

Peningkatan Kualitas Minyak Jelantah Menggunakan Adsorben H₅-NZA dalam Reaktor Sistem *Fluid fixed bed*

The Improvement of Waste Cooking Oil Quality using H₅-NZA Adsorbent in Fluid Fixed Bed Reactor

Donatus Setyawan P. Handoko¹⁾, Triyono²⁾, Narsito²⁾, Tutik Dwi²⁾

¹⁾Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Jember,

²⁾Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada

ABSTRACT

Investigation of waste cooking oil quality improvement have been done using H-zeolite as an adsorbent and fluid fixed bed reactor which was operated in a various temperatures. H-zeolite adsorbent was prepared through physical and chemical treatments as follows: washing, acid, calcination and oxidation. The characterization of this adsorbent covered cations contain (Pb, Cu, Zn, Na, K, Ca and Fe) using AAS, Si/Al ratio using AAS, surface area spesific, pore volume as well as pore diameter using surface area analyzer NOVA 1000, and acidity using gravimetric method with amonia adsorption. Quality parametric of cooking oil that were investigated covered water contain, acid as well as peroxide value and density. Sample of waste cooking oil was taken from cooking oil which have been previously used three times for frying kerupuk, tempe and tahu. Fifty milliliter waste cooking oil was flowed throught 10 g H-zeolite adsorbent in fluid fixed bed reactor which was operated at various temperatures (50, 70, 90, 110°C). The oil was placed in the bottle to be analyzed. The results showed that the adsorption process using H-zeolite adsorbent and fluid fixed bed reactor could reduce the water contain, acid and peroxide value and density, thus it improved quality of waste cooking oil. The optimum temperature was 70°C.

Keywords : Waste cooking oil, H₅-NZA, fluid fixed bed reactor

PENDAHULUAN

Penelitian terhadap minyak goreng menunjukkan bahwa pemanasan minyak goreng yang berlebihan dapat meningkatkan sifat karsinogen yang ditunjukkan dalam tes pertumbuhan dan reproduksi hewan (Rietz & Wanderstock 1965) karena terbentuknya sejumlah senyawa genotoksik dari endogen daging (Pais 1999). Perubahan sifat fisika dan kimia minyak terjadi karena adanya serangan radikal bebas dan menghasilkan produk seperti senyawa atsiri, asam lemak bebas, dan gliserol (Belitz & Grosch 1999). Radikal peroksi yang ada dalam minyak juga dapat menimbulkan kerusakan DNA (Sykes 1995) sedangkan hidrolisis gliserol menghasilkan akrolein yang menimbulkan rasa gatal di tenggorokan (Winarno 1992).

Perlindungan minyak dari serangan radikal memerlukan senyawa organik tertentu (antioksidan) yang dapat menghambat ootoksidasi. Antioksidan dapat bereaksi cepat dengan radikal sehingga berfungsi sebagai penjera (*trap*) radikal (Sykes 1995). Interaksi radikal dengan antioksidan tidak hanya

menghambat reaksi berantai tetapi juga fragmentasi β dan siklisasi radikal peroksi (Belitz & Grosch 1999). Antioksidan fenolat dalam minyak mudah menguap pada temperatur kamar. Penguapan antioksidan fenolat meningkat saat temperatur dinaikkan terutama pada proses menggoreng, sedang antioksidan yang mengandung gugus asam amino beracun. jika teroksidasi menghasilkan warna yang intensif pada minyak (Ketaren 1986). Perubahan sifat fisik dan kimia antioksidan tidak hanya mengakibatkan kerusakan nilai gizi tetapi juga warna dan rasa minyak (Ketaren 1986).

Minyak goreng berfungsi sebagai penghantar panas, penambah rasa gurih, dan penambah nilai kalori bahan pangan yang dapat berasal dari hewan maupun tumbuhan (Winarno 1992). Karakteristik minyak goreng dari minyak kelapa dan kelapa sawit secara umum ditunjukkan dalam Tabel 1. Tingkah laku minyak goreng saat dipanaskan ditunjukkan oleh kandungan asam lemak dari titik asap minyak. Mutu minyak goreng ditentukan titik asapnya, yakni temperatur saat triasilgliserol mulai terurai dengan adanya

udara. Asap merupakan tanda telah terjadi penguraian. Secara normal titik asap terjadi pada temperatur 200-221°C dan berkurang dengan adanya penguraian produk. Semakin tinggi titik asap, semakin baik mutu minyak goreng tersebut. Titik asap suatu minyak goreng tergantung dari kadar gliserol dan asam lemak bebas (Belitz & Grosch 1999). Molekul-molekul lemak yang mengandung radikal asam lemak tidak jenuh mengalami oksidasi dan menjadi tengik. Bau tengik disebabkan pembentukan senyawa-senyawa hasil penguraian hidroperoksida (Winarno 1992).

Perubahan sifat fisika dan kimia minyak goreng terjadi setelah beberapa lama digunakan untuk menggoreng pada temperatur tinggi (Belitz & Grosch 1999). Akibatnya, minyak yang semula berfungsi sebagai media penghantar panas dapat terserap dan menjadi bagian makanan itu sendiri. Sejumlah besar produk senyawa atsiri dan nonatsiri terbentuk selama pemanasan minyak (Belitz & Grosch 1999).

Kerusakan minyak terutama disebabkan oleh otooksidasi radikal asam lemak tidak jenuh dalam lemak. Otooksidasi merupakan reaksi yang kompleks dan melibatkan sejumlah besar reaksi intermediet. Biasanya perubahan asam lemak tidak jenuh atau produk otooksidasi intermediet karena adanya oksigen. Kecepatan otooksidasi dipengaruhi oleh derajat ketidakjenuhan asam lemak, adanya aktivitas produk otooksidasi dan antioksidan, tekanan parsial oksigen, dan kondisi penyimpanan (temperatur, cahaya, dan waktu).

Otooksidasi asam lemak jenuh terjadi karena adanya radikal hidroksi dan alkoksi yang memiliki reaktivitas tinggi dapat memisahkan atom tertentu dari asam lemak jenuh menghasilkan senyawa aldehid dan metil keton. Aldehid terbentuk dari fragmentasi hidroperoksida melalui mekanisme pemecahan β . Aldehid tidak jenuh dengan ikatan rangkap konjugasi terhadap gugus karbonil lebih mudah terurai selama proses pemanasan minyak dan menghasilkan senyawa aldehid atsiri yang berbau tidak enak terutama untuk minyak yang telah digunakan beberapa kali (Belitz & Grosch 1999).

