

ADSORPSI ASAM LEMAK BEBAS PADA MINYAK JELANTAH DENGAN TiO₂/ZEOLIT ALAM

I. W. Suarsa, I. N. Simpen* dan M. W. Prayani

*Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana,
Jimbaran, Bali, Indonesia*

**Email: nengahsimpen@unud.ac.id*

ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan adsorben TiO₂/zeolite alam dalam mengadsorpsi FFA pada minyak jelantah. Kajian yang dilakukan meliputi sintesis adsorben TiO₂/zeolite alam, karakterisasi, dan aplikasinya untuk mengadsorpsi FFA dengan berbagai variasi waktu kontak, volume minyak, dan massa adsorben. Adsorben dikarakterisasi gugus fungsinya dengan FTIR, situs aktif secara titrasi asam-basa, dan luas permukaan secara adsorpsi metilen biru. Adsorben dengan karakter terbaik ditunjukkan oleh TiO₂/zeolite alam 9 : 100 yang memiliki situs aktif basa 11,6048 x 10²⁰ situs/g dan luas permukaan 45,6979 m²/g. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi secara optimum pada waktu kontak 60 menit dengan volume minyak 100 mL dan massa adsorben 0,30 g dengan kapasitas adsorpsi dan efisiensi penjerapan (%EE) berturut-turut (1,00±0,00) mg/g dan (79,57±0,17)%. Jenis isoterm adsorpsi yang terjadi adalah isoterm Freundlich dengan nilai koefisien korelasi (R²) 0,9910 serta energi bebas Gibbs (ΔG⁰) -3,5571 kJ/mol yang menunjukkan proses adsorpsi berlangsung secara spontan dan terjadi adsorpsi secara fisik (pori heterogen dan *multilayer*).

Kata kunci: adsorpsi, FFA, isoterm adsorpsi, minyak jelantah, TiO₂/zeolit alam.

ABSTRACT

This research was conducted to determine the ability of TiO₂/natural zeolite in adsorbing free fatty acids in used cooking oil. The studies included the synthesis of TiO₂/natural zeolite adsorbent, characterization, and its application to adsorb free fatty acids with variations of contact time, oil volume and adsorbent mass. The adsorbents' functional groups were characterized by FTIR, active site by acid-base titration, and surface area by adsorption of methylene blue. The best character of adsorbent was TiO₂/natural zeolite 9:100 which had a basicity active site of 11.6048 x 10²⁰ sites/g and a surface area of 45.6979 m²/g. The results showed that the optimum adsorption process occurred at a contact time of 60 minutes with an oil volume of 100 mL and an adsorbent mass of 0.30 grams resulting in an adsorption capacity and adsorption efficiency (%EE) of (1.00 ± 0.00) mg/g and (79.57 ± 0.17)%, respectively. The type of adsorption isotherm that occurred was Freundlich isotherm with a correlation coefficient (R²) of 0.9910 and Gibbs free energy (ΔG⁰) of -3.5571 kJ/mol, which indicated the adsorption process occurred spontaneously and it was a physical adsorption (heterogeneous and multilayers pores).

Keywords: adsorption, adsorption isotherm, free fatty acids, TiO₂/natural zeolite, used cooking oil.

PENDAHULUAN

Kebutuhan pokok manusia salah satunya adalah minyak goreng digunakan untuk mengolah bahan makanan dalam proses menggoreng. Selain itu dalam proses menggoreng, kegunaan minyak goreng adalah sebagai medium penghantar panas, menambah kalori, dan rasa gurih dalam bahan makanan. Namun, saat ini pemakaian minyak goreng sering kali setelah pemakaian digunakan kembali untuk proses menggoreng, minyak inilah yang disebut

dengan minyak jelantah atau minyak goreng bekas. Penggunaan minyak goreng secara berkali-kali dapat menyisakan asam lemak jenuh yang tinggi.

Minyak jelantah yang telah digunakan berulang kali akan meningkatkan kadar asam lemak bebas (free fatty acid, FFA) dan bilangan peroksida di dalam minyak tersebut (Ketaren, 2005), sehingga kadar FFA, bilangan peroksida, dan kadar air pada minyak tersebut perlu diturunkan agar memenuhi baku mutu Standar Nasional Indonesia (SNI). Pemisahan minyak

dari FFA agar memenuhi Standar Nasional Indonesia (SNI) secara umum biasanya dilakukan dengan proses netralisasi, pemisahan dengan membran, dan pemurnian dengan menggunakan adsorben.

Adsorpsi merupakan proses pemisahan beberapa komponen tertentu yang berada dalam fasa cair atau gas yang akan melewati suatu permukaan padat yang biasa disebut adsorben (Adamson, 1990). Proses adsorpsi dapat digunakan untuk menurunkan FFA pada minyak jelantah menggunakan adsorben yang murah, mudah didapat, efisien sehingga menghasilkan minyak goreng yang bisa digunakan kembali dan sesuai dengan Standar Nasional Indonesia (SNI).

Berdasarkan penelitian dari Larasati *et al.* (2018) menunjukkan bahwa zeolit alam yang teraktivasi NaOH mampu mengadsorpsi FFA sebesar 62,5%. Berdasarkan penelitian tersebut diketahui bahwa zeolit alam memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi FFA pada minyak jelantah dengan penurunan FFA yang maksimal dengan menggunakan aktivator NaOH yang dapat menarik adsorbat yang bersifat asam, selain itu penambahan TiO₂ pada zeolit alam yang merupakan bahan semikonduktor dan memiliki kestabilan kimia yang baik dan memperkuat fungsi adsorpsi (Fauzi *et al.* (2019)).

