

## BAB III DASAR TEORI

### 3.1. Lemak

Lemak dan minyak merupakan senyawaan trigliserida atau triasgliserol, yang berarti “triester dari gliserol” . Jadi lemak dan minyak juga merupakan senyawaan ester . Hasil hidrolisis lemak dan minyak adalah asam karboksilat dan gliserol . Asam karboksilat ini juga disebut asam lemak yang mempunyai rantai hidrokarbon yang panjang dan tidak bercabang.

Lemak dan minyak sering kali diberi nama derivat asam-asam lemaknya, yaitu dengan cara menggantikan akhiran at pada asam lemak dengan akhiran in , misalnya :

1. Tristearat dari gliserol diberi nama tristearin
2. Tripalmitat dari gliserol diberi nama tripalmitin

selain itu , lemak dan minyak juga diberi nama dengan cara yang biasa dipakai untuk penamaan suatu ester, misalnya:

1. Triestearat dari gliserol disebut gliseril tristearat
2. Tripalmitat dari gliserol disebut gliseril tripalmitat

(Herlina, 2002)

Trigliserida merupakan molekul besar yang tersusun dari sejumlah molekul yang lebih kecil melalui reaksi dehidrasi. Lemak (fat) terbuat dari dua jenis molekul yang lebih kecil: gliserol dan asam lemak. Pembuatan lemak, tiga molekul asam lemak masing-masing menggabungkan diri dengan gliserol melalui tautan ester, ikatan antara gugus hidroksil dan gugus karboksil. Dengan demikian, lemak yang dihasilkan, yang juga disebut triasilgliserol(triacylglycerol), terdiri dari tiga asam lemak yang tertaut pada satu molekul gliserol (Campbell, 2008).

Suatu trigliserida  $R_1 - COOH$ ,  $R_2 - COOH$  dan  $R_3 - COOH$  ialah molekul asam lemak yang terikat pada gliserol. Ketiga molekul asam lemak boleh

memiliki molekul yang berbeda. Asam lemak yang ada di alam antara lain yaitu asam palmitate, stearate, oleat, dan linoleate (Poedjiadi A. T., 2015)

### **3.2. Minyak jelantah**

Minyak jelantah adalah minyak yang telah digunakan lebih dari dua atau tiga kali penggorengan, dan dikategorikan sebagai limbah karena dapat merusak lingkungan dan dapat menimbulkan sejumlah penyakit (Alamsyah, 2017). Minyak jelantah dapat membahayakan kesehatan jika di konsumsi karena trigliserida yang terdapat dalam minyak jelantah telah mengalami kerusakan akibat terjadinya reaksi oksidasi pada saat pemanasan yang mengakibatkan minyak jelantah bersifat carsinogenik (penyebab kanker) (Haryanto, 2015). Minyak jelantah juga dikatakan minyak yang sudah rusak, kerusakan tersebut dapat dilihat dari tingginya bilangan peroksida dalam minyak jelantah, Semakin tinggi bilangan peroksida pada minyak maka semakin tinggi kerusakan minyak tersebut (Astuti, 2015).

Minyak jelantah yang digunakan untuk menggoreng makanan maka makanan tersebut dapat menyerap produk degradasi seperti radikal bebas, yang menyebabkan perubahan pada organ tubuh manusia antara lain yaitu bertambahnya berat organ ginjal, dan hati serta timbulnya berbagai penyakit seperti kanker, hipertensi dan Obesitas (Wijaya, 2015).

### **3.3. Enzim**

Enzim adalah suatu protein yang berfungsi sebagai biokatalisator. Kebanyakan enzim adalah protein ( sedikit ribonukleoprotein ditemukan dan beberapa dari kelompok ini, aktivitas katalitiknya lebih dominan RNA ketimbang protein). Enzim mengkatalisis reaksi kimia yang berlangsung dalam sel tubuh ( Saryono,2011)

Sifat enzim adalah spesifik terhadap substratnya sehingga reaksi kimia yang terjadi akan menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi enzim dengan substrat. Enzim sangat bermanfaat untuk aplikasi dalam bidang

pangan, kesehatan, farmasi, energy alternatif dan lain sebagainya (Susanti, 2017).