Zeolit memiliki celah-celah kosong yang dapat mengadsorpsi molekul-molekul yang ukurannya cocok sehingga zeolit dikenal sebagai penyaring molekuler (*molecular sieving*), yaitu bahan yang dapat mengikat molekul secara sangat selektif. Proses adsorpsi oleh celah-celah tersebut mencapai lebih dari 80% total adsorpsi. Zeolit juga memiliki situs asam Brønsted dan Lewis (Smith 1992) yang terdistribusi seragam pada sebagian besar padatnya, sehingga dapat menstabilkan radikal dalam minyak goreng. Adanya situs asam Bronsted dan Lewis tersebut menyebabkan zeolit cukup efektif sebagai adsorben, melalui mekanisme kemisorpsi, yaitu adsorpsi yang disebabkan adanya interaksi antara orbital molekul khususnya asam lemak bebas dengan radikal yang terdapat dalam minyak goreng jelantah. Zeolit digunakan secara luas sebagai adsorpsi didasarkan pada produksi situs asam Bronsted situs asam Lewis yang terdapat dalam pori zeolit (Smith 1992).

Tabel 1. Komposisi beberapa asam lemak minyak sawit.

Jenis asam lemak	Jumlah atom C	Persen komposisi
Asam lemak jenuh		
<i>Oktanoat</i>	8	-
<i>Dekanoat</i>	10	-
<i>Laurat</i>	12	1
<i>Miristat</i>	14	1 – 2
<i>Palmitat</i>	16	32 – 47
Asam lemak tidak jenuh		
<i>Oleat</i>	18	38 – 56
<i>Linoleat</i>	18	5 – 14
<i>Linolenat</i>	18	1

(Ketaren 1986)



Gambar 1. Kerangka zeolit jenis mordenit.

METODE

Pembuatan adsorben H5-NZA

Zeolit alam dari Wonosari, Jogjakarta dalam bentuk butiran dengan diameter $\pm 0,5$ cm direndam dalam akuades sambil diaduk dengan pengaduk besi selama satu jam pada temperatur kamar, kemudian digerus dan disaring dengan saringan 100 mesh lolos. Zeolit kemudian direndam dalam akuades selama satu jam, kemudian endapan yang bersih dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C selama 3 jam. Zeolit yang telah dibersihkan dan digerus hingga lolos 100 mesh dikalsinasi dengan dialiri gas nitrogen pada temperatur 500°C selama 4 jam, kemudian dioksidasi dengan oksigen pada temperatur 400°C selama 1,5 jam sehingga diperoleh adsorben NZ.

Sampel adsorben NZ direndam dalam larutan HF 1% dengan perbandingan volume 1:2 dalam wadah plastik, selama 10 menit pada temperatur kamar, kemudian disaring dan dicuci berulang-ulang dengan akuades sampai $\text{pH}=6$. Proses dilanjutkan dengan melakukan refluks menggunakan HCl 6 M. Sampel adsorben NZ direfluks dengan menggunakan HCl 6 M selama 30 menit pada temperatur 90°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan pencucian dengan akuades hingga $\text{pH}=6$, kemudian dikeringkan dan dihaluskan sehingga diperoleh adsorben NZA.

Adsorben NZA kemudian dikeringkan dengan *Vacuum Drying Oven* dengan tekanan 20 cmHg selama 3 jam temperatur 130°C . Proses selanjutnya adalah perlakuan NH_4Cl 1M, yaitu adsorben NZA dan NH_4Cl 1M dipanaskan pada temperatur 90°C selama 3 jam setiap hari dan dilakukan dengan diulang-ulang setiap hari selama satu minggu dan digojog setiap satu jam selama pemanasan. Setelah selesai, zeolit disaring dan dicuci dengan akuades hingga $\text{pH}=6$, dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C hingga 130°C . Setelah dingin NZA tersebut dihaluskan dan diletakkan dalam cawan porselin dan dikalsinasi selama 4 jam, temperatur 500°C dalam Muffle Furnace (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Sampel didinginkan dan dilanjutkan

dengan proses hidrotermal selama 5 jam, temperatur 500°C . Hasil didinginkan dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi dengan gas nitrogen, selama 3 jam pada temperatur 500°C , didinginkan dan dilanjutkan dengan oksidasi dengan gas oksigen, selama 2 jam pada temperatur 400°C . Selanjutnya didinginkan dan diperoleh adsorben H5-NZA (H-zeolit).

Uji aktivitas adsorben dengan reaktor *fluid fixed bed*

Sebanyak 50 mL sampel minyak *jelantah* yang telah disaring dengan kertas saring dimasukkan ke dalam reaktor *fluid fixed bed* yang telah ditempatkan ke dalamnya 10 gram adsorben H-Zeolit (H5-NZA). Sebelum dimulai, terlebih dahulu dimasukkan gas nitrogen ke dalam reaktor untuk mencegah proses oksidasi lebih lanjut. Selanjutnya reaktor dipanaskan pada variasi temperatur, yaitu 50, 70, 90, dan 110°C selama 30 menit dan minyak goreng *jelantah* dialirkan ke dalam kolom reaktor hingga mengalir melalui adsorben sehingga diperoleh produk dari proses tersebut. Selanjutnya minyak goreng hasil proses tersebut dianalisis mengenai kadar air, bilangan asam, bilangan peroksida, dan massa jenis.

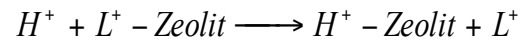
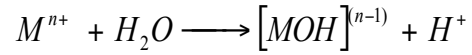
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan kation dalam adsorben

Pada proses pembuatan adsorben diperlukan tahapan dekationisasi yang bertujuan untuk menurunkan kandungan kation dalam adsorben. Kation yang dimaksud pada umumnya dalam Ca, Na, Fe, K, Mg, Pb, Zn, Cu, Zn, dll. Kation tersebut pada umumnya bersifat mengotori bahkan dapat menimbulkan peracunan pada adsorben. Peracunan yang dimaksud adalah peristiwa interaksi senyawa yang berasal dari umpan (*feed*) dengan permukaan aktif adsorben yang bersifat cenderung kuat atau permanen. Jika hal ini terjadi maka aktivitas adsorben akan menurun, karena adanya penurunan jumlah situs aktif adsorben. Penurunan kandungan kation dalam

