

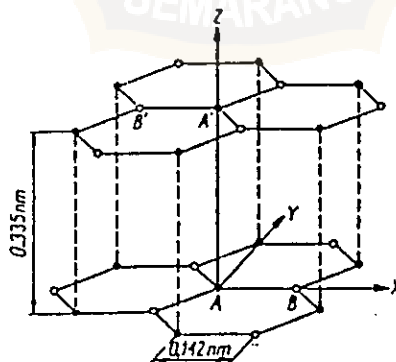
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Minyak goreng sisa pakai mengandung senyawa hasil degradasi dari zat warna alami minyak yang teroksidasi^[1]. Pada pengolahan kembali minyak goreng sisa pakai, zat warna tersebut dihilangkan dengan proses pemucatan. Pemucatan didasarkan pada peristiwa adsorpsi kotoran maupun zat warna oleh adsorben. Adsorben yang biasa digunakan untuk memucatkan minyak terdiri dari lempung aktif, arang dan karbon aktif.

2.1. Struktur dan Sifat Kimia Karbon Aktif

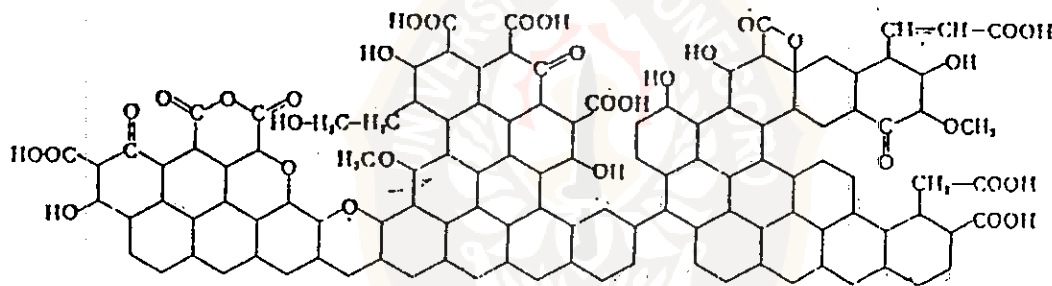
Penyelidikan dengan sinar x untuk mengetahui struktur pori karbon aktif yang dilakukan oleh Hoffman dan Wilms menunjukkan bahwa struktur karbon aktif menyerupai grafit yang lapisan-lapisannya tersusun secara paralel. Jarak atom C-C dalam tiap lapisan identik dengan kristal grafit, tetapi jarak antar lapisan pada struktur karbon aktif lebih besar dibandingkan kristal grafit yaitu $0,36 \text{ nm}$ ^[2]. Struktur grafit disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur grafit^[2]

Karbon aktif mengandung unsur yang terikat secara kimia yaitu oksigen dan hidrogen. Unsur tersebut dimungkinkan berasal dari bahan baku yang tertinggal akibat tidak sempurnanya proses karbonisasi atau karena terjadi ikatan kimia pada proses aktivasi.

Adanya oksigen dan hidrogen mempunyai pengaruh yang besar pada sifat karbon aktif. Unsur tersebut berkombinasi dengan atom-atom karbon membentuk gugus fungsional tertentu. Gugus fungsional tersebut mempunyai 2 tipe yaitu gugus fungsi yang menyebabkan permukaan karbon aktif bersifat asam atau basa. Karbon aktif dapat mengadsorpsi zat-zat tertentu dalam larutan baik melalui pori maupun pada permukaan yang memiliki gugus fungsional yang bersifat asam atau basa. Struktur permukaan karbon aktif disajikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Struktur permukaan karbon aktif^[2]

Menurut Bronsted dan Lewis, asam adalah suatu spesies yang dapat menyumbangkan proton atau menerima elektron, sedangkan basa adalah suatu spesies yang dapat menerima proton atau menyumbangkan elektron^[3].

2.2. Daya Serap Karbon Aktif

Sifat adsorpsi ditentukan dari ada tidaknya perubahan kimia yang terjadi antara adsorbat dan adsorben. Fisisorpsi disebut juga adsorpsi van der Waals, terjadi karena interaksi gaya molekuler. Fisisorpsi bersifat reversible, sehingga semua adsorbat dapat dilepaskan kembali dengan penurunan tekanan. Kemisorpsi terbentuk karena adanya tumpang tindih orbital molekul permukaan adsorben dan molekul adsorbat dengan membentuk kestabilan. Kemisorpsi bersifat irreversible, sehingga untuk melakukan desorpsi diperlukan energi yang besar^[4]. Pada umumnya adsorpsi berlangsung pada suhu tetap sehingga sering disebut adsorpsi isotermis.

