

Turnitin JTK-26-2-2000

by Lia Cundari

Submission date: 15-Apr-2023 10:30AM (UTC+0700)

Submission ID: 2065015163

File name: Jurnal_Tekim-26-2-2000.pdf (313.49K)

Word count: 5656

Character count: 34011

Review: penjernihan minyak goreng bekas menggunakan berbagai jenis adsorben alami

Untung Waluyo, Aldi Ramadhani*, Alvina Suryadinata, Lia Cundari

4

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya

Jl. Raya Inderalaya – Prabumulih KM. 32 Inderalaya, Ogan Ilir (OI), 30662, Indonesia

*Email: aldi.tkimia@gmail.com

Abstrak

Minyak goreng yang digunakan secara berulang pada temperatur tinggi akan menyebabkan penurunan mutu dan nilai gizi pada makanan yang digoreng. Penggunaan minyak secara berulang akan berdampak buruk bagi kesehatan. Perbaikan kualitas minyak goreng dapat dilakukan dengan pemurnian menggunakan sejumlah adsorben. Mahalnya harga adsorben kimia membuat para peneliti mengembangkan adsorben alami yang berasal dari limbah pertanian. Limbah pertanian diolah menjadi serbuk karbon dan diaktivasi dengan aktivator. Semakin kecil ukuran adsorben, maka daya serap adsorben menjadi lebih tinggi. Semakin banyak massa adsorben yang digunakan, maka akan semakin efektif kemampuan adsorben dalam menurunkan bilangan peroksida. Adsorben juga dapat menurunkan kadar asam lemak bebas, kadar air, trigliserida, dan bilangan asam. Beberapa limbah pertanian yang memiliki potensi sebagai adsorben diantaranya bentonit, mengkudu, pati aren, dan biji alpukat, dan adsorben dalam bentuk karbon aktif dari tempurung kelapa, tandan kosong kelapa sawit, dan kulit sukun. Bahan lain yang dapat digunakan yaitu arang aktif dari kulit pisang kepok, biji kelor, biji salak, dan ampas tebu. Kapasitas adsorpsi dari beberapa jenis adsorben berbeda-beda bergantung pada struktur, konsentrasi adsorbat, jumlah adsorben, tingkat keasaman, kondisi operasi, dan waktu kontak.

Kata kunci: Adsorben Alami, Arang Aktif, Karbon Aktif, Mekanisme Adsorpsi, Minyak Goreng Bekas

Abstract

The repeated use of cooking oil at high temperature will cause a decrease in the quality and nutritional value of fried foods. Reused of cooking oil will give a bad impact on health. The quality of used cooking oil can be improved in many ways to reuse the oil safely. The quality can improve by purification with the adsorbent. The expensive price of chemical adsorbents led researchers to develop natural adsorbents derived from agricultural waste. Agricultural waste is processed into carbon powder and activated with activator. The smaller the size of the adsorbent, the adsorption becomes higher. The more mass of adsorbent used, the more effective the ability of adsorbent in reducing peroxide numbers. Adsorbents can also reduce levels of free fatty acids, water content, triglycerides, and acid numbers. Some agricultural wastes that have potential as adsorbents include bentonite, noni, palm starch and avocado seeds, and adsorbents in the form of activated carbon from coconut shells, oil palm empty fruit bunches, and breadfruit husk. Other materials that can be used are activated charcoal from the skin of Kepok bananas, Moringa seeds, Salacca seeds, and sugarcane bagasse. The adsorption capacity of several types of adsorbents varies depending on the structure, adsorbate concentration, amount of adsorbent, acidity, operating condition, and contact time.

Keywords: Activated Carbon, Activated Charcoal, Adsorption Mechanism, Natural Adsorbent, Used Cooking Oil.

1. PENDAHULUAN

Minyak goreng merupakan salah satu kebutuhan pokok manusia sebagai salah satu alat pengolahan bahan-bahan makanan. Kebutuhan minyak goreng semakin meningkat dengan bertambahnya jumlah penduduk di Indonesia, sehingga minyak goreng bekas yang dihasilkan semakin meningkat pula. Fakta yang terjadi selama ini, kebanyakan ibu rumah tangga melakukan pemakaian minyak goreng secara berulang kali bahkan sampai minyak tersebut habis. Padahal minyak goreng tersebut sudah tidak layak dipakai lagi dan akan berdampak pada kesehatan apabila tetap dikonsumsi (Novitriani dan Intarsih, 2013).

Minyak yang rusak selama proses menggoreng akan mempengaruhi mutu dan nilai gizi dari bahan makanan yang digoreng, minyak yang rusak akan menghasilkan bahan dengan penampilan kurang menarik dan cita rasa yang tidak enak, serta kerusakan vitamin dan asam lemak esensial yang terkandung dalam minyak.

Penyebab utama minyak rusak adalah karena peristiwa oksidasi, hasil yang diakibatkan salah satunya adalah terbentuknya peroksida dan aldehid. Asam lemak bebas yang terbentuk dalam minyak goreng bekas atau minyak jelantah diakibatkan oleh proses hidrolisis yang terjadi selama proses penggorengan yang biasanya dilakukan pada suhu 160-200°C. Uap air yang dihasilkan pada proses penggorengan dapat menyebabkan terjadinya hidrolisis terhadap trigliserida dan menghasilkan asam lemak bebas digliserida, monogliserida, dan gliserol yang diindikasikan dari angka asam (Mardina, 2012).

Tingginya angka asam suatu minyak jelantah menunjukkan buruknya kualitas dari minyak jelantah tersebut, sehingga minyak jelantah yang dibuang sebagai limbah akan mengganggu lingkungan dan menyumbat saluran air. Agar minyak jelantah dapat dimanfaatkan kembali, maka dicoba untuk meregenerasi minyak tersebut dengan menurunkan angka asam yaitu mengurangi kandungan asam lemak bebas.

Air, peroksida, asam lemak bebas, aldehid dan keton yang terdapat pada minyak goreng bekas dipisahkan agar terjadi purniumian. Purniumian minyak goreng bekas dapat dilakukan dengan proses adsorpsi menggunakan adsorben untuk mempertahankan mutu minyak agar dapat digunakan kembali. Proses adsorpsi dilakukan dengan menambahkan adsorben dan dicampurkan ke dalam minyak kemudian diaduk dan disaring. (Fitriani dan Nurulhuda, 2018).