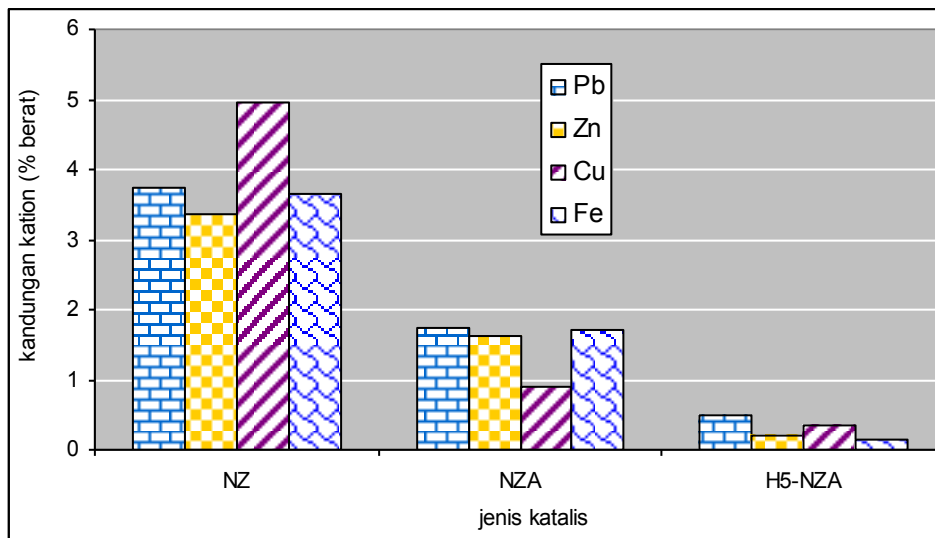
sampel adsorben disebabkan oleh adanya perlakuan dengan HF 1%, perlakuan asam (HCl). Kation-kation yang terdapat dalam zeolit yang belum diproses berada dalam bentuk oksida atau penetral muatan negatif dari Al dalam kerangka zeolit (*framework*). Pada penggunaan zeolit sebagai adsorben, keberadaan oksida-oksida logam tersebut menjadi bersifat sebagai pengotor atau pengganggu dalam fungsinya sebagai adsorben, sehingga akan berpengaruh cukup signifikan terhadap aktivitas katalitiknya. Pada proses aktivasi zeolit sebagai adsorben, oksida-oksida tersebut akan larut selama perendaman ke dalam larutan HF 1% dan dalam proses refluks dengan larutan HCl 6 M. Pada proses aktivasi tersebut juga menyebabkan proses dealuminasi dalam struktur zeolit yaitu peristiwa lepasnya Al dalam kerangka zeolit (*Al framework*) menjadi Al diluar *framework* yang akan berdampak pada peningkatan rasio Si/Al. Secara umum kation-kation monovalen dalam zeolit, bersifat sebagai pengotor yang dapat mendeaktivasi sampel adsorben, sedangkan kation divalen, trivalen dan polivalen dapat meningkatkan aktivitas kinerja adsorben

dalam reaksi-reaksi tertentu (Setyawan 2001). Keadaan ini disebabkan karena kation divalen, trivalen dan polivalen akan mengalami reaksi hidrolisis dengan adanya uap air dan membentuk situs asam Bronsted.

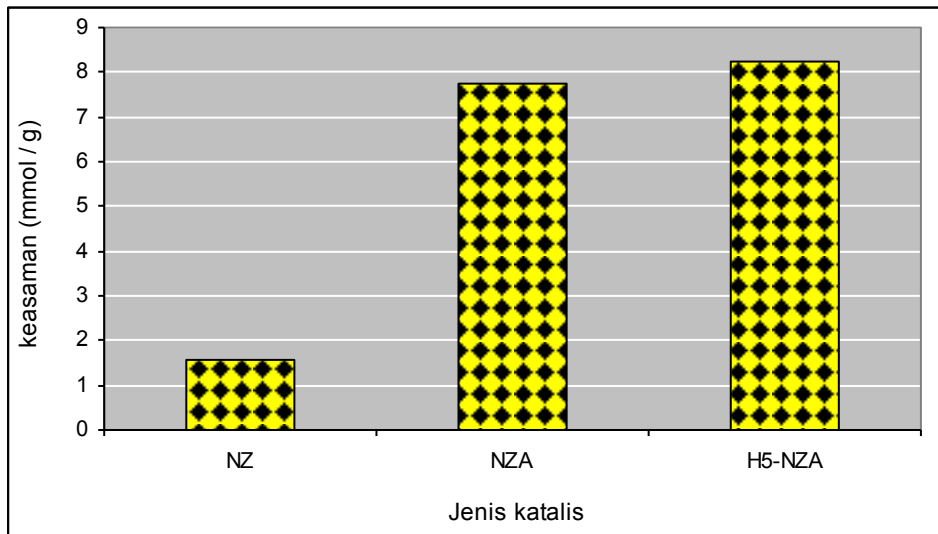


Keasaman adsorben

Pengukuran tingkat keasaman adsorben dilakukan dengan menggunakan metode gravimetri. Metode gravimetri dilakukan berdasarkan selisih berat zeolit sesudah dan sebelum mengadsorpsi gas amonia (NH₃). Oleh karena itu keasaman diukur berdasarkan jumlah NH₃ (mmol) yang teradsorpsi pada permukaan adsorben dalam setiap berat adsorben yang akan diukur keasamannya. Tingkat keasaman adsorben menggambarkan banyaknya (jumlah) situs asam bronsted dan asam lewis. Situs asam tersebut akan sangat berpengaruh dalam proses kemisorpsi asam lemak bebas pada permukaan adsorben.



Gambar 2. Kandungan kation dalam adsorben.



Gambar 3. Keasaman adsorben.

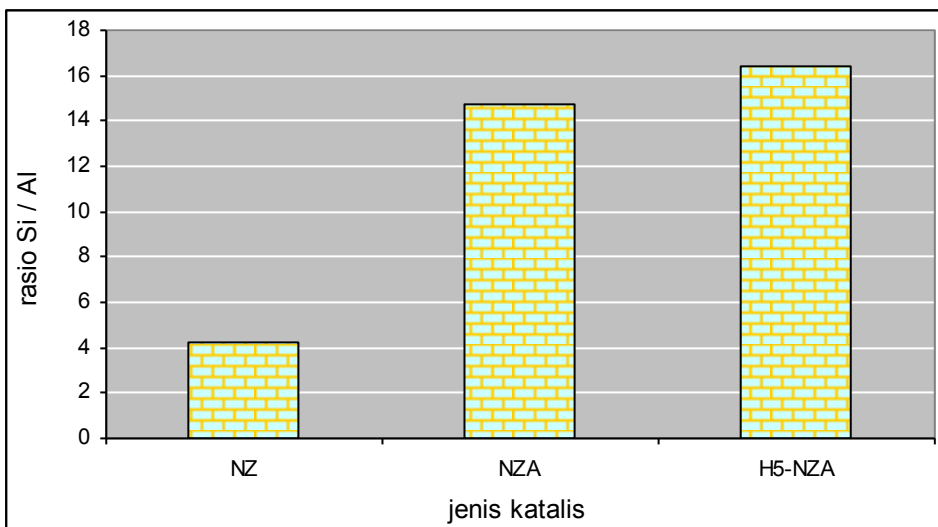
Pada Gambar 3 tampak bahwa perlakuan asam (HF 1%, HCl 6 M, NH₄Cl 1 M) sangat signifikan untuk meningkatkan keasaman adsorben. Proses hidrotermal tidak signifikan dalam meningkatkan keasaman adsorben, akan tetapi proses tersebut cenderung untuk meningkatkan stabilitas kristalinitas adsorben.