Selama proses aktivasi, jarak antar elemen kristal menjadi bebas, yang menyebabkan jumlah pori pada karbon aktif menjadi lebih banyak. Struktur pori adsorben karbon aktif dibagi menjadi tiga kelompok yaitu makropori yang mempunyai jari-jari efektif lebih dari 50 nm yang merupakan ruang yang dapat dimasuki pelarut dan zat terlarut, mesopori dengan jari-jari efektif 2-50 nm yang merupakan ruang yang hanya dapat dimasuki pelarut dan zat terlarut yang sangat lembut dan mikropori dengan jari-jari efektif dibawah 2 nm merupakan ruang yang hanya dimasuki oleh pelarut saja. Pada karbon aktif mempunyai dua struktur mikropori yang overlap, yang pertama antara 0,6-0,7 nm merupakan mikropori spesifik dan yang kedua pori dengan jari-jari efektif 0,6-0,7 hingga 1,5-1,6 nm termasuk supermikropori. Struktur mikropori yang lebih kecil pada karbon dapat mengadsorpsi gas atau uap dan pori yang jari-jarinya lebih besar dapat mengadsorpsi molekul yang lebih besar seperti cairan maupun padatan lain^[2].

Bila molekul atau ion dalam zat padat tersusun dalam struktur geometri yang teratur, maka struktur tersebut disebut kristal. Sebaliknya jika molekul atau ion tersusun tidak teratur dalam zat padat disebut amorf.^[2] Karbon aktif merupakan zat padat yang bersifat amorf.

Sifat karbon aktif yang berongga, berbentuk amorf dan memiliki gugus fungsi tertentu pada permukaannya menyebabkan karbon aktif mampu menyerap gas, uap atau zat padat dalam larutan. Selain hal tersebut sifat karbon aktif yang tidak larut dalam air, asam, basa dan pelarut organik menyebabkan karbon aktif dapat digunakan sebagai adsorben.

2.3. Minyak Sawit

Minyak sawit diperoleh dari buah kelapa sawit (*Elqeis guineensis*). Warna daging buah putih kekuningan diwaktu muda dan berwarna jingga setelah tua. Minyak sawit mengandung trigliserida dari asam lemak jenuh dan tidak jenuh seperti asam miristat, asam palmitat, asam stearat, asam oleat dan asam linoleat^[1].

Tabel 2.1. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit

Asam Lemak	Persen
Asam miristat	21,1 – 5
Asam palmitat	40 – 46
Asam stearat	3,6 – 4,7
Asam oleat	39 – 45
Asam linoleat	7 – 11

2.3.1. Sifat fisiko kimia minyak

Sifat fisik minyak goreng meliputi warna, bau, dan flavor serta titik cair. Minyak termasuk suatu gliserida yang secara kimia dapat mengalami oksidasi,

hidrolisa dan hidrogenasi. Warna minyak ditentukan oleh adanya pigmen yang masih tersisa setelah proses isolasi minyak dari tumbuhan, karena asam lemak dan gliserida tidak berwarna. Komposisi minyak terdiri gliserida dan non gliserida misalnya zat warna. Warna kuning disebabkan adanya pigmen karotene atau tokoferol yang larut dalam minyak.

Sifat fisiko-kimia berada dalam suatu kisaran nilai, dan karena perbedaannya cukup kecil, nilai tersebut dinamakan konstanta. Konstanta fisik yang penting adalah berat jenis, indeks bias dan titik cair, sedangkan konstanta kimia yang penting adalah bilangan asam, bilangan peroksida dan bilangan iod.

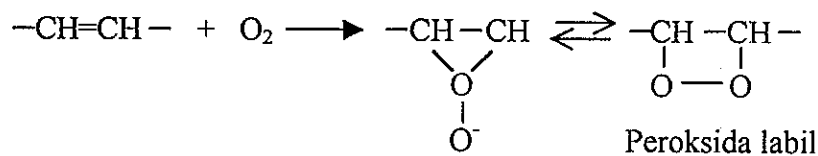
Mutu minyak goreng yang baik mempunyai kadar air kurang dari 0,1 % dan kadar kotoran lebih kecil dari 0,01 %, kandungan asam lemak bebas serendah mungkin (maksimal 3 %), bilangan peroksida di bawah 10 dalam 1000 g minyak, bebas dari warna merah dan kuning (pucat) tidak berwarna hijau, jernih dan kandungan logam berat serendah mungkin atau bebas dari ion logam^[5].

