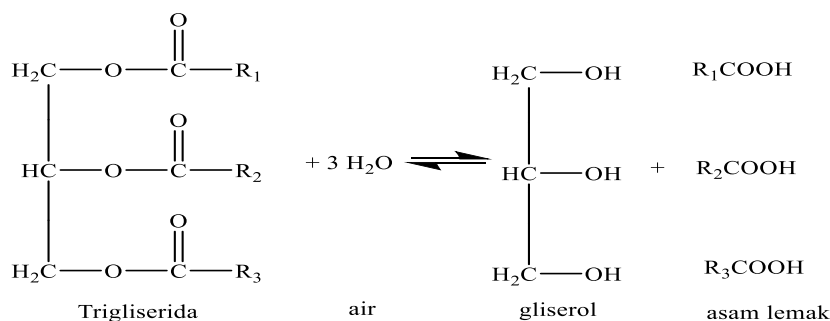


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak goreng

Minyak goreng adalah minyak yang berasal dari lemak tumbuhan atau hewan yang dimurnikan dan berbentuk cair dalam suhu kamar dan biasanya digunakan untuk menggoreng bahan makanan. Minyak dan lemak merupakan campuran dari ester-ester asam lemak dengan gliserol yang akan membentuk gliserida, ester-ester tersebut biasa disebut dengan trigliserida (Ketaren, 2005) (Gambar 2.1).



Gambar 2.1 Mekanisme Reaksi Trigliserida

Minyak goreng berfungsi sebagai medium pengantar panas, penambah rasa gurih, dan penambah nilai kalori bahan pangan. Mutu minyak goreng ditentukan oleh titik asapnya, yaitu suhu pemanasan minyak sampai terbentuk akrolein yang tidak diinginkan dan dapat menimbulkan rasa gatal pada tenggorokan (Winarno, 2004). Beberapa studi yang melakukan pengujian kimiawi terhadap minyak jelantah, memperlihatkan bahwa kualitas minyak menurun terutama pada bilangan peroksida dan bilangan asam dibandingkan dengan nilai rujukan yang disyarat. 9,10,11,12,13,14,15 Nilai rujukan yang dipakai di dalam negeri untuk

minyak goreng adalah nilai dari Standar Nasional Indonesia (SNI) seperti pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.2.

Tabel 2.1 Syarat Mutu Minyak Goreng

Kriteria uji	Satuan	Mutu
Keadaan		
Bau	-	Normal
Rasa	-	Normal
Warna	-	kuning
Kadar air	% b/b	0,01 – 0,30
Asam lemak bebas		
Asam laurat	% b/b	Maks 0,30
Asam linolenat	% b/b	Maks 2,00
Asam palmitat	% b/b	Maks 0,30
Asam oleat	% b/b	Maks 0,30
Bilangan asam	mg KOH/g	Maks 0,60
Bilangan peroksida	Mg O ₂ / 100 g	Maks 1,00

(Sumber : SNI 01-374102002)

Tabel 2.2 Informasi Nilai Gizi Minyak Kita

Informasi Nilai Gizi		
Jumlah per 100 mL		
Energi Total	kcal	810
Lemak Total	G	90
Lemak Jenuh	G	40
Protein	G	0
Karbohidrat	G	0
Gula	G	0
Garam (Natrium)	mg	0
Vitamin A	mcg	4877

(Sumber: Informasi Nilai Gizi Minyak Kita)

2.2 Minyak Jelantah

Pada minyak yang rusak terjadi proses oksidasi, polimerisasi dan hidrolisis. Proses tersebut menghasilkan peroksida yang bersifat toksik dan asam lemak bebas yang sukar dicerna oleh tubuh (Ketaren, 1986). Selama proses penggorengan suhu

semakin tinggi maka akan terjadi berbagai reaksi degradasi, yaitu autoksidasi, oksidasi termal, polimerisasi, siklasi, dan fission pada lemak atau minyak goreng (Chao dkk.,2001). Hal ini akan menghasilkan senyawa seperti keton, aldehid, polimer dan terjadinya dekomposisi asam lemak yang pada batas tertentu yang mengakibatkan minyak menjadi tidak layak lagi digunakan atau disebut sebagai minyak jelantah (Rukmini,2007; Lestari, 2010)