Enzim juga merupakan zat katalis yang mempercepat reaksi kimia, dengan menurunkan energy aktivasi yang diperlukan agar terjadi reaksi. Energy aktivasi yang diturunkan ini berakibat pada banyaknya tabrakan energi yang akan memiliki energi melebihi energy aktivasi, sehingga reaksi berlangsung lebih cepat dari yang seharusnya. Enzim hanya mempengaruhi laju reaksi, tidak mengubah proporsi reaktan dan produk yang akan dihasilkan setelah laju reaksi tercapai (Starr, 1984).

Minyak dan lemak merupakan sumber energi bagi manusia (9 kal/g), wahana bagi vitamin larut lemak seperti vitamin A, D, E, dan K, meningkatkan citarasa dan kelezatan makanan dan memperlambat rasa lapar. Berdasarkan sumber minyak dan lemak dibagi dua yaitu minyak hewani dan nabati. Minyak hewani seperti minyak ikan, sapi dan domba, sedangkan minyak nabati seperti minyak kelapa, minyak sawit, minyak kacang dan minyak zaitun. Dari segi kandungan kimia, minyak disusun oleh asam lemak jenuh, asam lemak tidak jenuh tunggal dan asam lemak tidak jenuh jamak (Yusuf, 2012).

#### 3.4. Enzim Lipase

Enzim lipase sendiri adalah enzim yang bekerja dengan menghidrolisis lipid trigliserida. lipase yang dapat berfungsi sebagai biokatalis dalam pelarut organik anhidrat menawarkan kemungkinan baru seperti pergeseran kesetimbangan termodinamika, mendukung sintesis, memungkinkan penggunaan substrat hidrofobik, kontrol atau memodifikasi enzim selektivitas oleh rekayasa pelarut, menekan reaksi samping tergantung air yang tidak diinginkan, meningkatkan stabilitas termal enzim (s) dan juga meminimalkan kemungkinan kontaminasi (Kumar, 2016).

Lipase di alam terjadi secara luas dan dapat diproduksi oleh banyak mikroorganisme dan *eukariota* yang lebih tinggi. Pada hewan, lipase yang diperoleh dari babi dan pankreas. Enzim yang dihasilkan oleh kelenjar

pancreas selanjutnya akan dialirkan ke dalam usus 12 jari, selain pancreas enzim lipase juga dihasilkan oleh lambung namun lipase yang dihasilkan oleh lambung tidak sebanyak lipase yang dihasilkan oleh pancreas. Lipase dalam organisme terlibat dalam beberapa langkah-langkah metabolisme lipid, termasuk pencernaan, lemak, adsorpsi, pemulihan, dan metabolisme lipoprotein. Pada tanaman, lipase hadir dalam biji tanaman yang lebih tinggi, seperti biji jarak dan canola (*Brassica napus*). Lipase juga ditemukan di beberapa jaringan cadangan energi tanaman. Namun, untuk produksi enzim industri, mikroorganisme adalah sumber yang lebih disukai, begitu mereka memiliki waktu pembuatan yang lebih singkat, hasil konversi substrat yang tinggi menjadi produk serbaguna yang besar untuk kondisi lingkungan dan, produk sederhana dalam proses manipulasi genetik dan sedang dalam keadaan budidaya (Ribeiro, 2011).

Enzim berfungsi sebagai biokatalisator yang biasanya digunakan sebagai katalis, dimana katalis itu sendiri berfungsi untuk mempercepat jalannya reaksi. Enzim memiliki kecepatan  $10^8$  sampai  $10^{11}$  kali lebih cepat dibandingkan dengan kinetika lainnya dalam mempercepat reaksi. Enzim juga dapat menurunkan atau memperkecil energy aktivasi suatu reaksi kimia. proses kerja enzim sebagai katalis yaitu enzim mengubah senyawa yang disebut substrat menjadi senyawa yang baru sebagai produk dan senyawa enzim tidak berubah dalam reaksi tersebut (Supriyatna, 2015).

Enzim lipase merupakan enzim hidrolitik yang sekaligus mempunyai aktifitas esterase, sehingga enzim lipase dapat digunakan untuk produksi alkil ester dengan bahan baku trigliserida dan alcohol (Susanty, 2013). Enzim lipase dapat digunakan sebagai katalis yang baik jika berada dalam suhu yang optimum, dalam penelitian yang dilakukan oleh Wardoyo dkk. mengungkapkan bahwa laju reaksi akan meningkat seiring dengan adanya kenaikan temperatur sampai pada batas optimalnya, karena enzim akan terdeaktivasi pada temperatur yang terlalu tinggi (Wardoyo, 2015).

