
Jurnal Ilmiah Berkala
Sains dan Terapan Kimia

PENANGGUNG JAWAB

Ketua Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat

PENERBIT

Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat

ALAMAT

Jl. A. Yani Km. 36 Banjarbaru, Kalimantan Selatan 70714

Telp./Fax.: 0511-4773112, 0511-4782899

E-mail: jstk@ulm.ac.id; jurnal_sains@yahoo.com

TAHUN PERTAMA TERBIT : 2007

KETUA DEWAN EDITOR

Utami Irawati, S.Si., MES., Ph.D.

WAKIL KETUA EDITOR

Dwi Rasy Mujiyanti, S.Si., M.Si.

EDITOR PELAKSANA

Dahlana Ariyani, S.Si., M.S.

DESAIN DAN LAY OUT

Ahmad Rusadi Arrahimi, S.Kom

PENYUNTING AHLI

Prof. Dr. Rer.nat Drs. Karna Wijaya, M.Eng (UGM, Yogyakarta)

Dr. Hendrik Oktendy Lintang (Universitas Ma Chung, Malang)

Yuana Nurulita, S.Si, M.Si, Ph.D (Universitas Riau, Riau)

Prof. Dr. Abdullah, S.Si, M.Si (Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru)

PENYUNTING

Noer Komari, S.Si., M.Kes.

Ahmad Budi Junaidi, S.Si., M.Sc.

Drs. Taufiqur Rohman, M.Si.

Kholifatu Rosyidah, S.Si., M.Si

Rodiansono, S.Si., M.Si. Ph.D.

Sains dan Terapan Kimia (Jurnal Ilmiah Berkala) berisi tulisan ilmiah tentang bidang kimia yang meliputi hasil penelitian kimia, kimia teori, pendidikan kimia dan kimia terapan. Redaksi menerima tulisan yang belum pernah dipublikasikan dalam jurnal ilmiah lain. Naskah yang masuk akan di evaluasi oleh dewan penyunting. Penyunting berhak mengubah format penulisan tanpa mengurangi/mengubah substansi tulisan.

Sains dan Terapan Kimia (Jurnal Ilmiah Berkala) terbit dua kali dalam setahun pada bulan **Januari** dan **Juli**. Biaya penerbitan artikel adalah sebesar Rp. 200.000,00, sudah termasuk biaya *processing* artikel, pengurusan DOI, dan satu eksemplar jurnal versi cetak, **tidak termasuk** biaya pengiriman jurnal edisi cetak. Biaya cetak jurnal tambahan Rp. 60.000,00/eksemplar. Pembayaran dilakukan melalui rekening Bank BNI Cabang Banjarmasin dengan nomor rekening **0201041846** atas nama *Dahlana Ariyani*.

Jurnal Ilmiah Berkala
Sains dan Terapan Kimia

DAFTAR ISI

Identifikasi Zat Warna Tekstil pada Jajanan Siswa SD Negeri Di Kecamatan Marpoyan Damai Pekanbaru	55-62
Yelfira Sari, Arief Yandra Putra, Aisyah Meisya Putri, Silvia Angraini	
Peningkatan Kualitas Bio-Oil Hasil Pirolisis Minyak Kelapa Sawit Menggunakan Reaksi Epoksidasi dan Hidroksilasi	63-72
Istiqomah, Abdullah, Maria Dewi Astuti	
Review: Pengembangan <i>Mixed Matrix Membrane</i> Untuk Pemisahan Gas CO₂/CH₄	73-87
Rendy Muhamad Iqbal, Sari Namarito Simarmata, Elfrida Roulina Simanjuntak, Wahyu Nugroho, Lilis Rosmainar Tambunan	
Ekstraksi Glukomanan dari Tepung Porang (<i>Amorphophallus muelleri</i> Blume) dengan Etanol	88-98
Nurlela, Dewi Andriani, Ridha Arizal	
Evaluasi Kadar Asam Lemak Bebas pada <i>Palm Oil Mill Effluent</i> (POME) sebagai Bahan Baku Pembuatan Biodisel	99-107
Dwi Sarwanto, Ika Kusuma Nugraheni, Nuryati, Anggun Angkasa BP, Triyono, Wega Trisunaryanti	