Minyak goreng bekas (jelantah) adalah minyak goreng yang sudah digunakan beberapa kali pemakaian oleh konsumen. Minyak jelantah memiliki warna yang tidak menarik dan berbau tengik, minyak jelantah juga mempunyai potensi besar dalam membahayakan kesehatan tubuh. Minyak jelantah mengandung radikal bebas yang setiap saat siap untuk mengoksidasi organ tubuh secara perlahan. Minyak jelantah kaya akan asam lemak bebas. Terlalu sering mengkonsumsi minyak jelantah dapat meningkatkan potensi kanker didalam tubuh. Menurut para ahli kesehatan, minyak goreng hanya boleh digunakan dua sampai empat kali untuk menggoreng (Pakpahan, dkk, 2013). Minyak jelantah memiliki kandungan nilai asam lemak bebas yang tinggi. Nilai tersebut dapat mencapai 5-30% (b/b), 3-40% (b/b). Efek dari nilai tersebut dapat menimbulkan reaksi penyabunan apabila nilai tersebut bereaksi dengan kalium atau natrium hidroksida (Kartika dan Widyaningsih, 2012).

2.2.1 Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas merupakan produk reaksi hidrolisis trigliserida (minyak). Oksidasi asam lemak bebas akan menghasilkan bau dan rasa yang tidak enak. Oleh karena itu, bilangan asam (BA) dalam minyak sering digunakan sebagai salah satu parameter kerusakan minyak goreng bekas pakai (Kusumastuti, 2004). Penyebab pertama dari peristiwa oksidasi dan hidrolisis menyebabkan adanya sejumlah kandungan asam lemak bebas pada minyak yang telah rusak. Kandungan tersebut menunjukkan adanya asam lemak bebas pada minyak jelantah. Kandungan jenis asam lemak dalam minyak akan menentukan kualitas dan kemudahan minyak tersebut dalam mengalami kerusakan. Minyak yang terdiri dari banyak asam lemak tak jenuh

(unsaturated) akan lebih mudah rusak dan tidak sesuai untuk digunakan dalam proses pemanasan suhu tinggi dalam waktu lama. Mengetahui komposisi asam lemak suatu minyak menjadi penting untuk menentukan kualitas dan kesesuaian penggunaan. Semakin lama minyak digoreng semakin tinggi pula kandungan asam lemak bebas yang terbentuk (Lawler, 2002).

2.2.2 Bilangan Peroksida

Peningkatan bilangan peroksida pada setiap penggorengan disebabkan oleh reaksi oksidasi oksigen terhadap minyak pada saat penggorengan (Astuti et al, 2015)., bilangan peroksida yang tinggi juga dapat diakibatkan oleh lamanya penggorengan (Alyas et al, 2006; Hasibuan, 2014). Konsumsi minyak yang mengandung peroksida akan membentuk radikal bebas di dalam tubuh. Radikal bebas merupakan senyawa yang berbahaya bagi kesehatan tubuh karena dapat menyebabkan kerusakan DNA sel, kematian sel dan berpotensi menimbulkan kanker. Radikal bebas dapat memicu terjadinya kanker paru, kanker kulit, kanker kolon dan kanker esophagus.

Peroksida terbentuk pada tahap inisiasi oksidasi. Sebuah atom hidrogen yang terikat pada suatu atom karbon yang letaknya di sebelah atom karbon lain yang mempunyai ikatan rangkap dapat disingkirkan oleh suatu energi kuantum sehingga membentuk radikal bebas. Pada tahap inisiasi oksidasi ini hidrogen diambil dari senyawa asam lemak tidak jenuh menghasilkan radikal bebas (Winarno, 1986), Molekul-molekul minyak yang mengandung radikal bebas mengalami oksidasi. Kemudian radikal ini bereaksi dengan oksigen membentuk radikal peroksi (peroksida aktif), yang selanjutnya dapat membentuk hidroperoksida bersifat sangat tidak stabil dan mudah pecah menjadi senyawa dengan rantai karbon yang lebih pendek sehingga dapat mengambil hidrogen dari molekul tak jenuh lain menghasilkan peroksida dan radikal bebas yang baru. Hal ini dipercepat oleh radiasi tinggi, energi panas, katalis logam, atau enzim. Senyawa dengan rantai C lebih pendek ini adalah asam lemak

lemak, aldehid-aldehid, dan keton yang bersifat volatil dan menimbulkan bau tengik pada lemak (Winarno, 1986).