Pada penelitian Suiva (2014) pembuatan katalis TiO₂/zeolite alam dalam esterifikasi minyak goreng sebagai biodiesel dengan metode hidrotermal dapat mengkonversi FFA sebesar 69,98% dengan rasio zeolit alam : TiO₂ : zeolite alam sebesar 1 : 3. TiO₂ juga menunjukkan kinerja yang baik dalam menurunkan kadar FFAnya dan menkonversi FFA (asam oleat) menjadi biodiesel dengan persen konversi sebesar 82,2% yang dilakukan pada suhu 80°C (Carlucci, 2019).

Melihat dari tingginya potensi zeolit alam dan TiO₂ dalam menurunkan nilai FFA pada minyak jelantah, maka muncul gagasan untuk menggunakan adsorben TiO₂ dengan pengemban zeolit alam untuk mengadsorpsi FFA pada minyak jelantah dengan menggunakan metode *solid state* yang dapat menghasilkan material yang lebih murni jika dibandingkan metode yang lain. Zeolit alam akan diaktivasi dengan NaOH dengan konsentrasi 0,75 M dan kemudian diimbangkan dengan TiO₂ untuk mengadsorpsi asam lemak bebas pada minyak jelantah. Selain itu, akan dipelajari waktu kontak optimum, volume

minyak optimum, massa adsorben optimum, kapasitas adsorpsi, serta pola isoterm adsorpsinya. Karakterisasi juga dilakukan terhadap minyak jelantah yang telah diadsorpsi meliputi kadar FFA, kadar air, dan bilangan peroksida untuk mengetahui kualitas minyak goreng setelah dilakukan adsorpsi.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan penelitian yang digunakan adalah minyak jelantah dan zeolit alam, sedangkan bahan-bahan kimia yang digunakan yaitu TiO₂, HCl 0,5 M, NaOH 0,75 M, indikator fenolftalein, KBr, KOH 0,1 N, etanol 96% *grade p.a.*, asam asetat glasial-kloroform, akuades, KI, Na₂S₂O₃ 0,1 N dan amilum.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi ayakan, pengaduk magnetik, oven, erlenmeyer, statif dan klem, pipet tetes, filler, pipet volume, tanur, neraca analitik, gelas beker, termometer, neraca analitik, penangas air, thermostat, spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR) dan Spektrofotometer UV-VIS

Cara Kerja

Aktivasi zeolit dengan NaOH

Seratus (100) g zeolit alam yang lolos ayakan 200 mesh dimasukkan ke dalam gelas beaker berisi 1000 mL akuades sambil diaduk dengan pengaduk magnetik selama 3-4 jam. Kemudian, zeolit disaring dan dipanaskan pada suhu 110°C sampai mencapai berat konstan. Kedalam 100 g zeolit yang telah dicuci ditambahkan 1000 mL larutan natrium hidroksida 0,75 M dan diaduk selama 14-16 jam menggunakan pengaduk magnet. Setelah itu, zeolit alam dicuci dengan akuades sebanyak sampai filtratnya netral dan dikeringkan pada suhu 120°C.

Sintesis komposit TiO₂ - zeolit alam

Sejumlah zeolit alam yang sudah dicuci dan diaktivasi dicampurkan dengan TiO₂ secara padat-padat dengan perbandingan TiO₂ : zeolit yaitu 3:100 (0,3 gram TiO₂ dengan 10 gram zeolit), 5:100 (0,5 gram TiO₂ dengan 10 gram zeolit), 7:100 (0,7 gram TiO₂ dengan 10 gram zeolit), dan 9:100 (0,9 gram TiO₂ dengan 10 gram zeolit). Kemudian, campuran diaduk sampai homogen dan dipanaskan dalam tanur pada suhu 500°C selama 5 jam.

Karakterisasi TiO_2 - zeolit alam

Lima (5,00) g serbuk TiO_2 - zeolit hasil sintesis dilakukan analisis gugus fungsi TiO_2 - zeolit alam dengan FTIR dan penentuan luas permukaan spesifik dengan metode adsorpsi metilen biru.

Analisis kandungan FFA pada minyak jelantah dengan GC-MS

Sebanyak lima (5,00) μL sampel minyak jelantah dimasukkan ke dalam labu ukur 5 mL dan ditambahkan metanol sampai tanda batas. Sebanyak 10,00 μL dari campuran yang dihasilkan diambil, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 5 mL dan ditambahkan metanol sampai tanda batas. Minyak jelantah tersebut dimasukkan ke dalam botol injeksi kromatografi gas dan ditempatkan pada alat kromatografi gas.

Penentuan kadar FFA pada minyak jelantah

Sebanyak lima (5,00) g minyak jelantah ditimbang kemudian ditambahkan 5 mL etanol dan indikator fenolftalein lalu dititrasi dengan larutan KOH. Volume KOH yang digunakan dicatat dan dihitung kandungan FFAny.

Penentuan bilangan peroksida minyak jelantah

Sebanyak dua (2,00) g minyak jelantah dimasukkan ke dalam erlenmeyer kemudian ditambahkan 10 mL larutan asam asetat glasial-kloroform dengan perbandingan 3:2 (v/v). Setelah minyak larut, ditambahkan 0,5 mL larutan KI jenuh lalu diamkan 2 menit kemudian ditambahkan 25 mL akuades. Selanjutnya campuran dititrasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N sampai warna kuning hilang. Untuk memperjelas titik akhir titrasi, maka ditambahkan indikator amilum 1% sebanyak 0,5 mL.

Penentuan kadar air minyak jelantah

Sebanyak dua (2,00) gram minyak jelantah ditimbang dalam cawan penguap, selanjutnya dipanaskan di dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam kemudian ditimbang sampai beratnya konstan.