Menurut Adam (2017) yang menyatakan bahwa untuk menurunkan resiko yang muncul akibat pemakaian minyak jelantah dapat dilakukan dengan cara *merecovery* minyak jelantah. Metode yang dapat digunakan salah satunya adalah adsorpsi sehingga minyak dapat digunakan kembali tanpa mengurangi kualitas minyak goreng tersebut. Adsorpsi dianggap sebagai metode yang ekonomis dan efektif karena biaya yang relatif murah, dapat diregenerasi serta sederhana. Beberapa produk samping pertanian yang berpotensi sebagai adsorben, yaitu ampas tebu, tongkol jagung, kulit padi, kulit kedelai, biji kapas, jerami, biji salak serta kulit kacang tanah.

Adsorben yang banyak digunakan ialah arang aktif. Arang aktif termasuk salah satu produk lanjutan dari arang tempurung yang bernilai ekonomi relative tinggi, yakni sekitar 10 kali nilai ekonomi arang. Beberapa cara aktivasi arang dapat dilakukan misalnya dengan destilasi kering terhadap tempurung kelapa yang dikenal dengan aktivasi secara fisika, selanjutnya aktivasi secara kimia yang menggunakan zat-zat kimia sebagai aktivator, yaitu asam fosfat (H_3PO_4), kalium karbonat (K_2CO_3) atau seng klorida ($ZnCl_2$) (Pakiding, dkk., 2014). Pengembangan tandan kosong kelapa sawit sebagai material bioadsorben juga merupakan alternatif karena memiliki luas permukaan yang besar, mudah didapat dan relatif murah dibandingkan adsorben lain. (Adam, 2017).

Adsorben lainnya yaitu buah sukun juga dapat dijadikan sebagai arang aktif. Produktivitas buah sukun cukup tinggi meningkatkan potensi buah sukun untuk dijadikan sebagai adsorben, dimana dalam setahun setiap pohon menghasilkan sebanyak 400 buah pada umur 5-6 tahun dan 700-800 buah pada umur 8 tahun. Hal ini menyebabkan terjadinya peningkatan jumlah limbah kulit buah sukun. Oleh karena itu, diperlukan adanya pemanfaatan limbah kulit buah sukun salah satunya sebagai arang aktif (Suartini, 2018). Berdasarkan penelitian Pratiwi (2011), menunjukkan bahwa kulit buah sukun mengandung selulosa dengan kadar 17,59% sehingga dapat digunakan sebagai adsorben.

Kandungan kimia penting pada sari buah mengkudu adalah asam lemak yang meliputi asam kaproat, kaprilat, asam palmitat, asam stearat dan asam oleat. Mengkudu juga memiliki kandungan nutrisi seperti protein, mineral Se, vitamin C dan asam lemak rantai pendek yang menyebabkan bau yang menyengat. Sari mengkudu dapat memperbaiki kualitas minyak jelantah agar dapat digunakan kembali sebagai media penggoreng

(Juliana, dkk., 2015). Kandungan antioksidan di dalam buah mengkudu terdiri dari xeronin, proxeronin dan asam askorbat dapat memurnikan minyak jelantah dari kandungan asam lemak bebas dan bilangan peroksida akibat penggunaan minyak goreng berulang kali pada suhu tinggi (Barau, 2015).

Beberapa kandungan yang terdapat pada biji alpukat yaitu seperti kandungan air (12,67%), kadar abu (2,78%), dan kandungan mineral (0,54%). Biji alpukat memiliki kadar pati yang cukup tinggi, yaitu sekitar 23%, serta kadar selulosa yang jumlahnya relatif lebih sedikit daripada pati. Hal ini menyebabkan limbah biji alpukat berpotensi untuk dijadikan sebagai adsorben (Fitriani dan Nurulhuda, 2018). Kulit pisang kepok juga dapat digunakan untuk mengadsorpsi zat pengotor dalam minyak goreng dengan memberikan warna yang lebih terang dan efektif menurunkan kadar air minyak goreng bekas karena kulit pisang memiliki kandungan selulosa sebesar 14,4% dan senyawa organik yang berpotensi memberikan nilai kalor yang cukup baik. Namun demikian, pemanfaatan kulit pisang tanpa diaktivasi belum efektif untuk menurunkan bilangan peroksida dan kandungan asam lemak bebas minyak goreng bekas (Nasir, dkk., 2014).

Pemurnian minyak jelantah dengan proses adsorpsi dapat menggunakan ampas tebu sebagai adsorben. Pemurnian ini dilakukan dengan menambahkan ampas tebu sebanyak 5-7% berat minyak ke dalam minyak jelantah dan direndam selama 48 jam. Setelah dilakukan penyaringan didapatkan minyak dengan warna gelas yang telah berisi minyak, secara perlahan lebih jernih (Hajar dan Mufidah, 2016).

Menurut Eren dan Afsin (2007) bentonite dapat digunakan sebagai adsorben alternatif, karena biaya yang murah, melimpah di alam. Keuntungan lainnya bentonit terdiri dari 85% *montmorillonit*, penyusunnya silika dan alumina, dengan kandungan lain yaitu Fe, Mg, Ca, Na, Ti, dan K. Bentonit memiliki sifat penukar ion, luas permukaan yang cukup besar sehingga memungkinkan penggunaannya sebagai adsorben. Sifat-sifat tersebut menjadikan bentonit cocok dimanfaatkan sebagai adsorben.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh (Aji dan Kurniawan, 2012), bahwa pada biji salak banyak mengandung banyak senyawa flavonoid, tanin dan alkaloid. Selulosa dan senyawa aktif yang terkandung didalam biji salak ini memungkinkan biji salak dapat dijadikan sebagai biosorben. Biosorben biji salak mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi zat warna dan logam berat krom.

Menurut Purnavita dan Sriyana (2011), ampas pati aren memiliki kandungan selulose yang tinggi (60-61%) sehingga bahan tersebut dapat digunakan sebagai bioadsorben tanpa diarangkan. Rahayu, dkk. (2014) juga melaporkan bahwa bahan berselulose tinggi, seperti sabut dan tempurung kelapa, yang tidak diarangkan mampu menurunkan kandungan asam lemak bebas (FFA) dan peroksida (PV) dalam minyak jelantah dengan cukup signifikan.