2.3.2. Pemanasan terhadap Minyak

Jika minyak dipanaskan pada suhu tinggi dengan adanya oksigen minyak akan mengalami oksidasi sehingga disebut oksidasi termal. Proses ini terjadi pada waktu menggoreng, misalnya pada lapisan permukaan minyak panas yang kontak dengan oksigen. Proses oksidasi pada minyak dapat terjadi baik pada suhu kamar maupun suhu tinggi misalnya saat minyak digunakan untuk menggoreng. Akibatnya pada penggunaan kembali minyak sisa pakai timbul rasa dan bau tidak enak, nilai gizi menurun, serta rusaknya asam lemak tak jenuh. Oksidasi terjadi pada ikatan tidak jenuh dalam asam lemak. Pada satu ikatan tidak jenuh dapat

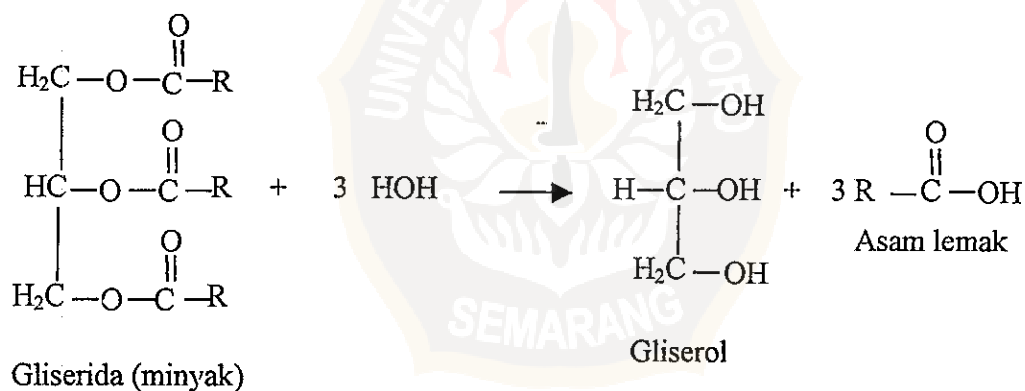
mengabsorpsi 2 atom oksigen, sehingga terbentuk persenyawaan peroksida yang labil.

Reaksi oksidasi pada minyak^[1]



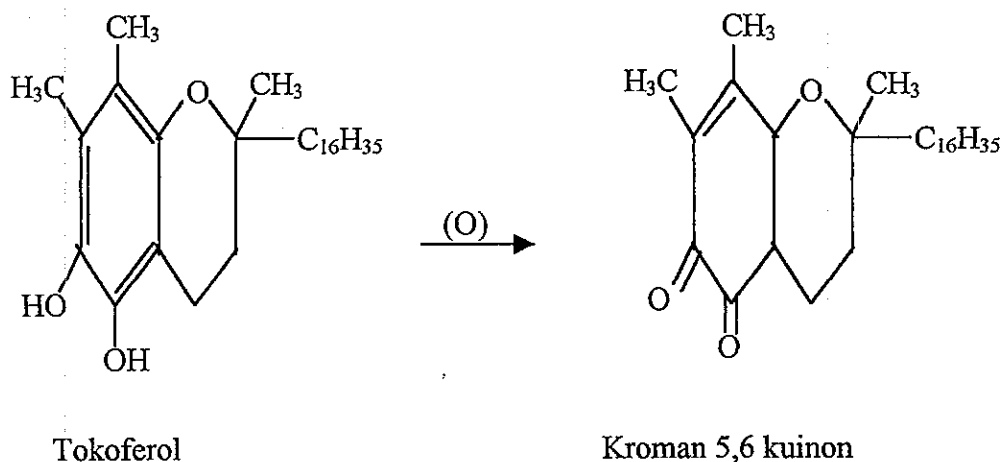
Proses penggorengan selain mengakibatkan minyak teroksidasi juga dapat terhidrolisa. Dalam reaksi hidrolisa, minyak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Reaksi hidrolisa yang dapat mengakibatkan kerusakan minyak terjadi karena terdapatnya sejumlah air dalam minyak tersebut.