Adsorpsi FFA pada Minyak Jelantah dengan Adsorben TiO_2 – zeolit alam

Penentuan waktu kontak optimum

Empat buah erlenmeyer 250 mL disiapkan lalu dimasukkan masing-masing 100,00 mL minyak jelantah dan ditambahkan 0,30 g adsorben, kemudian dipanaskan pada suhu 80°C . Campuran diaduk selama 20 menit

(erlenmeyer 1), 40 menit (erlenmeyer 2), 60 menit (erlenmeyer 3), dan 80 menit (erlenmeyer 4), sampel diambil masing-masing sebanyak 5 mL kemudian disaring untuk memisahkan minyak dan adsorben. Filtrat diambil dan dihitung kadar FFAny.

Penentuan volume optimum minyak

Empat buah erlenmeyer 250 mL disiapkan lalu masing-masing diisi 60, 80, 100, 120 mL minyak jelantah dengan massa adsorben sebanyak 0,30 gram kemudian dipanaskan pada suhu 80°C . Masing-masing campuran diaduk selama waktu kontak optimum. Sampel diambil sebanyak 5 mL kemudian disaring untuk memisahkan minyak dan adsorben. Filtrat diambil dan dihitung kadar FFAny.

Penentuan massa optimum adsorben

Empat buah erlenmeyer 250 mL disiapkan lalu ditambahkan minyak jelantah sebanyak volume optimum minyak dan adsorben masing-masing sebanyak 0,15; 0,20; 0,30; dan 0,35 gram kemudian dipanaskan pada suhu 80°C . Masing-masing campuran diaduk selama waktu kontak optimum. Sampel diambil sebanyak 5 mL kemudian disaring untuk memisahkan minyak dan adsorben. Filtrat diambil dan dihitung kadar FFAny.

Penentuan Isoterm Adsorpsi

Penentuan isoterm adsorpsi dalam erlenmeyer sebanyak 60, 80, 100, 120 mL minyak jelantah dan masing-masing diisi adsorben sebanyak massa optimum adsorben, kemudian dipanaskan pada suhu 80°C . Campuran diaduk selama waktu kontak optimum yang didapatkan dan sampel diambil sebanyak 5 mL kemudian disaring untuk memisahkan minyak dan adsorben. Filtrat diambil dan dihitung kadar asam lemak bebabsnya. Pola isoterm adsorpsi diperoleh dengan membuat persamaan regresi linier menggunakan persamaan Langmuir dan Freundlich untuk menentukan pola isoterm yang sesuai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi asam dan basa permukaan TiO_2 – zeolit alam sesuai dengan Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa zeolit yang terembankan oleh TiO_2 dengan rasio 100:9 memiliki sifat kebasaan dan jumlah situs aktif basa yang tinggi jika dibandingkan zeolit alam teraktivasi dan TiO_2 - zeolit alam dengan rasio

100:3, 100:5, dan 100:7. Kebasaan permukaan TiO₂ - zeolit alam 100:9 yaitu 1,9277±0,0261 mmol/g dengan situs aktif sebesar 11,6048 x 10²⁰ situs/g. Basa permukaan yang tinggi akan mampu mengadsorpsi FFA yang bersifat asam dengan gugus -COOH yang hidrofilik (Larasati, 2018).

Tabel 1. Data Nilai Basa Permukaan dan Jumlah Situs Aktif Basa TiO₂ - zeolit

Sampel	Kebasaan permukaan rata-rata (mmol/g)	Jumlah Situs Aktif Basa (situs/gram)
Zeolit alam teraktivasi	1,5816±0,0000	9,5212 x 10 ²⁰
Zeolit alam:TiO ₂ 100:3	1,6207±0,0104	9,7566 x 10 ²⁰
Zeolit alam:TiO ₂ 100:5	1,7270±0,0000	10,3363 x 10 ²⁰
Zeolit alam:TiO ₂ 100:7	1,8224±0,0261	10,9708 x 10 ²⁰
Sampel	Kebasaan permukaan rata-rata (mmol/g)	Jumlah Situs Aktif Basa (situs/gram)
Zeolit alam:TiO ₂ 100:9	1,9277±0,0261	11,6048 x 10 ²⁰

Tabel 1 menunjukkan bahwa zeolit yang terembankan oleh TiO₂ dengan rasio 100:9 memiliki sifat kebasaaan dan jumlah situs aktif basa yang tinggi jika dibandingkan zeolit alam teraktivasi dan TiO₂ - zeolit alam dengan rasio 100:3, 100:5, dan 100:7. Kebasaan permukaan TiO₂ - zeolit alam 100:9 yaitu 1,9277±0,0261 mmol/g dengan situs aktif sebesar 11,6048 x 10²⁰ situs/g. Basa permukaan yang tinggi akan mampu mengadsorpsi FFA yang bersifat asam dengan gugus -COOH yang hidrofilik (Larasati, 2018).