2. MEKANISME ADSORPSI

a. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Karbon Aktif dari Tempurung Kelapa

Pembuatan karbon aktif umumnya berlangsung tiga tahap yaitu proses dehidrasi, proses karbonisasi dan proses aktivasi, akan tetapi pada penelitian ini berlangsung satu tahap yaitu proses aktivasi. Pada proses ini arang tempurung kelapa ditumbuk sampai berbentuk serbuk, yang bertujuan untuk memperluas spesifik karbon dan diayak dengan ukuran 100 mesh. Pengayakan berfungsi untuk menyeragamkan ukuran partikel serbuk arang tempurung kelapa. Selanjutnya direndam dengan larutan ZnCl₂ 45 % selama 24 jam. Ion-ion dari ZnCl₂ yang ditambahkan akan meresap ke dalam arang dan membuka permukaan (arang) yang mula-mula tertutup oleh komponen pengotor sehingga luas permukaan yang aktif bertambah besar. Arang tempurung kelapa yang sudah direndam kemudian disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan air panas, yang berguna untuk menghilangkan senyawa pengotor yang ada pada serbuk arang tempurung kelapa selama perendaman (Pakiding, dkk., 2014).

Waktu kontak optimum merupakan waktu pengocokan campuran arang aktif dengan minyak jelantah, dimana terjadi penurunan angka asam thioarbituat (TBA), angka peroksida, tingkat kejernihan dan asam lemak bebas. Pengocokan dimaksud untuk memberikan waktu kontak arang aktif dengan senyawa yang ada pada minyak jelantah. Perlakuan variasi waktu kontak arang aktif dapat mengurangi angka asam thioarbiturat (TBA) minyak jelantah. Perlakuan variasi waktu kontak arang aktif dapat mengurangi angka peroksida minyak jelantah. Adsorpsi pada variasi waktu kontak 1, 2, 3, 4 dan 5 jam mencapai waktu optimum pada waktu kontak 2 jam.

Penambahan karbon dapat meningkatkan kualitas penyaringannya, karena komposisi dari matrik dan filter membran yang berimbang sehingga sebaran pori semakin merata. Terlihat dari data yang diperoleh dengan penambahan karbon aktif 5 gram debit aliran

semakin meningkat (Nurmayanti dan Hastuti, 2014). Ukuran mesh juga mempengaruhi kualitas penyaringannya. Dalam massa yang sama, 120 mesh mempunyai luas permukaan sentuhan lebih besar dari 60 mesh, sehingga debit alirannya menurun. Debit aliran dipengaruhi oleh luas permukaan sentuhan butir karbon aktif. Semakin kecil mesh karbon aktif makin besar jumlah luas permukaan sentuhannya, dan makin padat kerapatan membrannya. Debit aliran paling maksimum adalah pada penambahan 5 gram karbon aktif 60 mesh yaitu $0,8056 \text{ cm}^3/\text{s}$ dan kerapatannya $0,889 \text{ gr/cm}^3$.

Ukuran mesh mengindikasikan kasar dan halusnya tekstur karbon aktif. Pengujian porositas menunjukkan bahwa tekstur membran yang kasar membuat aliran minyak mudah melewati membran dan meloloskan kotoran yang masih tersisa pada minyak goreng bekas, sebaliknya pada membran yang bertekstur lebih halus dan memiliki pori-pori kecil (Nurmayanti dan Hastuti, 2014).

Perlakuan dengan adsorben tempurung kelapa pada berbagai metode perlakuan awal dilihat secara visual tidak mengurangi warna minyak, karena hampir semua terlihat masih tetap merah kecoklatan. Pengukuran absorban pada panjang gelombang 448 nm menunjukkan bahwa perlakuan dengan adsorben tempurung kelapa pada minyak jelantah sedikit menurunkan absorban dari 1,058 (minyak jelantah awal/sebelum adsorpsi) menjadi 0,968 (penyusutan 0,093%). Kekeruhan minyak jelantah berkurang (bertambah sedikit jernih) karena partikel penyebab kekeruhan dapat diserap oleh tempurung kelapa meskipun hanya sebagian kecil. Perlakuan dengan adsorben dari tempurung kelapa pada berbagai metode perlakuan awal dapat meningkatkan kualitas minyak jelantah, ditinjau dari kadar FFA, PV, dan warna minyak (Rahayu, dkk., 2014).

b. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Karbon Aktif dari Tandan Kosong Kela Sawit

Tandan kosong kelapa sawit yang sudah dibersihkan dan digiling, dilakukan proses aktivasi menggunakan asam fosfat (H_3PO_4). Selanjutnya serbuk dipanaskan dalam furnace pada temperatur 170°C selama satu jam, kemudian temperatur dinaikkan 500°C selama satu jam. Karbon yang diperoleh didinginkan sampai temperatur kamar, kemudian dicuci dengan aquadest sampai netral. Setelah netral padatan dikeringkan dalam oven untuk mendapatkan karbon aktif.

22

Menurut Adam (2017), semakin banyak massa adsorben yang digunakan maka akan menurunkan bilangan peroksida, massa adsorben yang efektif dalam pemurnian minyak jelantah yaitu 10 gram dengan bilangan peroksida 1,53 meq/Kg. Sedangkan bilangan peroksida sebelum proses adsorpsi adalah 14,52 meq/kg.

Dari analisis warna yang dilakukan dengan menggunakan alat spektrofotometri untuk mengetahui tingkat kekeruhan warna didapat minyak murni sebesar 0,173 absorban unit (abs) sedangkan minyak bekas pakai sebesar 0,89 abs. Dengan Massa adsorben 12 gram dapat menghasilkan nilai absorbansi paling kecil yaitu 0,115 abs. Hasil perbandingan antara minyak murni dengan minyak bekas pakai berbeda jauh, hal ini dikarenakan minyak bekas pakai mempunyai warna yang lebih gelap dibandingkan warna aslinya, hal ini diduga sebagai akibat teroksidasinya komponen minyak seperti karotenoid dan vitamin, karena bereaksi dengan peroksida, juga kemungkinan adanya bahan yang dimasak terlarut dalam minyak.