Rasio Si/Al dalam adsorben

Rasio Si/Al adalah perbandingan jumlah mol Si terhadap jumlah mol Al (rasio Si/Al) menggambarkan kesesuaian antara permukaan adsorben terhadap umpan atau reaktan yang dikenakan kepadanya. Twaiq *et al.* (2003) mengatakan bahwa suatu adsorben dengan

rasio Si/Al yang rendah cenderung sesuai dengan senyawa umpan (reaktan) yang bersifat polar. Sebaliknya jika suatu adsorben memiliki rasio Si/Al yang tinggi akan memiliki kecenderungan untuk sesuai dengan senyawa umpan (reaktan) yang bersifat non polar.

Batasan tinggi atau rendahnya kandungan rasio Si/Al relatif tidak pasti, tetapi pada umumnya rasio Si/Al yang lebih besar dari 30 cenderung dikatakan tinggi. Karena kesesuaian permukaan dengan senyawa umpan (reaktan) tidak hanya ditentukan oleh rasio Si/Al saja, akan tetapi juga ditentukan oleh keasaman adsorben, kandungan kation adsorben dan distribusi jari-jari pori adsorben.



Gambar 4. Perbandingan rasio Si/Al adsorben.

Pada Gambar 4 dapat dijelaskan bahwa perlakuan asam cukup signifikan untuk meningkatkan rasio Si/Al adsorben. Peningkatan rasio Si/Al adsorben terjadi karena adanya proses dealuminasi dari adsorben tersebut. Dealuminasi adalah suatu proses pelepasan Al dari dalam *framework* zeolit ke luar *framework* zeolit (Al_2O_3). Pada umumnya peristiwa dealuminasi juga diikuti peristiwa dekationisasi dan penurunan ukuran jari-jari pori sampai bergeser hingga daerah mikropori.

Luas permukaan spesifik adsorben

Luas permukaan adsorben didefinisikan sebagai banyaknya permukaan (bidang kontak) yang terdapat dalam satuan-satuan berat adsorben. Jika permukaan adsorben luas maka probabilitas reaktan / umpan untuk teradsorpsi pada permukaan adsorben akan semakin tinggi dengan demikian dapat meningkatkan aktivitas adsorben.

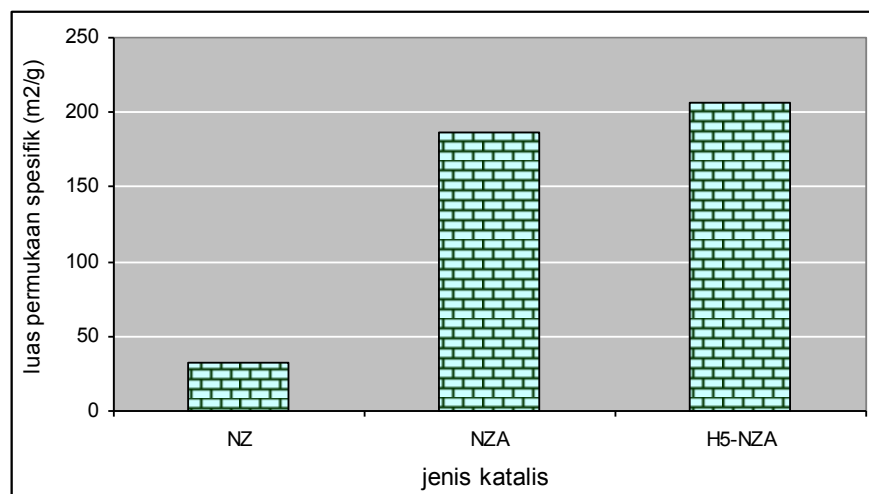
Perlakuan asam terhadap zeolit yang telah digerus hingga lolos saringan 100 mesh sangat efektif dalam membersihkan pengotor dalam pori zeolit dan permukaan zeolit (Gambar 5). Pembersihan terjadi karena adanya pelarutan dari senyawa pengotor (senyawa organik atau anorganik) dalam pelarut asam yang digunakan (HF 1% dan HCl 6 M). Proses hidrotermal hanya meningkatkan luas permukaan spesifik 5 %. Pada proses hidrotermal terjadi pembersihan pori dan permukaan adsorben oleh uap air pada temperatur 500 °C dan meningkatkan stabilitas termal pada kerangka adsorben. Penentuan luas permukaan adsorben diukur dengan menggunakan metode BET,

yaitu dengan teknik adsorpsi N_2 pada temperatur yang sangat rendah 77 K. Jumlah nitrogen teradsorpsi pada permukaan adsorben membentuk lapisan tunggal (monolayer) menggambarkan banyaknya permukaan (luas permukaan) yang terdapat pada adsorben.