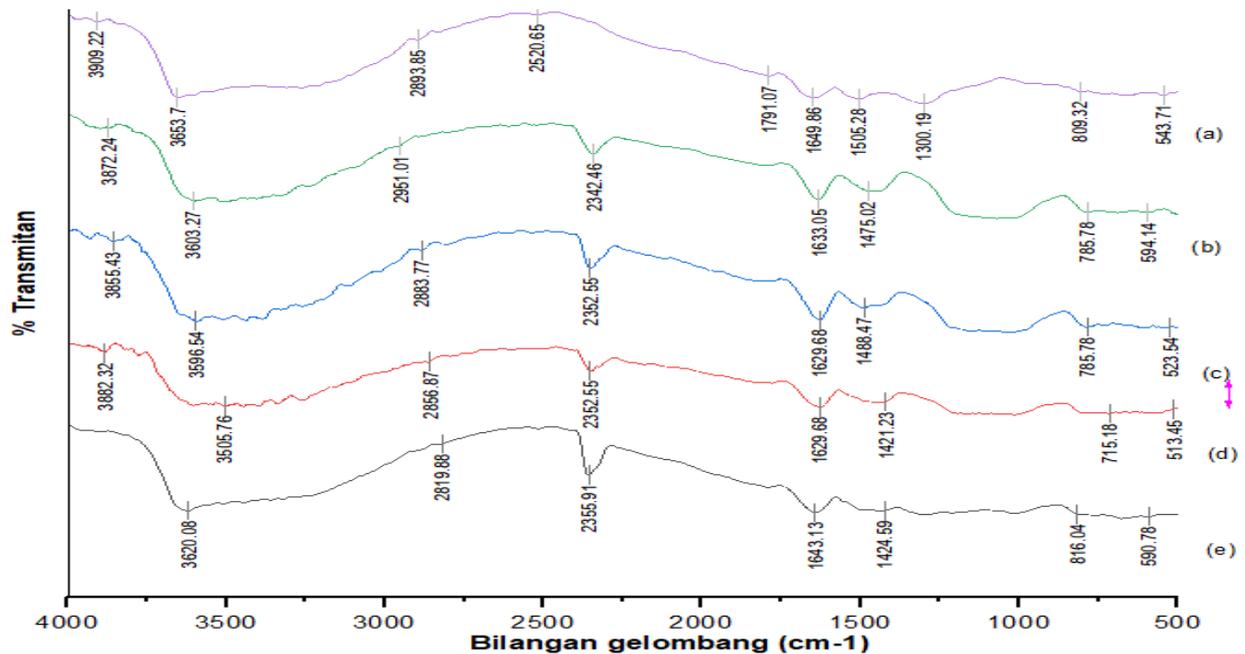
Hasil penentuan luas permukaan ditunjukkan pada Tabel 2, yang menunjukkan bahwa adsorben TiO₂ - zeolit alam memiliki luas permukaan spesifik terbesar yaitu 45,6979 m²/g. Menurut Fauzi (2019), kenaikan luas permukaan adsorben disebabkan oleh bertambahnya pori-pori pada adsorben setelah ditambahkan TiO₂. Adsorben yang memiliki luas permukaan yang besar maka akan memperbesar kemampuan adsorben tersebut untuk mengadsorpsi FFA pada minyak jelantah.

Tabel 2. Luas permukaan spesifik TiO₂ - zeolit alam dengan metode adsorpsi metilen biru

Jenis Adsorben	Luas permukaan spesifik (S) (m ² /g)
Zeolit alam teraktivasi	44,9941
TiO ₂ -zeolit alam (3:100)	45,0016
TiO ₂ -zeolit alam (5:100)	45,3923
TiO ₂ -zeolit alam (7:100)	45,4307
TiO ₂ -zeolit alam (9:100)	45,6979

Hasil analisa gugus fungsi TiO₂ - zeolite alam dengan FTIR ditunjukkan pada Gambar 1. Spektra FTIR TiO₂ - zeolite alam menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3700-3000 cm⁻¹ yang diidentifikasi sebagai vibrasi O-H regangan dari molekul H₂O yang terperangkap dalam kerangka zeolit yang menunjukkan bahwa zeolit mengalami dehidrasi setelah proses kalsinasi (Anwar, 2011). Karakteristik ini diperkuat dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 1650-1600 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi dari O-H tekuk dari molekul H₂O (Utubira *et al.*, 2006). Pada spektra FTIR juga memunculkan serapan pada bilangan gelombang 800-650 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur simetri O-Si-O dan O-Al-O pada zeolit (Zahro, 2015). Adanya TiO₂ pada permukaan adsorben dibuktikan dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 2342,46 cm⁻¹ (TiO₂ - zeolit alam 100:3), 2352,55 cm⁻¹ (TiO₂ - zeolit alam 100:9), 2352,55 cm⁻¹ (TiO₂ - zeolit alam 100:7), dan 2355,91 cm⁻¹ (TiO₂ - zeolit alam 100:9) yang menunjukkan adanya ikatan Ti-O pada struktur zeolit (Windati, 2012). Adanya perbedaan nilai transmitansi pada variasi TiO₂ - zeolit alam disebabkan karena penambahan TiO₂, semakin banyak TiO₂ yang terembankan pada zeolit maka persen transmitansinya akan semakin besar (Stuart, 1999).

Analisis kandungan senyawa pada minyak jelantah bertujuan untuk mengetahui kandungan FFA serta senyawa-senyawa lain yang terkandung dalam minyak sehingga didapatkan berat molekul dari minyak jelantah untuk menentukan kadar FFA pada minyak jelantah. Pada Tabel 3 disajikan 16 senyawa yang terkandung dalam minyak jelantah dengan waktu retensi dan % area yang berbeda. Asam lemak yang terkandung dalam minyak jelantah yaitu berupa asam oleat, asam palmitat dan asam stearat dengan masing-masing memiliki waktu retensi dan persen (%) area yang berbeda-beda.



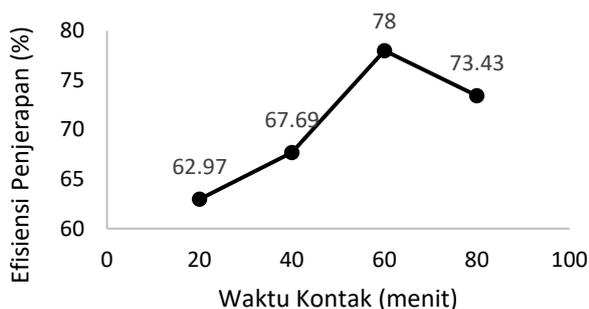
Gambar 1. Spektra FTIR (a) Zeolit alam teraktivasi (b) TiO_2 - zeolit alam (3:100) (c) TiO_2 - zeolit alam (5:100) (d) TiO_2 - zeolit alam (7:100) (e) TiO_2 - zeolit alam (9:100).