2.3 Tanah Lempung

Tanah lempung adalah tanah yang memiliki partikel-partikel mineral yang termasuk bahan anorganik dan bahan koloid yang menghasilkan sifat-sifat plastis pada tanah bila dicampur dengan air (Grim, 1953). Mineral lempung terdiri dari silikon, aluminium, dan oksigen, penyusun lainnya berupa magnesium, besi, alkali, dan alkali tanah yang jumlahnya relatif kecil. Sifat-sifat yang dimiliki tanah lempung yaitu; ukuran butir halus (kurang dari 0,002 mm), permeabilitas rendah, kenaikan air kapiler tinggi, bersifat sangat kohesif, kadar kembang susut yang tinggi, proses konsolidasi lambat (Hardiyatmo, 1999). Lempung sangat penting dalam kimia tanah, karena mempunyai kimia permukaan yang berbeda dari butiran mineral yang berukuran lebih besar dan lempung memiliki komposisi yang sangatimbang antara fraksi kasar dan halus, dan juga sering dianggap sebagai tekstur yang optimal untuk pertanian. Kebanyakan mineral-mineral dalam lempung tanah berukuran kristalin, struktur tidak teratur atau amorf, yang mana dalam keadaan amorf lempung umumnya tidak mempunyai bentuk yang dapat dikenal ataupun susunan internal atom secara geometris. Ada beberapa dari lempung dapat bersifat amorf, seperti gel-gel silika, alumina, dan besi oksida (Tan, 1992).

2.3.1 pH Tanah

pH tanah yang dimaksud adalah banyaknya konsentrasi ion H pada suatu sampel tanah. Menurut Tan (1991) kebanyakan partikel lempung berinteraksi dengan ion H^+ . telah tersedia banyak bukti bahwa suatu lempung jenuh hydrogen mengalami dekomposisi spontan. Ion hydrogen menerobos lapisan octahedral dan menggantikan atom Al. aluminium yang dilepaskan kemudian dijerap oleh kompleks lempung dan suatu kompleks lempung-Al-H terbentuk dengan cepat ion Al dapat terhidrolisis dan menghasilkan ion H^+ seperti terlihat pada reaksi berikut

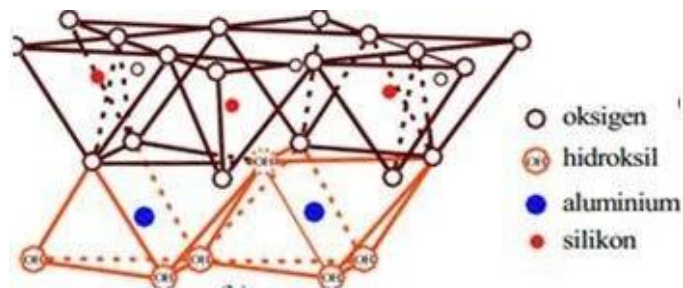
ini :



Reaksi tersebut menyumbang pada peningkatan konsentrasi ion H^+ dalam tanah.

2.3.2 Mineral Lempung

Mineral lempung dapat terbentuk dari hasil dekomposisi silikat primer berupa Si-O tetrahedral yang mana satu atom Si^{4+} dapat berikatan dengan 4 atom oksigen dan Al-O oktahedral, yaitu satu atom Al^{3+} berikatan dengan enam atom oksigen. Pada penggantian Si dengan satu atom Al dalam molekul tetrahedral atau penggantian Al dengan kation yang bervalensi dua, contohnya Fe^{2+} dan Mg^{2+} dalam molekul oktahedral sering terjadi. Seiring banyak terjadinya penggantian dalam struktur tetrahedral dan oktahedral serta perbandingan antara jumlah struktur oktahedral dengan tetrahedral merupakan faktor pembeda utama antara mineral-mineral lempung (Evangelou, 1998). Mineral lempung memiliki struktur yang berlapis, yaitu tersusun oleh lapisan aluminat dan lapisan silikat. Berdasarkan susunan lapisannya mineral lempung dapat dibedakan menjadi dua kelompok utama, yaitu kelompok kaolinit yang mempunyai lapisan 1:1, dan kelompok smektit dapat dilihat pada Gambar 2.2 memiliki lapisan 2:1.