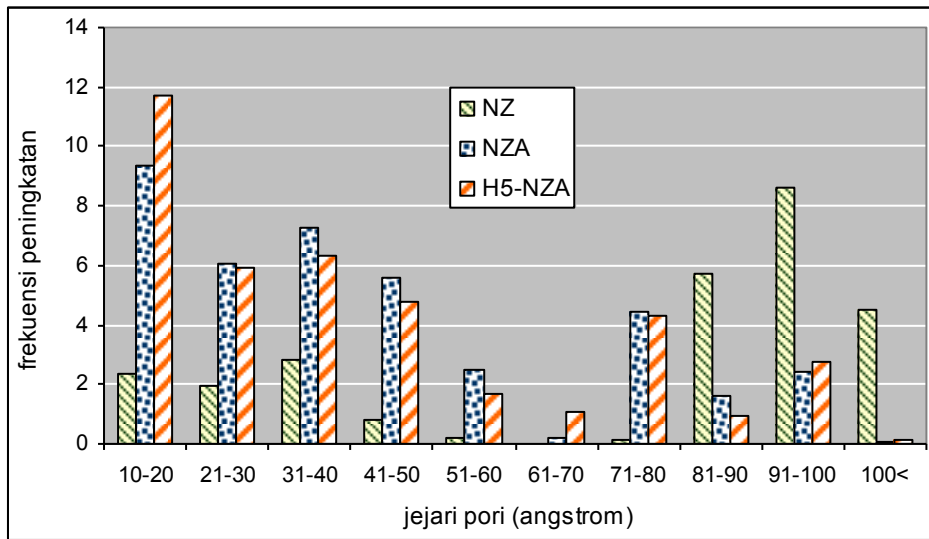
Frekuensi distribusi pori adsorben

Distribusi ukuran pori memberikan gambaran banyaknya pori pada daerah mikropori, mesopori atau makropori dari adsorben. Target ukuran pori dikehendaki karena dikaitkan dengan senyawa umpan yang akan diinteraksikan dengan permukaan adsorben. Ukuran pori menjadi bahasan yang penting untuk perjalanan senyawa umpan yang dikehendaki dalam berdifusi ke dalam pori-pori adsorben sehingga dapat teradsorpsi pada permukaan adsorben.

Dari Gambar 6 dapat dijelaskan terjadinya pergeseran ukuran pori, dari makropori ke pori daerah mikro dan mesopori, karena adanya peristiwa dealuminasi pada kerangka kristal zeolit. Dealuminasi tersebut menyebabkan penurunan ukuran pori, akan tetapi jika dealuminasi terlalu mudah terjadi maka stabilitas kristal zeolit sebagai adsorben akan menjadi rendah. Adsorben akan mudah rusak dan alumina yang keluar dari kerangka zeolit akan menyumbat atau menutupi pori-pori adsorben, sehingga pori-pori pada daerah mikro atau meso akan sedikit jumlahnya. Lebih jauh lagi volume total pori akan sangat menurun. Dengan demikian secara kuantitatif akan mengurangi jumlah reaktan yang dapat teradsorpsi oleh pori-pori adsorben.



Gambar 5. Profil peningkatan luas permukaan adsorben.



Gambar 6. Distribusi penyebaran ukuran pori adsorben.

Pada Gambar 6 dapat dijelaskan bahwa, pada pori dengan ukuran 10 hingga 20 angstrom terjadi peningkatan cukup signifikan karena adanya proses perlakuan asam terhadap zeolit. Sedangkan pada pori dengan ukuran 21 hingga 60 angstrom terjadi peningkatan yang cukup merata pada sebaran daerah pori tersebut. Pada daerah pori 81 hingga 100 angstrom terlihat terjadi penurunan jumlah pori.

Volume total pori adsorben

Volume total pori memberikan gambaran mengenai keadaan ruangan yang terdapat dalam adsorben yang dapat ditempati senyawa umpan atau reaktan. Pada umumnya luas permukaan yang tinggi dari suatu adsorben juga diikuti dengan volume total pori yang tinggi juga. Volume total pori adsorben juga menggambarkan tingkat kebersihan adsorben pada permukaan dan pori-pori adsorben.

Karakterisasi minyak goreng

Karakterisasi minyak goreng meliputi kadar air, bilangan asam, bilangan peroksida, dan massa jenis.

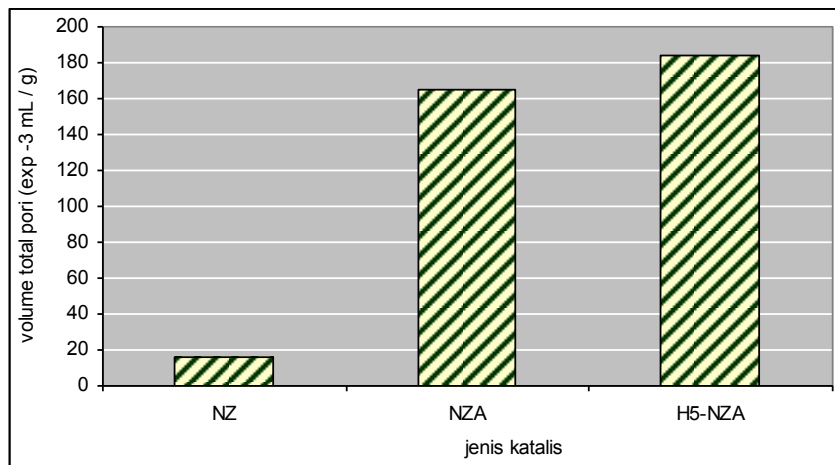
Kadar air

Keberadaan air dalam minyak goreng menyebabkan adanya reaksi hidrolisis yang menyebabkan terurainya bentuk trigliserida menjadi asam lemak bebas yang dapat bereaksi lebih lanjut menjadi aldehid dan keton, yang merupakan indikasi terjadinya *rancidity* (tengik) pada minyak goreng.

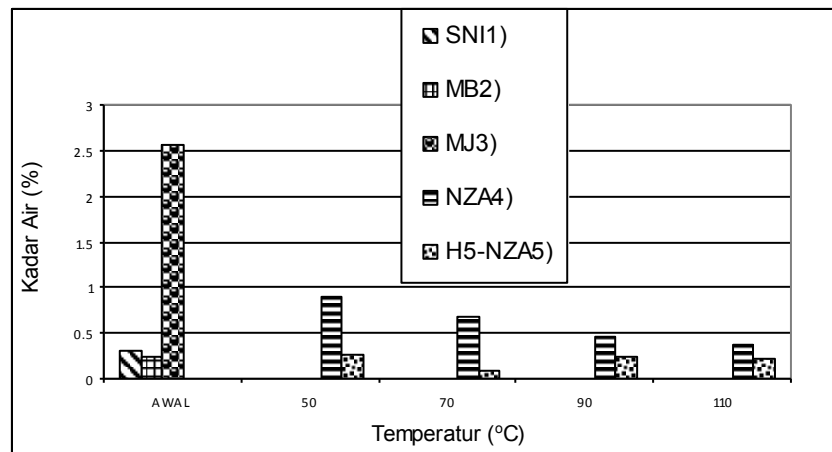
Air dalam minyak goreng berada dalam bentuk koloid yang distabilkan adanya protein dalam minyak goreng. Sehingga untuk meningkatkan kualitas minyak goreng maka keberadaan air harus direduksi seminim mungkin. Pelepasan molekul air dari minyak goreng dapat pula dilakukan dengan pemanasan akan tetapi perlakuan termal terhadap minyak goreng dapat menyebabkan terputusnya ikatan trigliserida.