Tabel 3. Kandungan senyawa pada minyak jelantah

No	Rt	(%) Area	Senyawa	Rumus Kimia
1	4,044	1,76	Isobenzofuram, 1,sobenzofuram, 1,3-dihydro-1,3-dimethoxy	C_8H_8O
2	5,250	5,11	Phosporic Acid, trimethyl ester	$C_3H_9O_4P$
3	7,344	0,79	2(1H)-Quinolinone, 3-hydroxy-4-(3-hydroxyphenyl)	$C_{15}H_{11}NO_3$
4	11,622	34,69	Silane, chloro(phenylmethyl)	$C_{19}H_{15}Cl$
5	12,139	4,02	Indole-3-carboxyl acid, 1-cyclohexyl-5-hydroxy-2-methyl- ethyl ester	$C_{18}H_{23}NO_3$
6	18,522	11,16	Oleic Acid	$C_{18}H_{34}O_2$
7	18,742	1,10	Methyl 13-methyl-eicosanoate	$C_{22}H_{44}O_2$
8	19,088	5,01	n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$
9	20,439	24,01	6-Octadecenoic acid	$C_{18}H_{34}O_2$
10	22,558	3,43	Octadec-9-enoic acid	$C_{18}H_{34}O_2$
11	24,247	0,64	9-Octadecenoic acid	$C_{18}H_{34}O_2$
12	24,673	0,84	Cyclotrisiloxane, hexamethyl	$C_6H_{18}O_3Si_3$
13	25,021	3,75	Z-8-Pentadecen-1-ol acetate	$C_{17}H_{32}O_2$
14	26,033	1,00	2-Ethylacridine	$C_{15}H_{13}N$
15	26,453	0,51	11-Octadecenoic acid, methyl ester	$C_{19}H_{36}O_2$
16	26,889	1,74	13-Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$

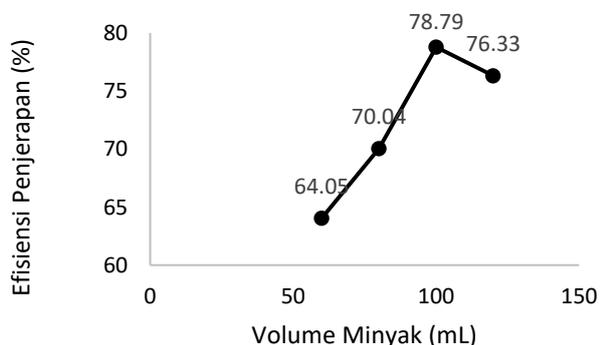
Berdasarkan Gambar 3 diketahui bahwa waktu adsorpsi TiO_2 - zeolite alam (9 : 100) dalam mengadsorpsi FFA mengalami kenaikan setelah memasuki menit ke-40 dan selanjutnya setelah memasuki menit ke-60 efisiensi penjerapannya

cenderung konstan. Hal ini menunjukkan bahwa adsorben tidak memerlukan waktu yang lama untuk mencapai kesetimbangan dan menghasilkan efisiensi penjerapan yang tinggi.



Gambar 3. Hubungan antara waktu kontak dan efisiensi penjerapan (%EE)

Pada saat melewati menit ke-60, adsorben TiO₂ - zeolit alam 100:9 sudah dalam keadaan jenuh dan sudah tidak memiliki situs aktif yang dapat diisi oleh adsorbat lagi sehingga efisiensi penjerapan mengalami penurunan. (Idris *et al.*, 2011). Menurut (Raghuvansi *et al.*, 2014), efisiensi penjerapan akan meningkat seiring meningkatnya waktu adsorpsi namun setelah melewati waktu optimum, maka adsorben sudah tidak dapat diisi lagi oleh adsorbat sehingga efisiensi penjerapan akan mengalami penurunan karena pada saat awal reaksi, peristiwa terjadinya adsorpsi cenderung berlangsung lebih dominan daripada desorpsi namun setelah melewati massa setimbang (ketika laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi), maka laju desorpsinya akan mulai lebih cepat dibandingkan laju adsorpsinya sehingga efisiensi penjerapannya akan mengalami penurunan (Devita, 2018). Dengan demikian efisiensi penjerapan dipengaruhi oleh waktu adsorpsi sehingga waktu kontak optimum yang dicapai pada penelitian ini adalah 60 menit dengan efisiensi penjerapan sebesar 78,00%.

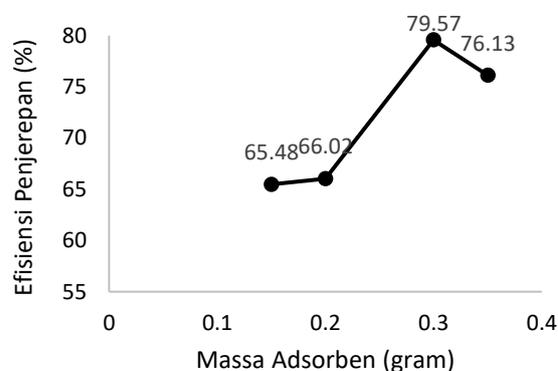


Gambar 4. Hubungan antara volume minyak dan kapasitas adsorpsi

Berdasarkan Gambar 4, diketahui bahwa volume minyak memiliki pengaruh terhadap kapasitas adsorpsi. Semakin tinggi volume minyak yang diinterkasikan, berarti jumlah FFA

yang terkandung juga akan semakin meningkat, sehingga semakin banyak pula FFA yang dapat teradsorpsi oleh situs-situs aktif dari adsorben TiO₂ - zeolit alam 100:9 (Ariffudin, 2015).