Jurnal Ilmiah Berkala
Sains dan Terapan Kimia

PEDOMAN PENULISAN ARTIKEL

1. **Sains dan Terapan Kimia** (Jurnal Ilmiah Berkala) menerima tulisan hasil penelitian, penelusuran literatur dan *review* dalam bidang kimia murni, terapan dan pendidikan kimia.
2. Artikel yang dimuat merupakan hasil seleksi dewan redaksi dan belum pernah diterbitkan atau dipublikasikan pada jurnal atau buletin ilmiah lain.
3. Artikel ditulis dalam bahasa Indonesia atau bahasa Inggris sesuai dengan tata kaidah bahasa yang baik dan benar, diketik dalam program *MS-Word* bentuk 2 kolom dengan spasi ganda dengan bentuk dan ukuran huruf Arial 11 pada kertas yang berukuran A4 (21 x 29,7 cm). Panjang naskah maksimum 15 halaman termasuk tabel, gambar, ilustrasi dll, dengan batas margin atas dan kiri 3 cm, batas bawah dan kanan 2,5 cm.
4. **Abstrak ditulis dalam bahasa Indonesia dan bahasa Inggris**, maksimum terdiri dari 200 kata, 1 spasi dengan disertai 3-5 kata kunci. Judul diusahakan tidak terlalu panjang namun cukup informatif.
5. Nama penulis tanpa gelar, nama dan alamat lembaga tempat penelitian ditulis lengkap dan jelas. Nama penulis utama diberi garis bawah. Bila ada beberapa penulis, hanya satu nama yang diberi tanda asterik (*) untuk keperluan korespondensi.
6. Sistematika penulisan baku **Sains dan Terapan Kimia** disusun berurutan, yaitu **judul artikel, nama dan alamat penulis, abstrak dan kata kunci, pendahuluan, metode penelitian, hasil dan pembahasan, kesimpulan, persantunan/sanwacana, daftar pustaka dan lampiran** (jika ada).
7. Tabel dan gambar harus diberi nomor (sesuai dengan urutan penyebutan dalam naskah). Gambar disertakan terpisah (tidak diletakkan dalam naskah) dibuat dalam format *TIF atau *JPEG. Untuk grafik harus mempunyai label sumbu yang jelas disertai satuan yang disingkat dengan notasi baku.

Jurnal Ilmiah Berkala
Sains dan Terapan Kimia

8. Pengacuan pustaka ditulis dengan sistem Nama-Tahun publikasi, yang ditulis sesuai dengan susunan kalimat. Untuk pengarang yang terdiri dari tiga orang atau lebih maka hanya nama akhir pengarang pertama saja yang ditulis diikuti kata "*et al*" yang dicetak dengan huruf miring.
9. Daftar pustaka ditulis dalam urutan abjad secara kronologis tanpa nomor urut sesuai dengan sistem Harvard.
10. Artikel dikirimkan secara elektronik melalui *Open Journal Systems* (OJS) pada laman: <https://ppjp.ulm.ac.id/journal/index.php/>

IDENTIFIKASI ZAT WARNA TEKSTIL PADA JAJANAN SISWA SD NEGERI DI KECAMATAN MARPOYAN DAMAI PEKANBARU

Identification of Textile Dyes in Public Elementary Student's Snacks in Kecamatan Marpoyan Damai Pekanbaru

Yelfira Sari*, Arief Yandra Putra, Aisyah Meisya Putri, Silvia Anggraini

Program Studi Pendidikan Kimia Universitas Islam Riau
Jl. Kaharuddin Nasution No. 113 Pekanbaru
*e-mail: yelfirasari@edu.uir.ac.id