Gambar 2.2 diagram struktur lapisan kaolinit (Lapendes 1978)

Komposisi kimia dari kaolinit yaitu SiO_2 46%, Al_2O_3 39,5% dan air 14,0%. Warna kaolinit murni umumnya putih, putih kelabu, kekuning-kuningan atau kecoklat-coklatan (Sanchez, 1976). Ukuran partikel bervariasi dengan diameter antara 0,1-1 μm . Nilai kapasitas tukar kation (KTK) berada pada 1- 10 meq/100g (Evangelou, 1998). Kaolinit mempunyai muatan negatif yang berubah-ubah, atau tergantung pada pH. Dilihat dari strukturnya, posisi dari gugus-gugus OH membuka kemungkinan untuk disosiasi H^+ , yang merupakan faktor penyebab terbentuknya muatan berubah-ubah, terutama pada gugus hidroksil pada permukaan terbuka dari situs oktahedral. Partikel kaolinit tidak mudah dihancurkan dikarenakan dari kekokohan ikatan strukturnya, hal tersebut yang menjadi penyebab sifat-sifat plastisitas dan daya mengerut dan mengembang yang rendah. Luas permukaannya yang sempit membatasi kapasitas jerapan kation. Luas permukaan spesifiknya yaitu 7-30 m^2/g (Tan, 1992).

2.4 Aktivasi

Menurut Manohar dkk., dalam Musyahadah (2010) untuk meningkatkan daya adsorpsi lempung dapat dilakukan dengan aktivasi menggunakan senyawa asam, basa, kation surfaktan, dan polihidroksikation. Modifikasi lempung teraktivasi asam sulfat dan terinterkalasi surfaktan benzalkonium klorida dilakukan dengan dua tahap (Suarya dan Suirta, 2017) yaitu:

- 1) Lempung diaktivasi dengan asam sulfat
- 2) Interkalasi surfaktan BKC 3% ke dalam antar lapis lempung.

2.4.1 Aktivasi dengan asam

Kapasitas adsorpsi dapat ditingkatkan dengan dua cara yaitu pemanasan dan kontak asam. Pada proses pemanasan lempung dipanaskan pada temperatur 300-350°C untuk memperluas permukaan butiran (Zulkarnaen dkk, 1990). Sedangkan dengan cara kontak asam mempunyai tujuan untuk menukar ion-ion K^+ , Na^+ , Ca^{2+} pada lempung dengan ion H^+ dalam ruang antar lapis dan melepas ion Al^{3+} , Fe^{3+} ,

Mg^{2+} dan pengotor lainnya dari kisi-kisi struktur sehingga secara fisik lempung lebih aktif. Secara umum jenis asam yang digunakan adalah asam sulfat (Suhala dan Arifin, 1997). Aktivasi dengan asam sulfat telah dilakukan pada penelitian Nugrhaningtyas (2016), yang menyatakan bahwa lempung dengan diaktivasi H_2SO_4 4 N dapat meningkatkan porositas, keasaman permukaan terjadi karena lempung dapat mengalami perubahan struktur montmorillonit sehingga memiliki sifat yang lebih efektif sebagai pendukung katalis. Perubahan struktur terjadi pada luas permukaan dan mempunyai keasaman permukaan yang maksimal. Asam sulfat (H_2SO_4) adalah asam yang mempunyai valensi dua, hal tersebut dikarenakan dapat melepas dua ion H^+ untuk ditukarkan. Asam sulfat dikenal sebagai oksidator pada suhu tinggi yang dapat melarutkan senyawa-senyawa organik. Modifikasi lempung akan diawali dengan proses aktivasi lempung menggunakan asam sulfat, yang bertujuan untuk menghomogenkan kation antar lapis dari lempung (Diaz dan Santos, 2001 dalam Suarya dan Suirta, 2017).

2.4.2 Aktivasi dengan Kation Surfaktan

Modifikasi lempung juga dapat dilakukan dengan cara menyisipi bahan lain ke dalam antarlapis lempung dengan metode interkalasi. Interkalasi merupakan suatu proses penyisipan spesies kimia secara reversibel ke dalam antarlapis suatu struktur yang mudah mengembang (antarlapis silikat montmorillonit) tanpa merusak strukturnya. Interkalasi didasari atas pertukaran kation yang terdapat pada antarlapis lempung, seperti Na^+ , K^+ , dan Ca^{2+} . Interkalasi ke dalam struktur lempung mengakibatkan peningkatan luas permukaan, basal spacing (jarak dasar antarlapis silikat montmorillonit), dan keasaman permukaan yang berpengaruh terhadap daya adsorpsinya (Sekarini, 2005).