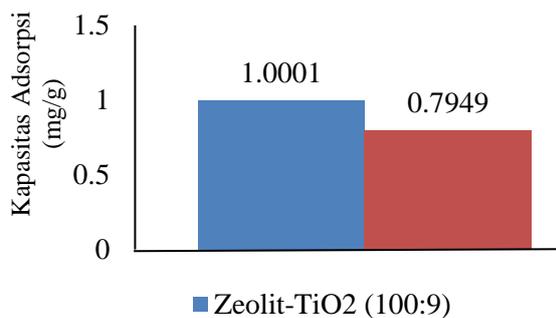
Pada saat volume minyak 100 mL, efisiensi penjerapan mengalami peningkatan yang cukup besar, akan tetapi setelah volume minyak yang digunakan melebihi 100 mL, maka efisiensi penjerapan cenderung konstan dan mengalami penurunan. Hal ini disebabkan karena pada volume minyak sebesar 100 mL, situs aktif pada adsorben telah mulai maksimum mengikat FFA atau adsorpsi telah mencapai kesetimbangan (Cooper, 1992). Efisiensi penjerapan yang dihasilkan saat volume minyak 100 mL, yaitu sebesar 78,79%. Volume optimum minyak sebesar 100 mL ini menandakan bahwa pada volume 100 mL, adsorben zeolit alam-TiO₂ (100:9) menghasilkan efisiensi penjerapan yang maksimum dan cenderung konstan karena situs aktif pada adsorben telah terisi penuh oleh adsorbat karena setelah digunakan volume minyak diatas 100 mL, efisiensi penjerapannya cenderung menurun karena situs aktif pada adsorben telah penuh diisi oleh FFA sehingga tidak semua FFA dapat terjerap dan penurunan FFA menjadi kurang maksimum (Raghuvanshi *et al.*, 2014).



Gambar 5. Hubungan antara massa adsorben dan kapasitas adsorpsi

Gambar 5 menunjukkan bahwa terdapat pengaruh massa adsorben terhadap efisiensi penjerapan FFA dengan TiO₂ - zeolit alam (100:9). Penentuan massa optimum adsorben ditentukan berdasarkan nilai efisiensi penjerapan dan penurunan kadar FFAny. Efisiensi penjerapan akan meningkat seiring dengan bertambahnya massa adsorben, karena semakin banyak massa adsorben maka pori-pori aktif untuk menjerapan adsorbat juga akan semakin bertambah (Manggiring, 2015). Pada penelitian

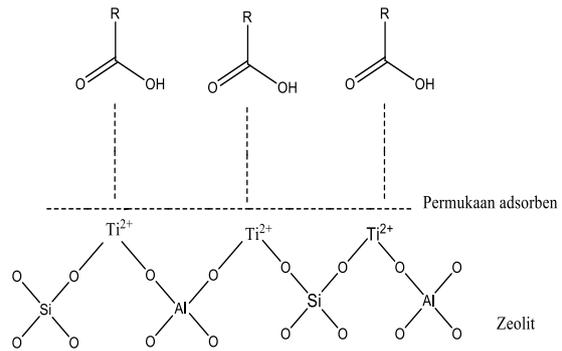
ini massa adsorben optimum yang didapatkan adalah massa adsorben sebesar 0,30 gram. Pada massa adsorben 0,30 gram dihasilkan efisiensi penjerapan sebesar 79,57%. Menurut Barros *et al* (2003), peningkatan massa adsorben akan meningkatkan efisiensi adsorpsi dan menurunkan kapasitas adsorpsinya, hal ini dikarenakan peningkatan jumlah adsorben akan meningkatkan jumlah sisi aktif sehingga efisiensi adsorpsi akan meningkat, namun sisi aktif tersebut akan saling berkompetisi dalam menjerap adsorbat sehingga menyebabkan kapasitas adsorpsi menjadi menurun sehingga ketika menggunakan adsorben dengan massa diatas 0,30 gram, efisiensi penjerapan mengalami penurunan karena pada saat massa adsorben yang besar, proses adsorpsi berjalan dengan cepat untuk mencapai titik kejenuhan sehingga pada suatu saat, kecepatan adsorpsinya lebih besar dari kecepatan desorpsinya (Rizki, 2019).



Gambar 6. Kapasitas adsorben zeolit alam teraktivasi dan TiO_2 - zeolit alam

Gambar 6 menunjukkan bahwa adsorben TiO_2 - zeolit alam memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan zeolit alam teraktivasi. Pada TiO_2 - zeolit alam memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 1,0001 mg/g dan zeolit alam teraktivasi sebesar 0,7949 mg/g. Besarnya kapasitas adsorpsi pada adsorben TiO_2 - zeolit alam disebabkan karena TiO_2 - zeolit alam memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dibandingkan yang hanya teraktivasi akibat adanya proses kalsinasi saat pengembangan TiO_2 pada zeolit. Selain itu, situs aktif basa yang tinggi pada TiO_2 - zeolit alam menyebabkan adsorben memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi FFA yang bersifat asam (Irawan dkk, 2013).

FFA juga mengandung gugus karboksilat $-\text{COOH}$ yang bersifat polar sehingga dapat berinteraksi dengan permukaan adsorben disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Model interaksi FFA dengan adsorben zeolit/ TiO_2

Gambar 8 menunjukkan bahwa interaksi antara FFA dengan adsorben zeolit alam/ TiO_2 disebabkan oleh Gaya Van der Waals yang terjadi ketika molekul polar dari adsorbat berinteraksi dengan adsorben sehingga adsorpsi dapat terjadi pada permukaan adsorben (Rahayu, 2015).

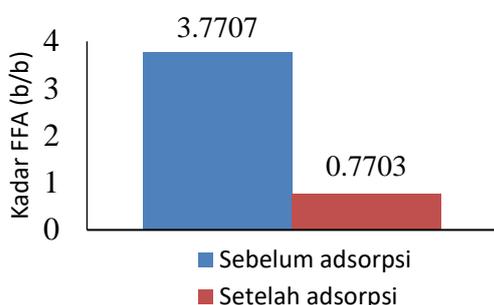
Isoterm adsorpsi menggambarkan bagaimana persebaran molekul antara fase yang bersifat cair dan fase padatnya (adsorben) pada saat proses adsorpsi pada kesetimbangan dengan suhu yang tetap (Rasmiah, 2013). Pola isoterm adsorpsi diperoleh dari data adsorpsi berbagai variasi volume larutan minyak jelantah yang mengandung FFA pada suhu konstan. Pola isoterm Langmuir diperoleh dengan memplotkan C_e (konsentrasi akhir) terhadap $(C_e/(X_m/m))$ dan pola isoterm Freundlich diperoleh dengan memplotkan $\log C_e$ dengan $\log x/m$.