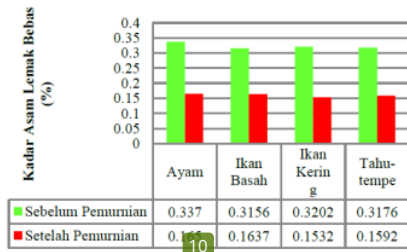
c. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Karbon Aktif dari Kulit Sukun

Kulit buah sukun terlebih dahulu dibersihkan dan dikeringkan dalam oven untuk mengurangi kandungan air yang terdapat pada sampe. Kulit buah sukun selanjutnya dikarbonisasi untuk menghilangkan komponen-komponen yang terkandung didalam sampel sehingga diperoleh butiran arang. Pada tahap ini terjadi proses pirolisis, yaitu proses penguraian senyawa organik (selulosa, lignin, dan hemiselulosa) menjadi arang, karbon dioksida, uap air, dan minyak.

Minyak yang digunakan adalah minyak goreng kemasan. Minyak goreng tersebut digunakan untuk menggoreng bahan pangan yaitu ayam, ikan basah, ikan kering, dan tahu-tempe selama beberapa kali pengulangan menggunakan minyak goreng yang sama, temperatur yang sama, dan lama penggorengan yang sama. Sebelum dilakukan proses penggorengan, maka terlebih dahulu dilakukan analisis awal kejernihan warna minyak, kandungan asam lemak bebas, dan bilangan peroksida sebagai kontrol.

Minyak goreng bekas penggorengan ayam, ikan basah, ikan kering, dan tahu-tempe mengalami penurunan kadar asam lemak bebas setelah dimurnikan dengan menggunakan adsorben arang aktif kulit buah sukun dan arang aktif di pasaran. Kadar yang diperoleh masih memenuhi syarat yang ditetapkan oleh SNI. Persentase rata-rata penurunan kadar asam lemak bebas pada minyak jelantah setelah dimurnikan

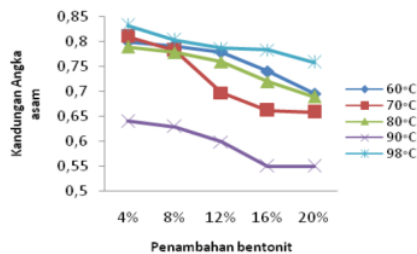
dengan arang aktif kulit buah sukun yaitu sebesar 51,04% (ayam), 48,38% (ikan basah), 52,34% (ikan kering), dan 50,16% (tahu-tempe), seperti disajikan pada Gambar 1 (Suartini, dkk., 2018).



Gambar 1. Grafik penurunan rata-rata kadar asam lemak bebas setelah dimurnikan dengan arang aktif kulit buah sukun

d. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Bentonite

Pada umumnya semakin besar persen bentonit, maka nilai FFA yang dihasilkan akan semakin kecil. Pengaruh yang sama juga ditunjukkan pada suhu, semakin besar suhu yang digunakan pada kondisi operasi maka FFA juga semakin menurun. Penurunan nilai FFA yang paling besar terjadi pada suhu 90°C dengan 20% bentonite, seperti disajikan pada Gambar 2 (Prasetyowati, dkk., 2011).



Gambar 2. Grafik pengaruh penambahan persen bentonit terhadap pH pada penjernihan minyak Jelantah

Bentonit teraktivasi mempunyai luas permukaan 102,00 m²/g dan bentonit alam 100,588 m²/g. Hasil analisis minyak goreng bekas menunjukkan kondisi optimum dicapai pada massa bentonit: volume minyak goreng bekas dan waktu kontak yaitu 15 g: 50 mL dan 30 menit. Angka asam menurun dari 1,0941 mg KOH/g menjadi 0,2626 mg KOH/g sebesar 75,99%. Angka peroksida menurun dari 11,8643 meq/Kg menjadi 1,6478 meq/Kg sebesar 86,11%. Kadar air menurun dari 1,39% menjadi

0,13% sebesar 90,98%. Bentonit yang teraktivasi asam klorida 1 M mampu menurunkan angka asam, angka peroksida dan kadar air sesuai dengan mutu minyak goreng menurut SNI (Anwar, dkk., 2016).

e. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Mengkudu

Proses penggorengan yang dilakukan hingga suhu mencapai 162-196°C dengan kondisi bahan pangan yang terendam dan digunakan secara kontinyu akan menghasilkan asam lemak bebas (Paramitha, 2012). Angka asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam satu gram minyak. Angka asam yang besar menunjukkan asam lemak bebas yang besar (Abdullah, 2007). Adanya asam lemak bebas meskipun jumlahnya kecil dapat mengakibatkan rasa minyak goreng tidak lezat (Winarni, dkk., 2010).

Tabel 1. Kadar asam lemak bebas, kadar air, dan adsorbansi minyak jelantah dan minyak hasil pemurnian

No	Minyak Jelantah	Kadar FFA (%) rata-rata	Kadar air (%) rata-rata	Adsorbansi rata-rata
1	Tanpa adsorben	0,4011	1,4292	0,9975
2	Adsorben 12%	0,1128	0,2291	0,7225
3	Adsorben 15%	0,0909	0,2198	0,7120
4	Adsorben 18%	0,1034	0,2196	0,7005
5	Adsorben 21%	0,0721	0,2193	0,6945
6	Adsorben 24%	0,0564	0,2190	0,6830

Berdasarkan Tabel 1, terjadi penurunan kadar air dari konsentrasi minyak jelantah 0-24%. Kadar air minyak mencapai batas yang telah ditentukan SNI 3741-1995 mengenai syarat maksimal dari kandungan air dalam minyak goreng adalah 0,3%. Menurunnya kadar air pada minyak jelantah disebabkan oleh proses adsorpsi fisik antara molekul H₂O dengan adsorben dikarenakan adanya perbedaan energi potensial antara permukaan adsorben dan zat yang diserap. Penggunaan serbuk adsorben yang semakin banyak, kadar adsorbansi rata-rata akan semakin menurun. Hal ini disebabkan fraksi-fraksi berat yang ada dalam minyak seperti protein,

karbohidrat, garam, gula, bumbu dan rempah-rempah berkurang setelah diadsorpsi sehingga warna minyak semakin cerah (Juliana, dkk., 2015).

