	%-massa	Maks 0,02
11.	Belerang	Ppm-b (mg/kg)	Maks 50
12.	Fosfor	Ppm-b (mg/kg)	Maks 10
13.	Angka asam	Mg-KOH/g	Maks 0,8
14.	Gliserol Bebas	%-massa	Maks 0,02
15.	Gliserol Total	%-massa	Maks 0,24
16.	Kadar ester alkil	%-massa	Maks 96,5

menghasilkan limbah cair yang besar dan membutuhkan tangki pencuci dan tangki settling yang membutuhkan area besar. Sedangkan kekurangan untuk purifikasi dengan *dry washing* adalah biodiesel yang dimurnikan mungkin tidak memenuhi spesifikasi standar biodiesel. Sementara kekurangan dari metode purifikasi dengan membran adalah membran organik yang digunakan umumnya kurang stabil dan mudah rusak karena pelarut organik serta belum diaplikasikan pada industri skala besar (Atadashi

dkk, 2011; Stojkovic dkk, 2014). Untuk mengatasi kekurangan tersebut maka dikembangkan suatu pelarut yang bisa digunakan sebagai solvent dalam proses purifikasi yaitu *Ionic Liquid* (ILs).

Ionic liquid sering juga disebut *green solvent* memiliki potensi untuk menggantikan pelarut organik yang berbahaya dan mencemari lingkungan. *Ionic liquid* bisa melarutkan berbagai macam material organik, inorganik dan organometallic. *Ionic liquid* memiliki tekanan uap yang sangat rendah yang membuatnya tidak mudah terbakar dan aman diaplikasikan pada industri. Proses sintesis ILs biasanya terdiri dari banyak langkah, menggunakan beberapa reagen, dan memerlukan tahap pemurnian sebelum ILs bisa digunakan. Proses sintesis yang rumit, konsumsi energi yang besar dan bahan baku yang mahal menyebabkan biaya produksi menjadi tinggi sehingga secara ekonomis ILs tidak cocok diaplikasikan untuk skala industri. Selain itu penelitian tentang dekomposisi ILs pada tahap akhir proses masih dikembangkan, masalah toksisitas untuk sebagian besar *ionic liquid* belum diketahui dan hanya sedikit laporan mengenai toxicological properties yang tersedia, masih terdapat potensi toxicological terkait ILs karena ILs bisa membentuk produk hidrolisis yang berbahaya dan sulit terbiodegradable (Farzana, 2016). Pengembangan dari ionic liquid dengan biaya yang lebih murah yang disebut *deep eutectic solvent* atau DES. DES banyak menarik perhatian karena potensinya sebagai *solvent* yang lebih ramah lingkungan.

2.5 Proses Transesterifikasi

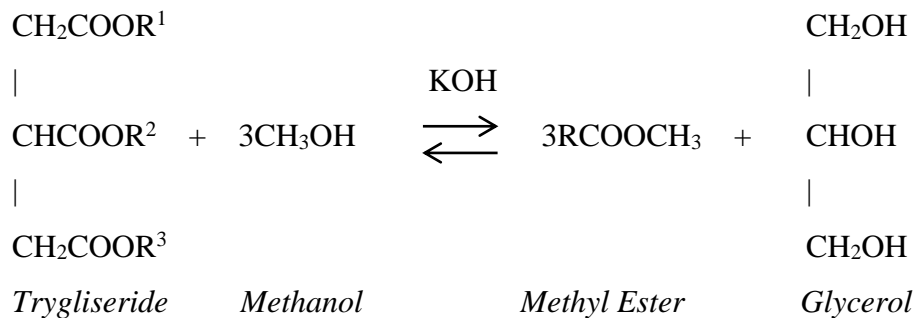
Proses transesterifikasi pada prinsipnya merupakan proses pengeluaran gliserin dari minyak dan mereaksikan asam lemak bebasnya dengan alkohol (biasanya methanol) menjadi metil ester menggunakan katalis basa (Hikayah, dkk., 2009). Katalis yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi yaitu alkali, asam, atau enzim. Alkali yang sering digunakan yaitu natrium metoksida (NaOCH_3), natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), kalium metoksida, natrium amida, natrium hidrida, kalium amida, dan kalium hidrida (Sprules and Price, 1950).

Transesterifikasi dipengaruhi oleh berbagai faktor, di antaranya waktu reaksi (Yuniawati dan Karim, 2009; Aziz, 2011), suhu (Kwartiningsih dkk, 2007; Aziz,

2011), jenis katalis, dan perbandingan rasio molar trigliserida dengan alkohol (Jagadale dan Jugulkar, 2012; Satriana dkk, 2012). Biodiesel disintesis dengan katalis basa Kalium Hidroksida (KOH) yang dilarutkan dalam metanol dan kemudian ditambahkan ke dalam bahan baku minyak goreng bekas yang telah dimurnikan dan diaduk selama 3 jam pada suhu 60 °C dengan rasio massa katalis : metanol : bahan baku adalah 1 : 40 : 100. KOH terbukti lebih baik daripada NaOH untuk proses transesterifikasi karena menghasilkan %FAME yang lebih tinggi (A. Petračić, dkk. 2020).

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 2.5 Tahap Tranesterifikasi