Tabel 1. Kestabilan termal enzim lipase pada reaksi hidrolisis

Temperature	FFA enzim lipase bebas (%)	FFA enzim lipase terimobilisasi (%)
Normal	62,82	52,32
35 °C	67,58	54,89
40 °C	71,53	56,08
45 °C	43,00	52,51
50 °C	25,95	48,55

### 3.5. Imobilisasi

Imobilisasi adalah proses pengembangan suatu larutan atau zat dalam material berpori. Imobilisasi memiliki jenis pembawa dan proses imobilisasi telah direkomendasikan. Namun dalam imobilisasi enzim lipase yang sudah ada terlalu mahal untuk digunakan sebagai produksi biodiesel. Beberapa teknologi partikel magnetik dan nano partikel, namun teknologi ini masih jauh dari aplikasi industry (Zhao, 2014). Imobilisasi enzim dari 1960-an, ketika dasar teknologi ini dikembangkan sudah lebih dari 10.000 makalah dan paten diterbitkan, hal ini menunjukkan besarnya minat dari komunitas ilmiah dan industri dibidang imobilisasi enzim (Brena, 2013).

Imobilisasi enzim menyesuaikan enzim untuk menyesuaikan atau mengetahui sifat selektivitasnya dan spesifisitasnya yang sangat baik dalam aplikasi industry. Hal ini menjadi keuntungan utama dibanding penggunaan enzim dalam bentuk larutan karena dengan ini enzim dapat didaur ulang dan dapat memberikan stabilisasi. Imobilisasi lipase telah dengan cepat tumbuh menjadi bidang pengetahuan konvergen pada ilmu material, teknik kimia, biokimia, dll. Pada umumnya pekerjaan kumulatif pada imobilisasi lipase telah dilakukan pada dukungan berbasis silica (Cazaban, 2017).

### 3.6. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan suatu material yang memiliki pori dengan luas permukaan yang cukup besar sehingga material ini dapat digunakan sebagai aplikasi. Pembuatan atau produksi karbon aktif itu sendiri dapat diperoleh

dengan proses sintesis dari batu bara antrasit ataupun bituminous. Secara umum pembuatan karbon aktif terdiri atas karbonisasi dan aktivasi secara fisika ataupun kimia (Kristianto, 2017).

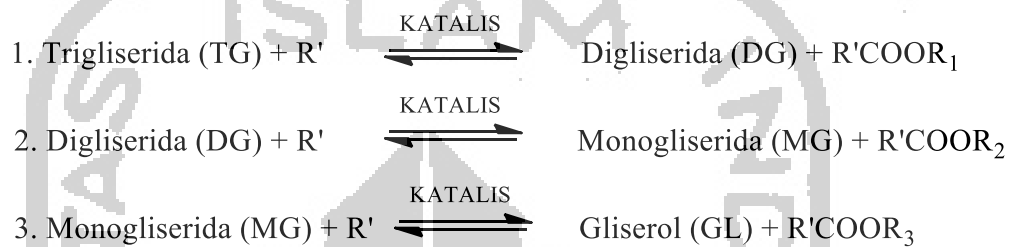
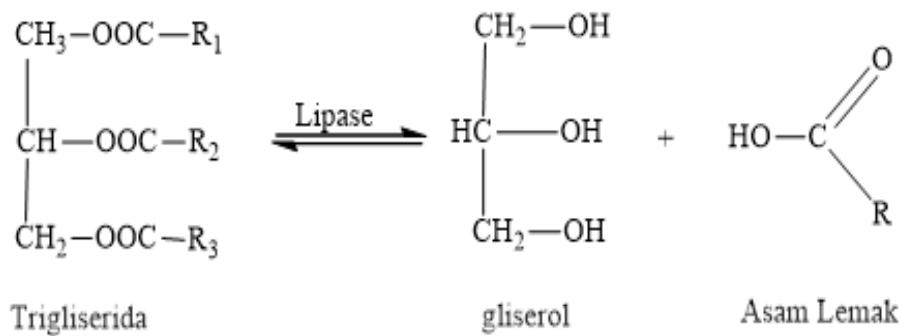
Karbon aktif memiliki sifat kimia yang salah satunya adalah karbon aktif sangat dipengaruhi oleh kadar air. Kadar air maksimal yang dimiliki oleh karbon aktif yaitu sebesar 15 % dalam bentuk serbuk, hal ini menunjukkan bahwa pada saat terjadinya karbonisasi air yang terikat pada bahan baku keluar terlebih dahulu sebelum diaktivasi. Penurunan kadar air ini sangat berpengaruh atau sangat berhubungan dengan sifat higroskopis dari aktivator. Terikatnya molekul air pada atom karbon aktif oleh aktivator menyebabkan luas permukaan pori pada karbon aktif semakin besar (Arif, 2014).