Menurunnya nilai berat jenis minyak disebabkan proses absorpsi fisik oleh situs-situs aktif dalam adsorben buah mengkudu, seperti susunan pori-pori dan luas permukaan. Proses adsorpsi fisik ini terjadi karena adanya perbedaan energi potensial antara permukaan adsorben dan adsorbat, yang melibatkan gaya fisika. Adsorpsi fisika melibatkan gaya antarmolekuler (gaya Van der Waals) dan bersifat reversible. Pada proses terserapnya oksigen, air, alkoksil, peroksida, di dinding atau permukaan adsorben buah mengkudu, ini dapat terjadi adsorpsi secara fisika karena setiap partikel-partikel adsorbat yang mendekati permukaan adsorben melalui gaya Van der Waals (Juliana, dkk., 2015).

Hasil yang diperoleh, menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi adsorben, maka penurunan kadar air pada minyak jelantah semakin meningkat dan ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung dengan baik, karena semakin banyak air dalam minyak yang teradsorpsi. Kadar air berhubungan dengan reaksi hidrolisis dari lemak. Jika dalam lemak atau minyak terdapat air, maka minyak tersebut akan terhidrolisis sehingga menghasilkan asam lemak bebas dan gliserol (Barau, dkk., 2015).

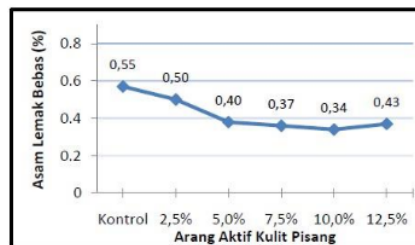
f. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Arang Aktif Kulit Pisang Kepok

Penelitian yang dilakukan Nasir, dkk. (2014), menunjukkan variasi rasio arang aktif kulit pisang berpengaruh terhadap kandungan asam lemak bebas pada minyak goreng bekas. Hasil analisis menggunakan uji Beda Nyata Jujur (BNJ) pada taraf 5% menunjukkan asam lemak bebas pada rasio 10% tidak berbeda nyata dengan rasio 5%, 7,5% dan 12,5%, namun berbeda nyata dengan rasio 2,5%. Hal tersebut dapat terjadi karena jumlah adsorben pada rasio 2,5% belum efektif untuk menyerap zat yang diadsorpsi oleh arang aktif kulit pisang sehingga asam lemak bebasnya masih tinggi. Perlakuan rasio arang aktif kulit pisang dari 5% sampai 10% tidak berbeda nyata terhadap penurunan asam lemak bebas minyak goreng bekas, disebabkan karena jumlah arang aktif kulit pisang sudah maksimal untuk memperbaiki mutu minyak yang ditandai dengan penurunan asam lemak bebas.

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin besar penggunaan rasio arang aktif, maka kadar asam lemak bebas minyak goreng bekas yang dihasilkan semakin menurun hingga rasio 10%.

10

Hal ini disebabkan karena bertambahnya jumlah arang aktif maka minyak yang terhidrolisis menjadi asam lemak semakin sedikit sehingga kandungan asam lemak bebas minyak goreng bekas menjadi kecil. Hasil adsorpsi paling optimal dalam penelitian yang dilakukan diperoleh dari rasio 10% yang menurunkan kadar asam lemak bebas minyak goreng bekas yang terbesar (Nasir, dkk., 2014).



Gambar 3. Hubungan Variasi Rasio Arang Aktif Kulit Pisang dengan Asam Lemak Bebas Minyak Goreng Bekas

g. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Arang Aktif dari Biji Kelor

Zat aktivator dan waktu aktivasi memiliki pengaruh pada saat pembuatan karbon aktif dari biji kelor terhadap angka peroksida pada penjernihan minyak goreng bekas menggunakan adsorben karbon aktif membran. Secara umum terlihat bahwa semakin lama waktu aktivasi yang digunakan, maka angka peroksida akan semakin kecil. Hal tersebut menandakan bahwa semakin lama waktu aktivasi maka semakin besar asam lemak bebas yang di serap oleh karbon aktif. Angka peroksida yang terkecil terjadi pada aktivator HCl dengan lamanya waktu aktivasi 24 jam sebesar 1,8 meq/Kg sedangkan angka peroksida terbesar terjadi pada aktivator NaCl dengan waktu aktivasi 20 jam sebesar 3,2 meq/Kg. Pada sampel awal (minyak jelantah) didapatkan angka peroksida sebesar 6,2 meq/Kg sedangkan setelah penjernihan nilai FFA terendah didapatkan sebesar 1,8 meq/Kg. (Dahlan, dkk., 2013).

Jenis aktivator karbon aktif yang paling baik untuk menyerap asam lemak bebas pada minyak goreng bekas adalah HCl dengan waktu aktivasi 24 jam dengan hasil %FFA sebesar 0,0512 % pada campuran bentonit, karbon aktif serbuk, dan pasir kuarsa dan 0,1024 % pada karbon aktif pres. Sedangkan untuk menurunkan angka peroksida yang paling baik adalah karbon aktif yang diaktivasi dengan larutan HCl dengan waktu aktivasi selama 24 jam yaitu sebesar 1,2

meq/Kg pada campuran bentonit, karbon aktif serbuk, dan pasir kuarsa dan 1,8 meq/Kg pada karbon aktif pres. Jika dibandingkan keduanya lebih baik karbon aktif pres (Dahlan, dkk., 2013).

h. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Arang Aktif dari Biji Salak

Berat biosorben memberikan pengaruh terhadap penyerapan total kolesterol, trigliserida, Malondealdehida (MDA), dan *Low-Density Lipoprotein* (LDL) pada minyak jelantah yang dianalisis lebih lanjut. Penelitian yang dilakukan Girsang, dkk. (2015), mendapatkan hasil total kolesterol yang terendah terdapat pada minyak jelantah yang direndam pada berat biosorben biji salak 20 gram, yakni 109,88 mg/dL lebih tinggi 62,9% dari minyak baru, yaitu 40,68 mg/dL. Hasil ini menunjukkan bahwa berat serbuk kulit salak 20 gram lebih efektif dibandingkan berat serbuk salak yang lain dalam hal penyerapan kandungan kolesterol pada minyak jelantah. Hal ini dimungkinkan karena sisi aktif pada serbuk biji salak terdapat dalam jumlah yang optimum, selain itu bahwa berat 20 gram serbuk biji salak secara fisika dapat mengakumulasi atau menyerap kolesterol dengan efektif.