Tabel 4. Data isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich

Isoterm Langmuir		Isoterm Freundlich		Energi Bebas Gibbs (kJ/mol)
q_m (mg/g)	R^2	K_f (mg/g)	R^2	
6,3452	0,997	9,1369	0,9910	-3,5571

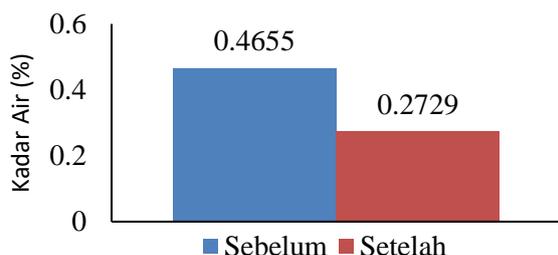
Dari Tabel 4 diketahui bahwa harga koefisien korelasi (R^2) pada isoterm Langmuir dan Freundlich memiliki nilai yang hampir sama yaitu 0,997 dan 0,991 yang artinya mendekati nilai 1. Oleh karena itu, untuk mengetahui jenis adsorpsi pada penelitian digunakan nilai energi Gibbs (ΔG^0). Energi bebas Gibbs (ΔG^0) yang didapatkan yaitu sebesar -3,5571 kJ/mol. Tanda negatif pada ΔG^0 menandakan bahwa adsorpsi dapat terjadi atau bersifat spontan (Nissa, 2016) dan nilai ΔG^0 yang kurang dari 20 kJ/mol menandakan bahwa adsorpsi mengikuti pola isoterm Freundlich yang artinya adsorbat

teradsorpsi pada permukaan adsorban adalah cenderung heterogen dan *multilayer* (Masruroh dkk, 2011).



Gambar 8. Kadar FFA saat sebelum dan setelah adsorpsi

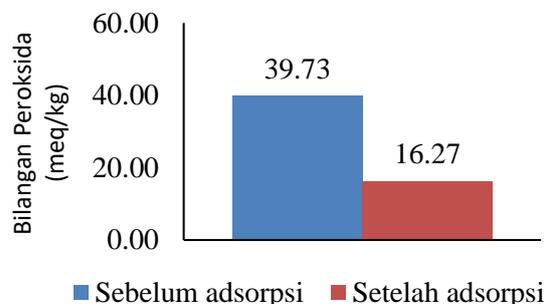
Dalam proses analisis, fungsi penambahan etanol adalah untuk melarutkan lemak atau minyak dalam sampel agar dapat bereaksi dengan basa alkali (Suroso, 2013). Gambar 8 menunjukkan bahwa pada saat sebelum dilakukan adsorpsi, kadar FFA yang dihasilkan minyak jelantah berada dibawah kadar yang disyaratkan SNI 0,30% yaitu sebesar 3,7707% (b/b). Adanya proses adsorpsi pada minyak jelantah dapat menurunkan kadar asam lemak menjadi 0,7703 % (b.b) namun dapat dilihat bahwa kadar FFA tersebut masih jauh diatas kadar SNI namun penurunan yang tinggi dari 3,7707% menjadi 0,7703% (b/b) menunjukkan bahwa adsorben TiO₂ - zeolit alam efektif dalam mengadsorpsi FFA pada minyak jelantah.



Gambar 8. Kadar air pada minyak jelantah sebelum dan setelah adsorpsi

Air merupakan konstituen yang keberadaannya dalam minyak dapat menghasilkan FFA akibat proses hidrolisis (Poedjiadi, 1999). Berdasarkan Standar Nasional Indonesia (SNI) minyak goreng yang bermutu baik harus mengandung kadar air maksimum 0,30% (Dirjen Perkebunan, 1989). Pada Gambar 8 diketahui bahwa pada saat sebelum adsorpsi, kadar air pada minyak jelantah tidak memenuhi

standar SNI yaitu sebesar 0,30 %. Setelah dilakukan proses adsorpsi, kadar air menurun menjadi 0,2729% dimana nilai ini berada dibawah baku mutu SNI untuk kadar air minimal 0,30%. Hal ini menunjukkan bahwa air yang bersifat polar mampu ditarik oleh adsorben zeolit/TiO₂ sehingga kadar air yang ada dalam minyak mengalami penurunan.



Gambar 9. Bilangan Peroksida sebelum dan Setelah Adsorpsi

Bilangan peroksida menunjukkan tingkat kerusakan minyak karena proses oksidasi (Mangallo dkk, 2014). Pada saat adsorpsi FFA pada minyak jelantah dengan TiO₂ - zeolit alam, bilangan peroksida juga mengalami penurunan. Dari Gambar 9 dapat diketahui bahwa bilangan peroksida pada minyak jelantah sebelum dilakukan adsorpsi memiliki nilai yang besar dan jauh berada diatas SNI yaitu sebesar 39,73 meq O₂/kg dimana standar SNI untuk bilangan peroksida adalah sebesar 10 meq O₂/kg. Setelah dilakukan proses adsorpsi, bilangan peroksida pada minyak jelantah menjadi 16,27 meq O₂/kg. Penurunan bilangan peroksida ini disebabkan karena molekul minyak yang relatif besar terpecah menjadi radikal atau molekul yang lebih kecil berupa aldehid yang mempunyai gugus polar sehingga dapat berinteraksi dan terikat dengan TiO₂ - zeolit alam yang juga mempunyai gugus polar (Kusumastuti, 2004).