Jenis surfaktan yang sering digunakan para peneliti adalah ammonium kuarterner, misalnya benzalkonium klorida. Pada proses interkalasi, jenis surfaktan ini akan menghasilkan nano ruang dua dimensi pada antarlapis lempung. Nano ruang

dua dimensi ini terjadi melalui interaksi antara ion organo ammonium dengan ruang antar lapis silikat sehingga menyebabkan terbukanya ruang pada antar lapis sampai ke ukuran nano. Pertukaran antara kation antar lapis dengan ion organoamonim ini akan menghasilkan perubahan sifat permukaan pada kisi-lapis lempung (Ogawa dan Kuroda, 1997). Proses interkalasi surfaktan akan menjadi lebih mudah terjadi apabila kation antar lapis telah homogen. Penggunaan benzalkonium klorida untuk modifikasi lempung jenis bentonit telah dilakukan. Pada penelitian ini yang dipilih sebagai interkalat adalah surfaktan kationik dimana R berupa alkil C_8H_{17} sampai $C_{18}H_{37}$. Surfaktan BKC termasuk golongan yaitu benzalkonium klorida (BKC), dengan rumus molekul $C_9H_{13}ClNR$, ammonium klorida. Surfaktan jenis amonium klorida sering dipakai untuk interkalasi karena menghasilkan nano ruang dua dimensi pada antar lapis lempung. Nano ruang dua dimensi ini terjadi melalui interaksi antara ion organoamonium dengan ruang antarlapis lempung dalam lapis silikat sehingga menyebabkan terbukanya ruang antarlapis yang menghasilkan perubahan pada kisi lapis lempung (Susianah, 2005).

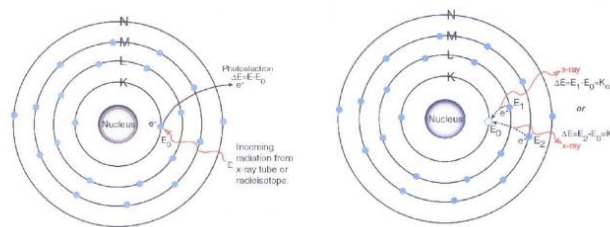
2.5 Karakterisasi Menggunakan Fluorensasi Sinar - X (XRF)

Spektrometer XRF (Gambar 2.3) adalah alat uji yang digunakan untuk analisis unsur yang terkandung dalam bahan secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif memberikan informasi jenis unsur yang terkandung dalam bahan yang dianalisis, yang ditunjukkan oleh adanya spektrum unsur pada energi sinar-x karakteristiknya. Sedangkan analisis kuantitatif memberikan informasi jumlah unsur yang terkandung dalam bahan yang ditunjukkan oleh ketinggian puncak spektrum.



Gambar 2.3 Alat Sinar – X Fluoresensi (XRF)

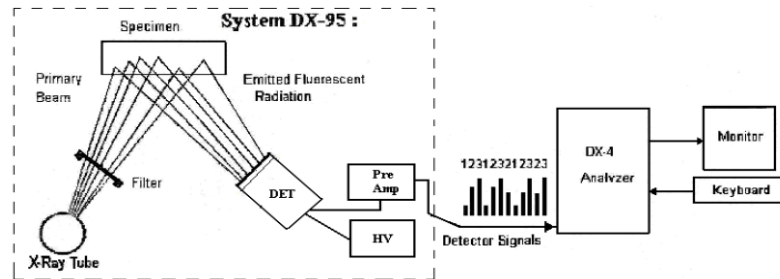
Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-x karakteristik yang terjadi dari peristiwa efek fotolistrik. Efek fotolistrik terjadi karena elektron dalam atom target (sampel) terkena sinar berenergi tinggi (radiasi gamma, sinar-x). Bila energi sinar tersebut lebih tinggi daripada energi ikat elektron dalam orbit K, L atau M atom target, maka elektron atom target akan keluar dari orbitnya. Dengan demikian atom target akan mengalami kekosongan elektron. Kekosongan elektron ini akan diisi oleh elektron dari orbital yang lebih luar diikuti pelepasan energi yang berupa sinar-x. Sinar-x yang dihasilkan merupakan suatu gabungan spektrum sinambung dan spektrum berenergi tertentu (discrete) yang berasal dari bahan sasaran yang tertumbuk elektron. Jenis spektrum discrete yang terjadi tergantung pada perpindahan elektron yang terjadi dalam atom bahan. Spektrum ini dikenal sebagai spektrum sinar-x karakteristik. Proses terjadinya sinar-X Fluoresensi (XRF) ditampilkan pada Gambar 2.4 berikut.