Reaksi hidrolisa minyak^[1]



Pada umumnya minyak mengandung bahan berwarna, baik alamiah maupun yang dihasilkan selama proses pengolahan. Pigmen alamiah pada minyak nabati biasanya memberikan warna kuning yang berasal dari karoten dan tokoferol, serta klorofil yang memberi warna hijau. Perubahan warna minyak pada proses menggoreng dapat disebabkan karena oksidasi terhadap pigmen alamiah atau karena terlarutnya sisa bahan gorengan dalam minyak. Pigmen yang

teroksidasi misalnya tokoferol berubah menjadi kroman 5,6-kuinon yang berwarna coklat, dengan struktur sebagai berikut^[1] :



Selain akibat pigmen yang teroksidasi juga sisa bahan gorengan yang terlarut dalam minyak dapat juga menambah kepekatan warna minyak. Untuk pemakaian kembali minyak sisa maka zat warna tersebut perlu dihilangkan, karena akan memberikan penampakan yang kurang menarik pada hasil olahan. Adanya zat-zat yang tidak dikehendaki keberadaannya di dalam minyak sisa misalnya peroksida dan asam lemak bebas juga harus dikurangi.

2.4. Pemucatan

Akumulasi partikel pada permukaan disebut adsorpsi. Pemucatan termasuk peristiwa adsorpsi, dimana terjadi kontak antara dua fasa yaitu padat dan cair. Zat yang mengadsorpsi disebut adsorben dan material yang terserap disebut adsorbat. Peristiwa adsorpsi dapat terjadi karena pada adsorben yang pada umumnya berupa zat padat, terdiri dari atom-atom atau molekul-molekul yang saling menarik dengan gaya tarik van der Waals.

Faktor yang mempengaruhi adsorpsi [6,7,8].

1. Jenis adsorben

Tiap-tiap adsorben memiliki karakter yang berlainan. Daya adsorpsi dari adsorben yang berlainan jenis terhadap suatu zat yang sama, besarnya belum tentu sama.

2. Macam adsorbat

Jika adsorbat merupakan elektrolit maka adsorbat akan terionisasi sehingga bermuatan, yang menyebabkan gaya tarik menarik antara adsorbat dan adsorben menjadi lebih besar, sehingga kemampuan adsorpsinya lebih besar juga. Sebaliknya untuk adsorbat yang berupa zat nonelektrolit sukar terionisasi maka adsorpsinya kecil.

3. Konsentrasi masing-masing zat

Semakin besar konsentrasi adsorben atau adsorbat maka semakin besar daya adsorpsinya. Hal ini ditunjukkan dengan persamaan Freundlich^[7].

$$\frac{X}{m} = k X_e^{\frac{1}{n}}$$

dimana, X = adsorbat yang terserap adsorben

X_e = konsentrasi adsorbat dalam larutan

m = berat adsorben (g)

k,n = konstanta

Pada persamaan di atas terlihat bahwa zat yang diadsorpsi sebanding dengan konsentrasi, sehingga semakin besar konsentrasi semakin besar pula zat yang diadsorpsi.

4. Luas permukaan

Semakin luas permukaan adsorben akan semakin banyak pula zat yang diadsorpsi sehingga daya adsorpsi semakin besar juga.

5. Suhu

Naiknya suhu dapat mempercepat laju adsorpsi karena penurunan viskositas dari larutan sehingga meningkatkan penyebaran molekul zat terlarut sehingga padatan lebih cepat mengadsorpsi zat tersebut.

6. Tekanan

Penambahan tekanan pada suhu konstan misalnya dengan penggojogan akan mempermudah adsorpsi karena jarak adsorben dan adsorbat makin dekat sehingga dimungkinkan adsorpsi makin besar.

7. Waktu

Waktu dapat diatur untuk memperoleh daya adsorpsi suatu zat yang optimal.