### 3.7. Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar diesel yang bersih. pembakaran terdiri dari campuran rantai panjang ester asam lemak alkil (FAAEs) yang biasanya dihasilkan dari bahan non-beracun, sumber-sumber biologis terbarukan, seperti minyak nabati, minyak mikroba, lemak hewan, atau bahkan minyak goreng. bahan bakar terbarukan ini telah dianggap sebagai kandidat terbaik untuk substitusi bahan bakar diesel, mengingat bahwa itu dapat digunakan dalam penyalan mesin kompresi tanpa modifikasi persyaratan kation. Selain itu, biodiesel menghasilkan emisi lebih sedikit dari pada diesel mineral dalam hal hidrokarbon yang tidak terbakar, karbon monoksida, sulfur dan partikel (Pico, 2016).

### 3.8. Pembuatan biodiesel

Pembuatan biodiesel dapat dilakukan dengan berbagai macam metode salah satunya metode enzymatic dengan mengkonversi trigliserida menjadi digliserida, yang diikuti oleh konversi digliserida menjadi monogliserida dan monogliserida menjadi gliserol, menghasilkan satu molekul metil ester dari masing masing gliserida.



Gambar 1. Reaksi konversi trigliserida

### 3.9. Katalis

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat suatu reaksi tanpa ikut bereaksi, setelah reaksi selesai, katalis akan didapat kembali tanpa mengalami perubahan kimia. katalis ikut serta dalam reaksi dengan menyediakan mekanisme alternative energi yang lebih rendah untuk memproduksi suatu hasil.

Katalis dibagi menjadi 2 yaitu katalis homogen dan katalis heterogen:

#### 1 Katalis homogen

merupakan katalis yang berada dalam satu fase dengan pereaksi (biasanya juga dengan reaksi). Keikutsertaan dalam reaksi dengan cara menggabungkan diri secara kimia dengan pereaksi membutuhkan suatu intermediat (persenyawaan antara) dan terus bereaksi membentuk hasil reaksi dengan melepaskan katalis.

#### 2 Katalis heterogen

Merupakan katalis yang berada dalam fase terpisah dari pereaksi dan hasil reaksi serta berfungsi dengan cara memberikan suatu

bidang permukaan dimana reaksi dapat berjalan dengan energy aktivasi yang rendah (James E. Brady)

### 3.10. Hidrolisis

Proses hidrolisis ini dilakukan dengan tujuan untuk mencari waktu dan penambahan konsentrasi enzim (% lipase) terbaik yang akan diaplikasikan untuk proses esterifikasi sebagai penghasil perisa alami. Proses hidrolisis dilakukan pada suhu 40° C. Pada akhir proses hidrolisis, akan terbentuk 2 lapisan. Dimana lapisan atas sebagai asam lemak dan lapisan bawah sebagai gliserol. Salah satu parameter yang menunjukkan tingkat konversi trigliserida menjadi asam lemak adalah bilangan asam dari produk hidrolisis. Angka asam menyatakan mgKOH yang diperlukan untuk menetralkan 1 gram minyak (Moentamaria, 2016).

Selama ini, reaksi hidrolisis minyak menggunakan katalis homogen, misalnya KOH, NaOH dan lain sebagainya. Katalis homogen berada dalam satu fasa dengan reaktan. Hal ini menyebabkan molekul katalis dan reaktan dapat berinteraksi dengan mudah sehingga reaksi mudah berlangsung. Akan tetapi proses pemisahan katalis dengan produk lebih sulit dibandingkan dengan katalis heterogen

### 3.11. Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan proses perubahan asam lemak bebas menjadi metil ester sehingga diperoleh hasil biodiesel secara maksimal. Reaksi esterifikasi jika dilakukan dengan menggunakan katalis asam homogen maka ia memiliki keuntungan yaitu aktivitas dan selektivitasnya tinggi, namun dalam penggunaan katalis asam ini juga memiliki kekurangan yaitu sulit dipisahkan dari campuran reaksi dan cenderung tidak stabil pada suhu tinggi (Sartika, 2015). Reaksi esterifikasi terjadi setelah reaksi hidrolisis dimana hasil dari reaksi hidrolisis akan digunakan sebagai dosis penambahan suatu senyawa dalam proses hidrolisis (Moentamaria, 2016).