Gambar 2.4 Proses Terjadinya Sinar – X Fluoresensi (XRF)

Prinsip kerja alat XRF adalah sebagai berikut : sinar-x fluoresensi yang dipancarkan oleh sampel dihasilkan dari penyinaran sampel dengan sinar-x primer dari tabung sinar-x (*X-Ray Tube*), yang dibangkitkan dengan energi listrik dari sumber tegangan sebesar 1200 volt. Bila radiasi dari tabung sinar-x mengenai suatu bahan maka elektron dalam bahan tersebut akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih rendah, sambil memancarkan sinar-x karakteristik. Sinar-x karakteristik ini ditangkap oleh detektor diubah ke dalam sinyal tegangan (*voltage*), diperkuat oleh Preamp dan dimasukkan ke analyzer untuk diolah datanya.. Energi maksimum sinar-x primer (keV) tergantung pada tegangan listrik (kVolt) dan kuat arus (μ Ampere). Fluoresensi

sinar-x tersebut dideteksi oleh detektor SiLi. Pada Gambar 2.5 ditunjukkan skema analisis sistem menggunakan DX-95.



Gambar 2.5 Skema Sinar – X Fluoresensi (XRF)

2.6 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan suatu proses terjadinya peristiwa penyerapan suatu zat pada permukaan atau antar fasa, dimana molekul dari suatu materi terkumpul pada bahan pengadsorpsi. Materi atau partikel yang diadsorpsi disebut adsorbat, sedangkan bahan yang berfungsi sebagai pengadsorpsi disebut adsorben. Adsorpsi terjadi karena adanya interaksi gaya permukaan padatan dengan molekul - molekul adsorbat. Energi adsorpsi yang dihasilkan bergantung pada tipe adsorpsi yang terjadi (Gregg S.J, 1982), yaitu:

1. Adsorpsi Fisika

Adsorpsi fisika disebabkan oleh gaya Van Der Waals (penyebab terjadinya kondensasi gas untuk membentuk cairan yang ada pada permukaan adsorben).

2. Adsorpsi Kimia

adsorpsi kimia terjadi reaksi antara zat yang diserap dengan adsorben, banyaknya zat yang teradsorpsi tergantung pada sifat khas zat padatnya yang merupakan fungsi tekanan dan suhu (Atkins, 1997).

2.7 Pemurnian Minyak Jelantah

Pemurnian merupakan tahap pertama dari proses pemanfaatan minyak goreng bekas, yang hasilnya dapat digunakan sebagai minyak goreng kembali atau sebagai bahan baku produk untuk pembuatan sabun mandi. Tujuan utama pemurnian minyak goreng ini adalah menghilangkan rasa serta baunya yang khas, warna yang kurang menarik dan memperpanjang daya simpan sebelum digunakan kembali (Susinggih, dkk, 2005). Lempung banyak diaplikasikan sebagai adsorben, resin penukar ion, katalis dan penyangga katalis, aditif pada sintesis membran, bahan dasar komposit, dan lainnya. Oleh karena itu, usaha dari pengembangan lempung harus terus ditingkatkan agar memperoleh daya guna yang beragam dan menguntungkan. Menurut kajian Manohar dkk, dalam Musyahadah (2010) untuk meningkatkan daya adsorpsi lempung dapat dilakukan dengan memodifikasi lempung secara kimia yang dapat dilakukan aktivasi menggunakan asam, basa, kation surfaktan, dan polihidroksikation. Pemurnian minyak goreng ini meliputi 2 tahap proses yaitu :

1. Penghilang kotoran

Penghilang kotoran merupakan proses pengendapan dan memisahkan kotoran akibat bumbu dari bahan pangan yang bertujuan untuk menghilangkan partikel halus tersuspensi atau terbentuk koloid seperti protein, karbohidrat, garam, gula, dan bumbu rempah-rempah yang digunakan menggoreng bahan pangan.

2. Pemucatan (*bleaching*)

Pemucatan (*bleaching*) ialah suatu tahap proses pemurnian untuk menghilangkan zat-zat warna yang tidak disukai dalam minyak. Pemucatan ini dilakukan dengan mencampur minyak jelantah dengan sejumlah kecil adsorben, seperti tanah serap, lempung aktif dan arang aktif atau dapat juga menggunakan bahan kimia, Ketaren (1986).