Berdasarkan hasil percobaan di laboratorium, perlakuan dengan adsorben H-NZA dapat menyebabkan penurunan kadar air dalam minyak goreng seperti pada gambar 8. Dari Gambar 8 diketahui bahwa kadar air minyak goreng bekas mengalami peningkatan 10 kali lipat dari minyak goreng baru. Hal ini disebabkan karena keluarnya air dari bahan yang sedang digoreng. Setelah perlakuan dengan zeolit, maka kadar air pada minyak goreng bekas menurun.

Dari hasil perhitungan dengan menggunakan analisa varians dua arah diketahui bahwa interaksi antara adsorben dan temperatur memberikan pengaruh secara signifikan pada profil kadar air minyak goreng jelantah setelah perlakuan dengan zeolit, selain itu jenis adsorben dan kenaikan atau penurunan temperatur juga memberikan pengaruh yang signifikan. Kemampuan zeolit dalam menurunkan kadar air pada minyak goreng bekas didapatkan profil sebagai berikut: H₅-NZA > NZA. Hal ini kemungkinan disebabkan adanya ikatan hydrogen dari situs aktif (situs asam Bronsted) dengan atom oksigen dari air.



Gambar 7. Profil volume total adsorben.

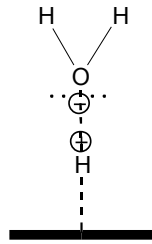


Gambar 8. Grafik kadar air minyak goreng.

Luas permukaan spesifik H₅-NZA relatif lebih besar jika dibandingkan dengan NZA, peningkatan ini terutama disebabkan karena pembukaan pori-pori zeolit. Semakin tinggi luas permukaan spesifik maka situs aktif zeolit akan semakin meningkat pula. Situs aktif H⁺ pada H₅-NZA lebih banyak daripada situs aktif pada NZA. Hal inilah yang menyebabkan penurunan kadar air setelah diberi perlakuan dengan H₅-NZA. Setelah adanya perlakuan pengasaman dan hidrotermal menyebabkan pengotor pada zeolit menjadi terlarut dan menjadikan pori terbuka, sehingga H₅-NZA memiliki daya adsorpsi yang lebih besar. Perlakuan hidrotermal mengakibatkan terbentuknya situs asam Bronsted. Hal ini berarti akan menyebabkan terbentuknya situs-situs aktif pada adsorben yang berperan dalam reaksi katalitik (kemisorpsi) penurunan kadar air pada minyak goreng jelantah. Proses

kemisorpsi berbeda dengan proses fisisorpsi atau yang sering disebut adsorpsi. Profil grafik antara ln [X_{ads}] dengan temperatur pada proses fisisorpsi merupakan garis lurus atau linier, sedangkan pada kemisorpsi terdapat titik optimum yang menggambarkan [X_{ads}] efektif yang memberikan penyerapan maksimal. Profil kadar air dengan temperatur pada proses peningkatan kualitas jelantah memberikan hasil penurunan yang optimum pada temperatur 70°C. Hal ini menggambarkan bahwa terjadinya penurunan kadar air minyak goreng cenderung terjadi karena merupakan suatu proses kemisorpsi.

Jika dibandingkan dengan kemisorpsi oleh H₅-NZA, adsorben NZA memiliki daya adsorpsi lebih rendah. Hal ini kemungkinan karena masih banyaknya pengotor yang menutupi pori adsorben sehingga keasamannya berkurang.



Gambar 9. Prediksi interaksi (kemisorpsi) air-adsorben (H₅-NZA).

Interaksi molekul air dengan adsorben H₅-NZA digambarkan seperti Gambar 9.

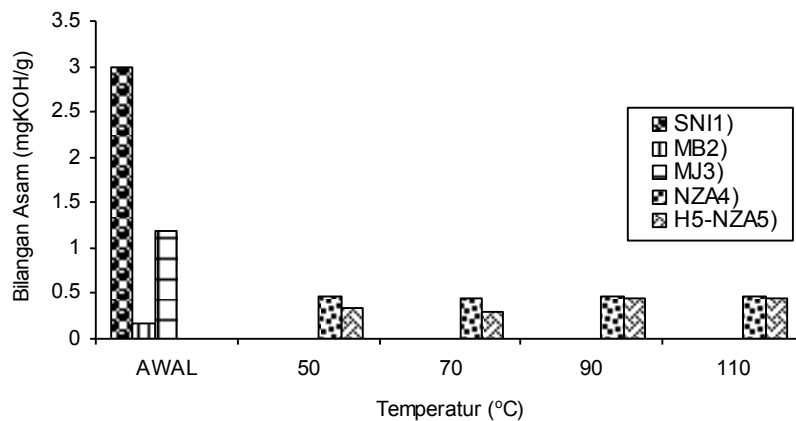
Bilangan asam

Berdasarkan data hasil penelitian, bilangan asam pada minyak goreng baru, bekas dan setelah perlakuan dengan zeolit dapat digambarkan pada Gambar 10.

Berdasarkan Gambar 10 dapat dilihat bahwa bilangan asam minyak goreng jelantah mengalami peningkatan dibanding minyak goreng baru. Penurunan bilangan asam terjadi setelah minyak goreng jelantah dilewatkan pada reaktor *fluid fixed bed* dengan adsorben NZA dan H₅-NZA. Berdasarkan hasil analisa data dengan menggunakan analisa varians dua arah, diperoleh kesimpulan bahwa faktor adsorben dan temperatur serta interaksi memberikan pengaruh secara signifikan pada profil bilangan asam. Namun jika dilihat dari Gambar 10, diperoleh kesimpulan H₅-NZA memberikan dampak penurunan bilangan asam lebih baik daripada NZA.

Minyak yang digunakan berulang kali akan meningkatkan asam lemak bebas yang terbentuk dari reaksi hidrolisis dengan adanya air, temperatur yang tinggi dan proses oksidasi pada ikatan rangkap (Atsushi & Mitshutoshi 2003). Asam lemak bebas ini akan berkurang ketika diberi perlakuan dengan adsorben H₅-NZA. Ada dua kemungkinan yang terjadi, yaitu kemungkinan pertama adanya interaksi gugus karboksil asam lemak dengan atom H⁺ dari zeolit, kemungkinan kedua adalah interaksi antara asam lemak dengan atom H⁺ zeolit melalui pembentukan jembatan air.