Asam lemak bebas dapat di konversi menjadi ester melalui proses esterifikasi. Reaksi esterifikasi ini bekerja dengan mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa digunakan industri dalam praktek esterifikasi. Praktek esterifikasi ini diharapkan dapat menurunkan kadar asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak jelantah sehingga kualitas biodiesel yang akan dihasilkan dari proses ini akan lebih baik. Reaksi ini dapat berlangsung menjadi konversi yang sempurna jika di dorong dengan faktor lain antara lain suhu yang digunakan harus menggunakan suhu rendah, suhu maksimum yang dapat digunakan dalam reaksi ini  $120^{\circ}\text{C}$  selain itu reaktan methanol (alkohol) juga harus digunakan dengan jumlah yang berlebih dan air yang ikut reaksi dan air produk yang ikut reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi yaitu fasa minyak (Indrawati, 2016). Berikut reaksi esterifikasi :



Gambar 2. Reaksi Esterifikasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi, faktor-faktor tersebut antara lain : 1. keadaan pereaksi dan luas permukaan Pada umumnya, makin kecil partikel pereaksi makin besar permukaan pereaksi yang bersentuhan dalam reaksi, sehingga reaksi makin cepat. 2. Konsentrasi Makin besar konsentrasi makin cepat laju reaksi meskipun tidak terlalu demikian. Pereaksi yang berbeda, konsentrasinya dapat mempengaruhi laju reaksi tertentu dengan cara yang berbeda. 3. Temperatur Pada umumnya, jika temperatur dinaikkan laju reaksi bertambah. 4. Penambahan katalis Katalis adalah zat yang dapat mempercepat suatu reaksi, tetapi tidak ikut bereaksi. Sebagai contoh, campuran hidrogen dan oksigen kita tambahkan serbuk platina sebagai campuran katalis, maka akan segera reaksi yang sangat

eksplosif (Hariska, 2012). Tujuan dilakukan proses estrifikasi adalah untuk menurunkan bilangan asam yang masih tinggi, hal ini dilakukan agar tidak terjadi reaksi penyabunan dalam tahap transesterifikasi yang sangat mengganggu proses pemisahan pemurnian biodiesel (Marliani, 2014).

### 3.12. Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (GC-MS)

Kromatografi yaitu pemisahan campuran senyawa dalam suatu sampel berdasarkan perbedaan interaksi sampel dengan fasa diam dan fasa gerak. Kromatografi dibagi menjadi dua yaitu, kromatografi gas dan kromatografi cair. Kromatografi gas dibagi kembali menjadi gas likuit kromatografi dan gas solid kromatografi. Kromatografi cair juga dibagi kembali menjadi empat yaitu kromatografi kertas, kromatografi kolom, kromatografi lapis tipis, dan *high performance liquid Chromatography* (Dwiwarso, 2013)

Gas Chromatography (GC) adalah teknik penting yang digunakan dalam industri, akademis, lingkungan, dan pekerja pemerintah untuk menganalisis campuran senyawa volatil dan semivolatil. Aplikasinya termasuk komponen kuantifikasi dalam campuran kompleks, menentukan kemurnian pelarut, menganalisis produk sintesis organik, pemantauan air dan udara (Vitha, 2016)

Spektrometri massa (MS) adalah teknik analitis di mana ion gas terbentuk dari molekul atau atom sampel dipisahkan dalam ruang atau waktu dan dideteksi sesuai dengan rasio massa-muatannya,  $m/z$  (Sparkman, 2000). Ini biasanya digunakan untuk menentukan massa partikel, untuk menentukan komposisi unsur sampel atau molekul, dan untuk menjelaskan struktur kimia molekul, seperti fenol, aldehida, dan senyawa kimia lainnya.

Prinsip MS terdiri dari senyawa kimia pengion untuk menghasilkan molekul bermuatan atau fragmen molekul dan mengukur rasio massa-ke-muatannya. Jumlah ion dari setiap massa yang terdeteksi merupakan spektrum massa. Spektrum memberikan informasi struktural dan seringkali massa molekul relatif akurat dari mana suatu senyawa yang tidak diketahui dapat diidentifikasi atau struktur dikonfirmasi (Wu, 2014).