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa TiO₂ - zeolit alam dengan rasio 100:9 memiliki situs aktif basa terbesar yaitu 11,6048 x 10²⁰ situs/gram dengan luas permukaan spesifik sebesar 45, 6979 m²/g, mampu mengadsorpsi FFA secara optimum pada menit ke-60, dengan volume minyak 60 mL dan massa adsorben sebesar 0,30 gram. Kapasitas adsorpsi dan efisiensi penjerapan yang dihasilkan yaitu sebesar 1,0001 mg/g dan 79,57%.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A. W. and A. P. Gast. 1990. *Physical Chemistry Surface*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons Inc.
- Badan Standardisasi Nasional. 1995. *Standar Minyak Goreng*. SNI 01-3741-1995. Jakarta.
- Barros, M. A. S. D., Zola, A. S., Arroyo, P.A., Sousa-Aguiar, E. F. and Tavares, C. R. G. 2003. Binary Ion Exchange of Metal Ions Y and X Zeolites. *Braz. J. Chem. Eng.* 20: 413–421.
- Carlucci, C., Degennaro, L., and Luisi, R. 2019. Titanium Dioxide as a Catalyst in Biodiesel Production, *Catalysts*. 9(1): 75
- Devita, M. A. 2018. Sintesis Hibrida Alga Prrophyridium Sp. Dengan Teknik Pelapisan Zat Silika Magnetit (Fe_3O_4) sebagai Adsorben Zat Warna Kristal Violet. *Skripsi*. FMIPA Universitas Bandar Lampung. Lampung.
- Fauzi, W. A., Simpen, I. N., dan Sudiarta, I. W. 2019. Sintesis dan Karakterisasi TiO_2 - zeolit alam serta Pemanfaatannya sebagai Fotokalis untuk Degradasi Rhodamin B. *Jurnal Kimia*. 13(1): 74-81.
- Idris, S., Iyaka, Y. A., Ndamitso, M., Mohammed, E. B., and Umar, M. T. 2011. Evaluation of Kinetic Models of Copper and Lead Uptake from Dye Wastewater by Activated Pride of Barbados Shell. *Americaan Journal of Chemistry*. 1(2): 47-51.
- Irawan, C., Awalia, T. N., dan Uthami, S. 2013. Pengurangan Kadar FFA 9Free Fatty Acid) dan Warna dari Minyak Goreng dengan Proses Adsorpsi menggunakan Campuran Serabut Kelapa dan Sekam Padi. *KONVERSI*. 2(2): 77-81.
- Ketaren, S. 2005. *Minyak dan Lemak Pangan*, Jakarta: Universitas Indonesia Press.
- Kusumastuti. 2004. Kinerja Zeolit dalam Memperbaiki Mutu Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Teknol. Industri Pangan*. XV(2): 141-144.
- Larasati, M., Ayu P., Wirawan, S. K., and Bendiyasa, I. M. 2018. Adsorption of Free Fatty Acid (FFA) in Low-Grade Cooking Oil Used Activated Natural Zeolite as Adsorbent. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 299(1): 012085.
- Mangallo, B., Susilowati, dan Wati, S. I. 2014. Efektivitas Arang Aktif Kulit Salak pada Pemurnian Minyak Goreng Bekas. *Chem Prog.* 7(2): 58-65.
- Mangiring, S. A., Pardede, A. S., dan Pandia, S. 2014. Pemanfaatan Adsorben dari Biji Asam Jawa Untuk Menurunkan Bilangan Peroksida pada CP (*Crude Palm Oil*). *Jurnal Teknik USU*. 3(4):12-16.
- Masruroh, Nuriyah, L., Iswarin, S. J., dan Rahmawati, E. 2011. Studi Adsorpsi dan Desorpsi Logam Emas oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*: Tinjauan Termodinamika. *Natural*. 1(2): 168-176.
- Nissa, A. F., Fadli, A., dan Drastinawati. 2016. Model Keseimbangan pada Adsorpsi Ion Kadmium (Cd^{2+}) Menggunakan Hidroksiapatit dengan Variasi Suhu Adsorpsi dan Kecepatan Pengadukan. *JOM FTEKNIK*. 3(1): 1-7.
- Rahayu, I., Susanti, S., Wijayanti, A., dan Hidayat, S. 2015. Peningkatan Konduktivitas Litium Besi Posfat Melalui Penambahan Polianilina Terdopan Asam Sulfat. *Jurnal Material dan Energi Indonesia*. 05(01): 7-11.
- Rasmiah, A. 2013. Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions onto Date Palm Leaf without the Sharo Spines: Adsorption and Kintecic Studies. *Journal of American Science*. 9(3): 311-351.
- Rizki, A., Syahputra, E., Pandia, S., dan Halimatuddahlianiana. 2019. Pengaruh Waktu Kontak dan Massa Adsorben Biji Asam Jawa (*Tamarindus indica*) dengan Aktivator H_3PO_4 , *Jurnal Teknik Kimia USU*. 08(2): 54-60
- Suiva, K.A. 2014. Esterifikasi Minyak Goreng Bekas dengan Menggunakan Fotokatalis Komposit TiO_2 -Zeolit Alam Teraktivasi. *Skripsi*. UIN Maulana Malik Ibrahim, Malang.
- Suroso, A. S. 2013. Kualitas Minyak Goreng Habis Pakai Ditinjau dari Bilangan Peroksida, Bilangan Asam dan Kadar Air. Jakarta: Badan Litbangkes Kemenkes RI.
- Utubira, Y., Wijaya, K., Triyono, and Sugiharto, E. 2006. Preparation and Chatacterization of TiO_2 -Zeolite and Its Application to Degrade Textile Wastewater by Photocatalytic Method. *Indo. J. Chem.* 6(3): 231-237.