ABSTRAK

Kebiasaan mengonsumsi jajanan bagi anak-anak usia sekolah dapat disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya harga yang terjangkau, warna yang menarik, serta rasa yang menggugah selera. Akan tetapi, meskipun penampilan makanan tersebut sangat menarik dan rasanya sangat lezat, jika tidak memiliki kadar gizi seimbang, maka makanan tersebut tidak ada nilainya. Oleh karena itu, jajanan yang biasanya dikonsumsi oleh anak usia sekolah merupakan masalah yang harus diperhatikan baik oleh orang tua maupun oleh guru-guru. Hal ini disebabkan jajanan-jajanan tersebut umumnya ditambahkan suatu zat yang disebut dengan Bahan Tambahan Pangan (BTP). Namun, akhir-akhir ini banyak pedagang nakal yang menambahkan zat yang dilarang penggunaannya sebagai BTP, salah satunya adalah zat warna tekstil. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi *rhodamin B*, *methanyl yellow*, dan *malachite green* ada jajanan siswa di beberapa SD Negeri yang terdapat di Kecamatan Marpoyan Damai, Pekanbaru. Penelitian dilakukan secara kualitatif menggunakan Tes Kit dari masing-masing zat warna yang akan diuji. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh data bahwa hampir seluruh jajanan berwarna merah terindikasi positif mengandung *rhodamin B* sedangkan untuk zat warna *methanyl yellow* dan *malachite green* tidak ditemukan hasil yang positif.

Kata kunci: makanan sehat, pangan jajanan anak sekolah, pewarna tekstil, zat warna azo, trifenilmetana

ABSTRACT

The habit of consuming snacks for school-age children can be caused by several factors, such as affordable prices, attractive colors, and appetizing flavors. However, even though the appearance of the food is very attractive and the tastes is delicious, if it does not have a balanced nutritional content, then the food has no value. Therefore, snacks that are usually consumed by school-age children are a problem that must be considered by both parents and teachers. This is because these snacks are generally added a substance called food additives. However, currently some naughty traders addeed the prohibited materials as food additives, one of which is textile dyes. This study aims to identify Rhodamin B, methanyl yellow, and malachite green on student snacks at several public elementary schools located in Kecamatan Marpoyan Damai, Pekanbaru. The study was conducted qualitatively using a Test Kit of each dye to be tested. Based on research, it is obtained that almost all of the hawker snacks are indicated to be positive containing rhodamin B, while for the dyes of methanyl yellow and malachite green there are no positive results.

Keywords: healthy food, snacks for school children, textile dyes, azo dyes, triphenylmethane

PENDAHULUAN

Kebiasaan mengonsumsi jajanan bagi anak-anak usia sekolah dapat disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya kebiasaan orang tua untuk cenderung memberikan uang jajan dibanding membawakan bekal (Santi and Bahij, 2017) dan sekolah menyediakan tempat untuk jajan dengan pilihan jajanan yang menarik, rasa yang menggugah selera, hingga harga yang terjangkau (Dyna *et al.*, 2018; Ayuniah *et al.*, 2015), Akan tetapi, meskipun penampilan makanan tersebut sangat menarik dan rasanya sangat lezat, jika tidak memiliki kadar gizi seimbang, maka makanan tersebut tidak ada nilainya.

Jajanan yang biasanya dikonsumsi oleh anak usia sekolah merupakan masalah yang harus diperhatikan baik oleh orang tua maupun oleh guru-guru. Jajanan ini umumnya dapat langsung dikonsumsi tanpa adanya proses pengolahan atau persiapan lebih lanjut, sehingga terjadi pengabaian terhadap nilai gizi, kebersihan, serta keamanan (Nurbiyati and Wibowo, 2014; Pertiwi *et al.*; Dyna *et al.*, 2018). Selain itu, jajanan ini umumnya ditambahkan Bahan Tambahan Pangan (BTP). BTP adalah campuran berbagai senyawa yang sengaja ditambahkan pada makanan ataupun minuman dalam proses pengolahan, pengemasan, dan pengolahannya seperti pewarna, pemanis, dan pengawet (Faisal *et al.*, 2018; Badan Standardisasi Nasional Tahun 1995; Peraturan Menteri Kesehatan No. 033 Tahun 2012). Penggunaan BTP ada

yang diizinkan dalam kadar tertentu dan ada juga yang dilarang penggunaannya.

Salah satu BTP yang paling banyak digunakan dalam produksi makanan atau minuman adalah zat warna. Penambahan zat warna ke dalam makanan atau minuman bertujuan untuk meningkatkan tampilan visual serta harga jual (Liu *et al.*, 2013). Meskipun penggunaan zat warna telah diatur melalui Peraturan Menteri Kesehatan RI No. 033 Tahun 2012, masih banyak terdapat penyalahgunaan dalam penggunaannya. Hal ini disebabkan oleh kurangnya pengetahuan masyarakat tentang zat warna yang diperbolehkan serta harganya yang relatif lebih mahal dibanding zat warna yang digunakan dalam industri. Di Indonesia, terdapat kecenderungan untuk menambahkan zat warna non pangan ke dalam produksi makanan atau minuman, seperti *rhodamin B* dan *methanyl yellow*.