Berat serbuk biji salak 20 gram juga lebih efektif dalam menyerap trigliserida pada minyak jelantah, sehingga kadar trigliserida menjadi rendah (261,06 mg/dL) dibandingkan pada berat biosorben lainnya. Hal ini berhubungan dengan total luas permukaan pada berat serbuk biji salak 20 gram yang lebih tinggi dibandingkan berat serbuk biji salak yang lain, sehingga trigliserida dapat terserap oleh biosorben ini dengan efektif. Selain itu, sisi-sisi aktif pada biosorben juga bekerja maksimum dalam mengikat MDA pada minyak. Hal ini juga diperkuat dengan spektra infra merah yang akan diterangkan kemudian.

MDA yang terendah juga terdapat pada berat serbuk biji salak 20 gram yakni 7,91 nmol/mL. Kadar MDA ini hanya sedikit lebih tinggi dari minyak baru yakni 31,8%. Rendahnya kadar MDA pada minyak jelantah yang direndam dengan 20 gram serbuk biji salak menunjukkan bahwa MDA pada berat serbuk biji salak yang lain memiliki kadar peroksida lipid yang masih tinggi karena tingginya nilai MDA dipengaruhi oleh kadar peroksida lipid, yang secara tidak langsung juga menunjukkan tingginya jumlah radikal bebas. Meningkatnya berat biosorben menambah efektifitas pada daya kerja biosorben dalam menurunkan kadar MDA pada minyak jelantah, hal ini disebabkan karena sisi aktif pada biosorben dapat bekerja maksimum

dalam mengikat gugus fungsi yang terdapat pada minyak jelantah (Girsang, dkk., 2015).

i. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Arang Aktif dari Ampas Tebu

Ampas tebu memiliki kandungan karbon yang tinggi dalam selulosanya yaitu lebih dari 30% (Sari, dkk., 2017). Secara kimia dapat terjadi antara senyawa peroksida dengan gugus aktif yang dimiliki oleh karbon aktif ampas tebu. Pada proses adsorpsi kimia, interaksi antara adsorbat dengan adsorben melibatkan pembentukan ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen). Rata-rata bilangan peroksida minyak goreng bekas, minyak hasil *despicing*, minyak hasil netralisasi, dan hasil *bleaching* berturut-turut 10,12 meq/Kg, 8,62 meq/Kg, 6,04 meq/Kg, dan 3,93 meq/Kg. Hasil ini belum memenuhi standar kualitas minyak goreng SNI yaitu maksimal 2 meq/Kg.

Beberapa kemungkinan yang dapat menyebabkan penyerapan oleh karbon aktif pada proses *bleaching* tidak memberikan hasil yang maksimal, diantaranya adalah adsorben karbon aktif telah mengalami penurunan daya adsorpsi karena telah terpapar dengan udara. Karbon aktif bersifat higroskopis, sehingga penyimpanan sebelum digunakan harus dilakukan dengan sangat hati-hati dan dalam ruang kedap udara. Molekul air yang teradsorpsi jika karbon aktif terpapar dengan udara dapat mengurangi daya adsorpsi karbon aktif terhadap zat pengotor pada minyak bekas (Octarya dan Fernando, 2016).

Ampas tebu dengan ukuran partikel paling kecil mampu menurunkan kadar asam lemak bebas yang terkecil hingga 0,0999% pada minyak selama 4 jam penggorengan. Kadar FFA hasil analisa dapat disimpulkan bahwa semakin lama perendaman maka akan berpengaruh pada kadar FFA yang dihasilkan. Perubahan yang lebih baik terhadap penurunan kadar asam lemak bebas dibandingkan dengan grafik-grafik sebelumnya. Perubahan terjadi khususnya untuk minyak yang mengalami penggorengan selama 4 jam dengan lama waktu perendaman ampas tebu 2x24 jam yang menjadi kondisi optimum perendaman. Hal ini juga membuktikan bahwa ukuran partikel ampas tebu juga turut mempengaruhi daya adsorpsinya untuk menyerap sejumlah asam lemak bebas yang terikat pada minyak jelantah. Semakin kecil ukuran partikel ampas tebu, maka kemampuan adsorpsi akan semakin baik. Hal ini juga didukung oleh lamanya waktu perendaman optimum ampas tebu dalam minyak jelantah untuk melakukan proses adsorpsi (Ramdja, dkk., 2010).

j. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben dari Pati Aren

Penelitian yang dilakukan Rahayu dan Purnavita (2014) semua variasi waktu kontak adsorben dengan minyak goreng didapatkan bahwa semakin tinggi suhu maka Bilangan Asam (BA) minyak setelah adsorpsi mula-mula akan menurun hingga suhu 100°C, kemudian naik kembali pada suhu 150°C. Hal ini menunjukkan suhu adsorpsi berpengaruh terhadap BA minyak setelah adsorpsi. Pada dasarnya semakin tinggi suhu adsorpsi, BA minyak setelah adsorpsi semakin kecil; dikarenakan pada suhu yang semakin tinggi, energi kinetik molekul untuk terjadinya tumbukan akan semakin besar, sehingga kemampuan adsorben untuk mengadsorpsi asam lemak bebas juga akan meningkat. Namun, suhu yang terlalu tinggi juga berdampak kurang baik (BA kembali meningkat) karena minyak goreng pada pemanasan di atas 100°C akan mengalami kerusakan dan membentuk asam lemak bebas lagi.

Semakin tinggi suhu maka bilangan peroksida (PV) minyak setelah adsorpsi mula-mula berkurang hingga suhu 100°C, kemudian naik kembali pada suhu 150°C. Pada dasarnya semakin tinggi suhu adsorpsi, kadar PV dalam minyak goreng setelah adsorpsi semakin kecil. Hal ini dikarenakan pada suhu makin tinggi, energi kinetik molekul untuk terjadinya tumbukan akan semakin besar, sehingga kemampuan adsorben untuk mengadsorpsi senyawa peroksida (PV) juga akan meningkat. Namun, suhu yang terlalu tinggi juga berdampak kurang baik, karena dapat mempercepat terbentuknya senyawa peroksida.