Proses adsorpsi pada umumnya dilakukan pada suhu konstan yang disebut adsorpsi isoterm. Fenomena adsorpsi secara kuantitatif berdasar teori termodinamika dari Gibbs dan Van'n Hoff dibagi menjadi tiga katagori^[2,7,8]:

a. Teori monomolekuler

Teori tersebut menyatakan bahwa tebal lapisan permukaan terdiri dari satu molekul. Terjadinya karena adsorpsinya hanya mampu menyerap satu lapisan molekul dari zat yang diserap. Persamaan yang termasuk dalam teori ini adalah:

▪ Persamaan Freundlich

$$X/m = k X_e^{\frac{1}{n}}$$

Dimana X/m = konsentrasi adsorbat per gram adsorben

X_e = konsentrasi adsorbat dalam larutan

k, n = konstanta

- Persamaan Langmuir

$$\frac{X_e}{X/m} = \frac{1}{ab} + \frac{X_e}{a}$$

dimana a dan b adalah konstanta

- b. Teori polimolekuler

Teori ini menyatakan bahwa tebal lapisan permukaan terdiri dari beberapa molekul. Hal ini terjadi karena adsorben mampu menyerap lebih dari satu molekul dari zat yang diserap. Persamaan yang termasuk teori polimolekuler :

- Persamaan Harkins Juva

$$\ln P = \frac{-a}{2kT} (A^2 + 1)$$

dimana a = konstanta

k = tetapan Boltzman

T = suhu mutlak °K

A = luas permukaan

- Persamaan Brewenheur, Emmes, Teller (BET)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

dimana V = volume gas yang teradsorpsi pada P parsial yang menutupi permukaan

V_m = volume gas yang teradsorpsi atau tertutupi permukaan adsorben membentuk lapisan monomolekuler

P_0 = tekanan uap jenuh dari adsorben pada temperatur percobaan

C = konstanta, harganya secara pendekatan, yaitu :

$$C = e^{(E_1 - E_2)/RT}$$

c. Teori kapiler

Teori ini menyatakan bahwa permukaan adsorben terdiri dari pori-pori, dimana masing-masing pori memiliki kemampuan yang sama untuk menyerap satu molekul adsorbat. Adanya molekul dalam suatu pori tidak mempengaruhi tekanan dan daya adsorpsi yang lain. Persamaan yang termasuk teori ini:

Persamaan adsorpsi Gibbs

$$\epsilon = -\frac{\partial \gamma}{\partial C} - \frac{C}{RT} \text{ dimana, } C = \text{konsentrasi}$$

R = konstanta gas

T = suhu mutlak K

ϵ = konstanta ekseser solut dalam permukaan

$\frac{\partial \gamma}{\partial C}$ = kecepatan perubahan tegangan muka cairan

dengan bertambahnya konsentrasi solut

2.5. Kinetika Reaksi^[9]

Laju suatu reaksi dapat dinyatakan sebagai berkurangnya konsentrasi reaktan per satuan waktu atau bertambahnya produk per satuan waktu. Jika suatu reaksi A terdekomposisi menjadi produk B yang dilambangkan $A \longrightarrow B$, maka

$$\text{laju reaksi} = -\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt}$$

Hukum laju reaksi dalam bentuk differensial menjadi

$$\frac{dx}{dt} = k [A]^n \text{ dengan } x \text{ merupakan konsentrasi produk dan } k \text{ adalah konstanta laju}$$

reaksi serta n merupakan orde reaksi yang ditentukan melalui eksperimen.

Apabila suatu reaksi dari reaktan menjadi produk merupakan reaksi orde satu dengan a adalah konsentrasi reaktan dan x adalah pengurangan konsentrasi reaktan setiap waktu t serta konsentrasi reaktan pada waktu t dinyatakan dalam

$$a - x \text{ sehingga laju reaksi menjadi } = -\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\text{Dapat ditulis } \frac{dx}{dt} = k(a - x) \text{ atau } \frac{dx}{a - x} = k dt$$

Jika diintegrasikan menjadi $-\ln(a - x) = kt + \text{konstanta}$

Jika $t = 0, x = 0$ maka konstanta $= -\ln a$

$$\text{Sehingga } kt = \ln \left(\frac{a}{a - x} \right) \text{ bila dilogaritmakan menjadi } kt = 2,303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

Dari pengukuran absorbansi pada panjang gelombang tertentu pada variasi dapat dibuat grafik yang analog dengan persamaan:

$$k t = 2,303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

Dengan $a \sim A_0$ dan $(a - x) \sim A_t$ sehingga diperoleh persamaan sebagai fungsi absorbansi sebagai berikut:

$$k t = 2,303 \log \left(\frac{A_0}{A_t} \right)$$

A_0 dan A_t menyatakan absorbansi sebelum dan setelah pemucatan.