Seiring dengan meningkatnya luas permukaan spesifik pada adsorben H₅-NZA, situs aktif asam bronsted akan meningkat pula, yang berarti bahwa keasamannya meningkat pula. Adsorben NZA memiliki keasaman yang relatif lebih rendah daripada adsorben H₅-NZA, hal ini berarti situs aktif H⁺ adsorben NZA tidak sebanyak pada H₅-NZA, hal ini menyebabkan daya kemisorpsi dan kemampuan katalitik terhadap asam lemak bebas yang berkaitan dengan penurunan bilangan asam menjadi lebih rendah. Proses penurunan bilangan asam ini cenderung mengarah ke reaksi kemisorpsi karena adanya titik optimum pada grafik bilangan asam versus temperatur. Pengasaman pada NZA akan menyebabkan dealuminasi dan melarutnya pengotor-pengotor pada zeolit disamping juga sedikit pembentukan situs asam. Namun demikian, hidrotermal akan mengakibatkan terbentuknya situs aktif asam Bronsted yang jauh lebih banyak dibanding pada adsorben NZA.

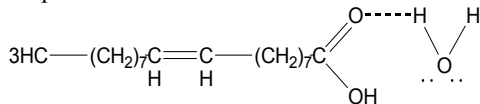


Gambar 10. Bilangan asam minyak goreng.

Interaksi asam lemak bebas dengan adsorben H₅-NZA dapat digambarkan sebagai interaksi antara gugus fungsi pada asam lemak dengan situs aktif (situs asam Bronsted) pada zeolit H-Zeolit. Ikatan tersebut didasarkan pada interaksi situs polar dengan gugus fungsi yang bersifat polar. Sebagai konsekuensinya maka kemisorpsi antara asam lemak dengan permukaan polar zeolit terjadi cukup kuat, sehingga akan terjadi penurunan jumlah asam lemak bebas yang berpotensi menghasilkan aldehid dan keton yang merupakan indikator tengiknya suatu minyak goreng.

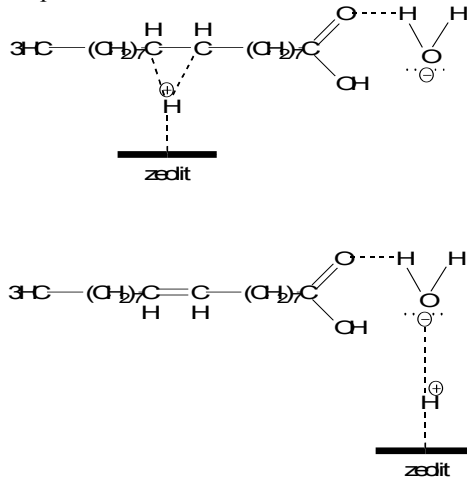
Interaksi asam lemak bebas dengan adsorben H₅-NZA melalui pembentukan jembatan air dapat digambarkan sebagai Gambar 11 dan 12.

Tahap I:



Gambar 11. Prediksi interaksi asam lemak bebas dengan molekul air.

Tahap II



Gambar 12. Prediksi interaksi asam lemak bebas-adsorben H₅-NZA melalui pembentukan jembatan air.

Bilangan peroksida

Analisa data menggunakan analisa varians dua arah. Pada bilangan peroksida menunjukkan bahwa bilangan peroksida minyak goreng baru, bekas dan setelah perlakuan dengan zeolit digambarkan seperti pada Gambar 13. Pada Gambar 13 diketahui bahwa bilangan peroksida untuk minyak goreng jelantah

meningkat empat kali lipat dari minyak goreng baru. Menurut Ketaren (1986) bilangan peroksida merupakan suatu nilai untuk menentukan derajat kerusakan minyak. Pada umumnya asam lemak bersifat semakin reaktif terhadap oksigen dengan bertambahnya jumlah ikatan rangkap (Swee *et al.* 2006). Ikatan rangkap pada asam lemak tak jenuh karena oksigen membentuk peroksida sehingga bilangan peroksida dapat dinyatakan sebagai angka oksidasi.

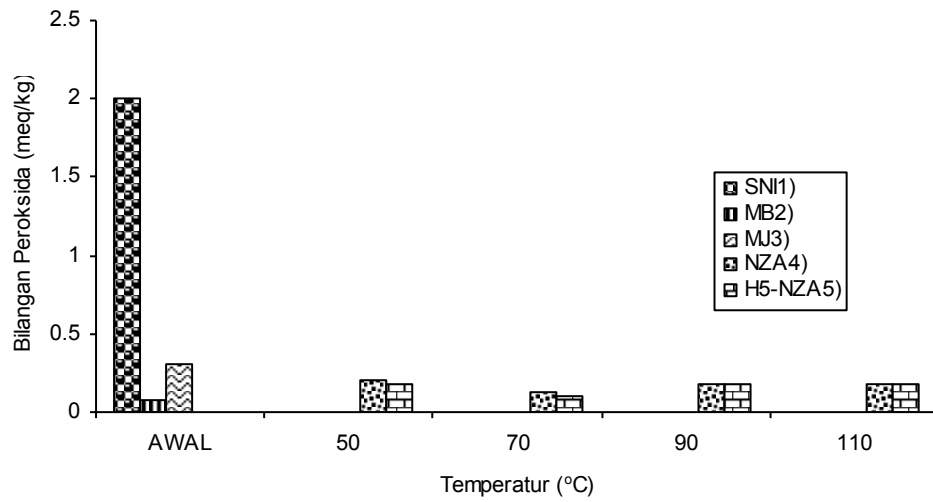
Berdasarkan hasil perhitungan dengan menggunakan analisa varians dua arah diketahui bahwa adsorben dan interaksi adsorben-temperatur tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada perubahan bilangan peroksida, hanya temperatur saja yang mampu memberikan pengaruh signifikan pada bilangan peroksida.

Jika melihat grafik yang diperoleh, adsorben H₅-NZA memberikan hasil penurunan yang relatif lebih baik daripada NZA, terutama pada temperatur 70°C. Hal ini kemungkinan karena pada temperatur tersebut adsorben sudah mulai aktif dan tersedianya situs aktif yang lebih banyak pada adsorben. Adanya situs aktif ini ditandai dengan tingkat keasaman pada zeolit.

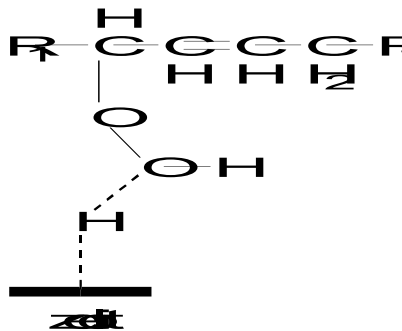
Peningkatan sisi asam Bronsted menyebabkan kekuatan asam akan terdistribusi secara menyeluruh untuk menyerang peroksida yang ada di dalam minyak dan membentuk ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen terjadi melalui interaksi antara oksigen pada gugus hidroksil hidroperoksida dengan atom hidrogen pada situs aktif adsorben. Interaksi antara peroksida dengan adsorben H₅-NZA digambarkan seperti Gambar 14.