Adsorpsi dengan campuran Am¹⁷ Pati Aren (APA) dan bentonit pada berbagai suhu dan waktu adsorpsi berbeda sangat nyata ($p < 0,01$). Berdasarkan uji beda *Duncan's Multiple Range Test* (DMRT) untuk variasi suhu³ dan waktu kontak yang berbeda diketahui bahwa kondisi yang memberikan intensitas warna terendah ($p < 0,01$) adalah pada perlakuan suhu 150°C dengan waktu kontak 60 menit. Kondisi ini memberikan intensitas warna terendah sebesar 0,133 dengan prosentase penurunan sebesar 71,15% (Rahayu dan Purnavita, 2014).

k. Mekanisme Adsorpsi Menggunakan Adsorben Biji Alpukat

Penelitian Fitriani dan Nurulhuda (2018) menggunakan serbuk biji alpukat sebagai adsorben. Dalam penelitian tersebut, serbuk biji alpukat diaktivasi dengan berbagai macam larutan aktivasi, salah satunya yaitu dengan

larutan HCl 1 M. Hasil yang didapatkan yaitu adsorben mampu menurunkan kadar asam lemak bebas paling tinggi yaitu 45,48%. Kadar asam lemak bebas yaitu dari 0,46¹⁶ menjadi 0,26% masih memenuhi syarat Standar Nasional Indonesia (SNI) bilangan asam minyak goreng yaitu kurang dari 0,3% (Dahlan, dkk., 2013). Dibandingkan dengan penambahan zat aktivator lain yaitu larutan C₆H₈O₇, NaCl, dan Na₂HPO₄ hanya berhasil menurunkan kadar asam lemak menurun menjadi 0,36; 0,31; dan 0,41%. Oleh karena itu, hasil adsorpsi yang optimal pada penelitian ini diperoleh dari penambahan zat aktivator larutan HCl 1 M menggunakan adsorben serbuk biji alpukat, karena dapat menurunkan asam lemak bebas minyak goreng bekas yang terbesar. Kadar asam lemak yang menurun tersebut terjadi karena serbuk biji alpukat dapat menyerap molekul asam lemak bebas karena adanya ¹⁷idungan selulosa. Selulosa banyak terdapat gugus hidroksil (-OH) yang bersifat elektronegatif (basa) dan polar. Sifat tersebut dapat berinteraksi dengan gugus asam karboksilat (COOH) dari asam lemak bebas yang bersifat elektropositif (asam) dan polar.

Waktu aktivasi serbuk biji alpukat selama 24 jam dengan ¹⁰ larutan aktivator HCL mampu menurunkan kadar asam lemak bebas paling baik yaitu sebesar 0,26%. Pada waktu aktivasi yang sama dengan larutan aktivator C₆H₈O₇ mampu menurunkan bilangan peroksida paling baik yaitu sebesar 1,8 meq/Kg. Minyak goreng yang dimurnikan secara adsorpsi dengan adsorben biji alpukat dapat dikonsumsi kembali karena bilangan asam dan bilangan peroksida masih memenuhi batas syarat SNI minyak goreng. (Fitriani dan Nurulhuda, 2018).

3. KESIMPULAN

Proses penj⁷han dari zat-zat yang terkandung dalam minyak goreng bekas dapat dilakukan dengan metode adsorpsi. Beberapa bahan alam dapat digunakan sebagai adsorben alami dalam adsorpsi minyak goreng bekas yaitu seperti karbon aktif dari tempurung kelapa, karbon aktif dari tandan kosong kelapa sawit, karbon aktif dari kulit sukun, bentonit, mengkudu, arang aktif dari kulit pisang kapok, arang aktif dari biji kelor, arang aktif biji salak, arang aktif dari ampas tebu, adsorben dari pati aren, dan adsorben dari biji alpukat. Kapasitas adsorpsi dari beberapa jenis adsorben berbeda-beda, yang berkantung pada struktur, konsentrasi adsorbat, jumlah adsorben, tingkat keasaman, kondisi operasi, dan waktu kontak.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, 2007. Pengaruh Gorengan dan Intensitas Penggorengan Terhadap Kualitas Minyak Goreng. *Jurnal Pilar Sains*. 6(2):45-50.
- Adam, D., 2017. Kemampuan Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebagai Adsorben untuk Meregenerasi Minyak Jelantah. *Jurnal Edu Science*. 4(1):8-11.
- Aji, B.K., dan Kurniawan, F., 2012. Pemanfaatan Serbuk Biji Salak (*Salacca Zalacca*) sebagai Adsorben Cr (VI) dengan Metode Batch dan Kolom. *Jurnal Sains Pomis*. 1(1): 1-6.
- Anwar, R.N., Sunarto, W., Kusumastuti, E., 2016. Pemanfaatan Bentonit Teraktivasi Asam Klorida untuk Pengolahan Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Kimia Indonesia*. 5(3): 1-6.
- Barau, F., Nuryanti, S., Puspitasari, I.D., 2015. Buah Mengkudu (*Morinda Citrifolia L.*) sebagai Pengadsorpsi Minyak Jelantah. *Jurnal Akademika Kim*. 4(1): 8-16.
- Dahlan, M.H., Siregar, H.P., Yusra, M., 2013. Penggunaan Karbon Aktif dari Biji Kelor dapat Memurnikan Minyak Jelantah. *Jurnal Teknik Kimia*. 19(3): 44-53.
- Eren, B. dan Afsin, B., 2007. An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD, IR, DTA Study. *Journal of Hazardous Material*. 151(2): 682- 691
- Fitriani dan Nurulhuda, 2018. Pemurnian Minyak Goreng Bekas Menggunakan Adsorben Biji Alpukat Teraktivasi. *Jurnal Pendidikan Matematika dan IPA*. 9(2): 65-75.
- Girsang, E., Kiswandono, A.A., Aziz, H., Chaidir, Z., Zein, R., 2015. Serbuk Biji Salak (*Salacca Zalacca*) sebagai Biosorben dalam Memperbaiki Kualitas Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Penelitian Bidang Fisika*. 20(3): 383-594.
- Hajar, E. dan Mufidah, S., 2016. Penurunan Asam Lemak Bebas pada Minyak Goreng Bekas Menggunakan Ampas Tebu Untuk Pembuatan Sabun. *Jurnal Integrasi Proses*. 6(1): 22-27.
- Juliana, I.N., Gonggo, S.T., Said, I., 2015. Pemanfaatan Buah Mengkudu (*Morinda Citrifolia L.*) Sebagai Adsorben untuk Meningkatkan Mutu Minyak Jelantah. *Jurnal Akademika Kim*. 4(4): 181-188.
- Mardina, P., Faradina, E., Setiawati, N., 2012. Penurunan Angka Asam pada Minyak Jelantah. *Jurnal Kimia*. 6 (2): 196-200.
- Nasir, N.S.W.N., Nurhaeni, Musafira, 2014. Pemanfaatan Arang Aktif Kulit Pisang Kepok (*Musa Normalis*) Sebagai Adsorben untuk Menurunkan Angka Peroksida Dan Asam Lemak Bebas Minyak Goreng Bekas. *Jurnal of Natural Science*. 3(1): 18-30.
- Novitriani, K. dan Intarsih, I., 2013. Pemurnian Minyak Goreng Bekas *Jurnal Kesehatan Bakti Tunas Husada*. 9(1): 101-106.
- Nurmayanti, V. dan Hastuti, E., 2014. Karakterisasi Sifat Fisis Membran Polimer Matrik Komposit (Pmc) dari Karbon Aktif Tempurung Kelapa untuk Adsorpsi Logam Berat pada Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Neutrino*. 6(2): 119-128.
- Octarya, Z. dan Fernando, A., 2016. Peningkatan kualitas Minyak Goreng Bekas dengan Menggunakan Adsorben Arang Aktif dari Ampas Tebu yang Diaktivasi dengan NaCl. *Jurnal Photon*. 6(2): 139-148.
- Pakiding, L.M, Sumarni, N.K., Musafira, 2014. Aktivasi Arang Tempurung Kelapa dengan ZnCl₂ dan Aplikasinya dalam Pengolahan Minyak Jelantah. *Jurnal of Natural Science*. 3(1): 47-54.
- Paramitha, A.R. A., 2012. Studi Kualitas Minyak Makanan Gorengan pada Penggunaan Minyak Goreng Berulang. Skripsi. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Hasanudin. Makassar.
- Purnavita, S dan Sriyana, H.Y., 2011. Produksi Bioetanol dari Limbah Ampas Pati Aren Secara Enzimatik dengan menggunakan Mikrobia Selulolitik Ekstrak Raya. *Jurnal Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian*. 8(2): 54 - 60.
- Prasetyowati., Kurniawan, A., Saputra, D., 2011. Pemurnian Minyak Jelantah dengan Adsorben Bentonit. *Jurnal Teknik Kimia*. 17(5): 59-65.
- Pratiwi, D., 2011. Pemanfaatan Sirup Glukosa Hasil Hidrolisa Selulosa dari Kulit Buah Sukun (*Artocarpus Altilis*) Dengan HCl 30% untuk Pembuatan Manisan Jambu Biji (*Psidium Guajava L.*) dengan Variasi Konsentrasi. Skripsi. Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Rahayu, L.H., Purnavita, S., Sriyana, H.Y., 2014. Potensi Sabut dan Tempurung Kelapa Sebagai Adsorben untuk Meregenerasi Minyak Jelantah. *Jurnal Momentum*. 10(1): 47-53.

- Rahayu, L.H. dan Pumavita, S., 2014. Pengaruh Suhu Dan Waktu Adsorpsi Terhadap Sifat Kimia-Fisika Minyak Goreng Bekas Hasil Pemurnian Menggunakan Adsorben Ampas Pati Aren Dan Bentonit. *Jurnal Momentum*. 10(2): 35-41.
- Ramdja, A.F., Febrina, L., Krisdianto, D., 2010. Pemurnian Minyak Jelantah Menggunakan Ampas Tebu sebagai Adsorben. *Jurnal Teknik Kimia*. 17(1): 7-14.
- Sari, M.F.P., Loekitowati, P., Moehadi, R., 2017. Penggunaan Karbon Aktif dari Ampas Tebu sebagai Adsorben Zat Warna Procion Merah Limbah Cair Industri Songket. *Jurnal Pengelolaan Sumber Daya Alam dan Lingkungan*. 7(1): 37-40.
- Suartini, N., Jamaluddin, Ihwan., 2018. Pemanfaatan Arang Aktif Kulit Buah Sukun (*Artocarpus Altilis* (Parkinson) Fosberg) Sebagai Adsorben Dalam Perbaikan Mutu Minyak Jelantah. *Jurnal Riset Kimia Kovalen*. 4(2): 152-165.
- Winarni, Sunarto W., & Mantini, S., 2010. Penetralkan dan adsorpsi minyak goreng bekas menjadi minyak goreng layak konsumsi. *Jurnal Sains dan Teknologi*. 8(1): 46-56.

Turnitin JTK-26-2-2000

ORIGINALITY REPORT

23%

SIMILARITY INDEX

22%

INTERNET SOURCES

9%

PUBLICATIONS

6%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	Submitted to Universitas Brawijaya Student Paper	2%
2	jurnal.polteq.ac.id Internet Source	2%
3	jurnal.unimus.ac.id Internet Source	1%
4	www.snpl.conf.unsri.ac.id Internet Source	1%
5	repositori.uin-alauddin.ac.id Internet Source	1%
6	repository.radenfatah.ac.id Internet Source	1%
7	jurnal.unismuhpalu.ac.id Internet Source	1%
8	pdfslide.tips Internet Source	1%
9	ejournal.unibabwi.ac.id Internet Source	1%

10	journal.poltekkes-mks.ac.id Internet Source	1 %
11	journal.atim.ac.id Internet Source	1 %
12	publikasiilmiah.unwahas.ac.id Internet Source	1 %
13	civitas.uns.ac.id Internet Source	1 %
14	repository.ipb.ac.id Internet Source	1 %
15	uad.portalgaruda.org Internet Source	1 %
16	ojs.unimal.ac.id Internet Source	1 %
17	ojs.unud.ac.id Internet Source	1 %
18	doaj.org Internet Source	1 %
19	3dpoint.pl Internet Source	1 %
20	eprints.undip.ac.id Internet Source	1 %
21	repository.uncp.ac.id Internet Source	1 %

22

digilib.uinsgd.ac.id

Internet Source

1 %

23

scholar.unand.ac.id

Internet Source

1 %

24

ervantoto.blogspot.com

Internet Source

1 %

25

pdffox.com

Internet Source

1 %

Exclude quotes On

Exclude matches < 1%

Exclude bibliography On