Massa jenis

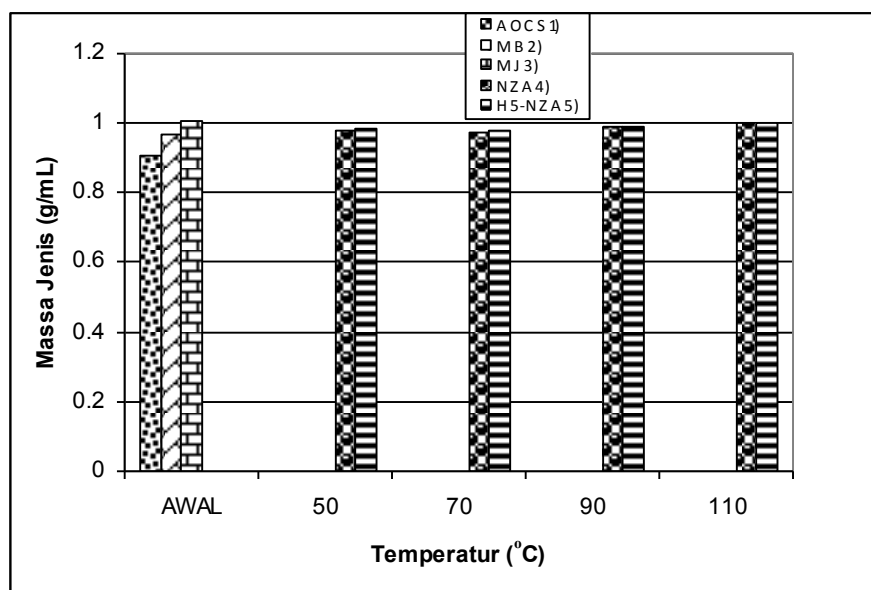
Analisa varians dua arah untuk berat jenis minyak goreng bekas dan setelah perlakuan dengan zeolit digambarkan pada Gambar 15. Gambar 15 menunjukkan peningkatan massa jenis minyak goreng setelah digunakan. Sampel dapat diidentifikasi berdasarkan massa jenisnya. Massa jenis minyak tergantung berat molekul penyusunnya dan derajat ketidaktentuannya. Menurut Susanto (1987) dalam Astutik (2003), pada minyak *jelantah* berat jenis tergantung kadar air dan kadar kotoran yang tak larut selama penggorengan. Dengan menguji berat jenis minyak kita akan mengetahui tingkat kemurnian dan kejernihan minyak goreng.



Gambar 13. Bilangan Peroksida minyak goreng.



Gambar 14. Prediksi interaksi peroksida – adsorben H₅-NZA.



Gambar 15. Massa jenis minyak goreng.

Hasil analisa data menggunakan analisa varians dua arah tidak ada pengaruh yang signifikan pada minyak goreng karena temperatur, adsorben, maupun interaksi keduanya. Namun dari grafik diatas dapat di lihat, bahwa penurunan berat jenis yang paling baik terjadi setelah minyak goreng dilewatkan pada adsorben H₅-NZA terutama pada temperatur 70°C. Kemungkinan ini disebabkan karena adsorben yang aktif pada temperatur tersebut. Adsorben H₅-NZA memiliki jari-jari pori yang lebih kecil dibanding NZA, dengan luas permukaan spesifik yang juga lebih tinggi dibanding NZA, maka adsorben ini memiliki situs aktif yang juga relatif lebih tinggi dibanding NZA sehingga aktivitas untuk proses chemisorpsi air dan fisisorpsi pengotor relatif lebih baik dibanding adsorben NZA.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengamatan dan pembahasan maka dapat ditarik kesimpulan, yaitu jenis adsorben yang paling baik dari hasil penelitian ini adalah H₅-NZA yang dioperasikan pada temperatur 70°C dengan reaktor *fluid fixed bed*, sedangkan jenis adsorben NZ, NZA dan H₅-NZA secara umum mampu memperbaiki kualitas minyak goreng jelantah untuk jenis uji bilangan peroksida, bilangan penyabunan, asam lemak bebas dan densitas.

DAFTAR PUSTAKA

- Atsushi M & Mitsutoshi N. 2003. Regeneration of Frying Oils Using Adsorption Processing. *JAOCS*. **80**:91-96.
- Atsushi M, Rangaswamy S & Mitsutoshi N. 2003 Membrane and Additional Adsorption Processes for Quality Improvement of Used Frying Oils. *JAOCS*. **80**: 927-932.
- Belitz HD. & W Grosch 1999 *Food Chemistry* second edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ketaren.1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan* Jakarta: Universitas Indonesia Press
- Pais P. 1999. Formation of Mutagenic/Carcinogenic Heterocyclic Amines in Heated Model Systems, Meats, and Meat Drippings. *Journal Agriculture Food Chemistry*. **47**:1098-1108.
- Rietz CA & JJ Wanderstock. 1965. *A Guide to Selection, Combination and Cooking of Foods*, Connecticut: The Avi Publishing Company Inc.
- Setyawan PHD. 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis. *Jurnal Ilmu Dasar*. **3** (2): 103-109.
- Smith JM. 1992. *Chemical Engineering Kinetics*. second edition. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Supple B, Howard-Hildige R , Esther Gonzalez-Gomez & Leahy JJ. 2002 The Effect of Steam Treating Waste Cooking Oil on the Yield of Methyl Ester. *JAOCS*. **79**: 175-178.
- Swee YF, Susan C & Vicki S. 2006. Evaluation of SafTest™ Methods for Monitoring Frying Oil Quality. *JAOCS*. **83**: 15-20.
- Sykes P. 1995, *A Primer to Mechanism in Organic Chemistry*, Edinburgh: Addison Longman Ltd.
- Twaiq AF, Asmawati N, Zabidi M, Abdul Rahman M, & Subhash B. 2003. Catalytic Conversion of Palm Oil Over Meso Porous Aluminosilicate MCM 41 for The Production of Liquid Hydrocarbon Fuel. *Fuel Processing Technology*. **84**(1-3): 105 – 120.
- Winarno FG. 1992 *Kimia Pangan dan Gizi*, cetakan ke-5 Jakarta: P.T. Gramedia Pustaka Utama.