Jika anak usia sekolah mengonsumsi makanan atau minuman yang mengandung zat berbahaya ini, maka lama kelamaan akan mengendap dalam tubuh dan akan mengakibatkan kemunduran kerja otak, sehingga anak-anak menjadi malas, sering merasa mual dan pusing, serta terjadinya penurunan kinerja otak. Penggunaan zat warna tekstil pada makanan atau minuman jajanan anak-anak usia sekolah yang masih marak dilakukan oleh para penjual sehingga dapat membahayakan kesehatan generasi penerus merupakan suatu latar belakang yang mendasari perlunya dilakukan penelitian ini. Penelitian ini bertujuan untuk

mengidentifikasi keberadaan zat warna tekstil *rhodamin B*, *methanyl yellow*, dan *malachite green* pada jajanan siswa di beberapa SD Negeri yang terletak di Kecamatan Marpoyan Damai, Pekanbaru, Riau.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia, batang pengaduk, gelas ukur, tabung reaksi, neraca analitik, serta alu dan lumpang. Sedangkan bahan yang digunakan adalah sampel makanan dan minuman yang diperoleh dari jajanan anak sekolah dasar di Kecamatan Marpoyan Damai Pekanbaru, tes kit *rhodamin B*, standar/baku pembanding *rhodamin B*, tes kit *methanyl yellow*, standar/baku pembanding *methanyl yellow*, tes kit *malachite green*, standar/baku pembanding *malachite green*, dan akuades.

Prosedur Kerja

Penelitian dilakukan di Laboratorium Dasar Universitas Islam Riau. Lokasi pengambilan sampel pada penelitian ini dilakukan di Sekolah Dasar (SD) Negeri yang terdapat di Kecamatan Marpoyan Damai, Pekanbaru. Lokasi disamakan demi menjaga

Populasi yang digunakan dalam penelitian adalah jajanan makanan dan minuman yang dijual oleh pedagang kaki lima di beberapa SD Negeri yang terdapat di Kecamatan Marpoyan Damai, Pekanbaru.

Teknik pengumpulan sampel dalam penelitian ini menggunakan teknik *purposive sampling*. Sampel yang dipilih adalah sampel yang memiliki warna merah, kuning, dan hijau karena warna merah merupakan warna dari senyawa *rhodamin B*, kuning merupakan warna dari *methanyl yellow*, dan hijau merupakan warna dari *malachite green*.

Penelitian ini menggunakan metode analisis kualitatif, dimana pengumpulan data dilakukan dengan uji laboratorium terhadap sampel makanan dan minuman yang terindikasi mengandung zat warna berbahaya, *rhodamin B*, *methanyl yellow*, dan *malachite green*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Penelitian dilakukan di Sekolah Dasar (SD) Negeri yang terletak di Kecamatan Marpoyan Damai. Jumlah SD Negeri yang terdapat di kecamatan ini sebanyak 19 sekolah, dan ada beberapa sekolah yang terletak di lokasi yang sama. Namun, hanya ada beberapa sekolah yang memiliki jumlah pedagang kaki lima yang banyak.

Jajanan yang paling banyak dijual oleh pedagang kaki lima adalah jajanan berwarna merah dan umumnya berupa saus yang digunakan sebagai pelengkap makanan seperti bakso bakar, cimol, tahu goreng, sandwich, dan lain-lain. Jajanan berwarna hijau hanya terdapat di beberapa sekolah dan jumlahnya tidak terlalu banyak.

Tabel 1. Hasil Pemeriksaan Zat Warna Tekstil pada Jajanan Siswa di beberapa SDN Marpoyan Damai, Pekanbaru

Nama Sekolah	Jenis Zat Warna	Jenis Jajanan	Hasil Pemeriksaan
SDN X	<i>rhodamin B</i>	Cenil Ubi	+
		Bakso Bakar + Saus	+
		Sandwich	+
	<i>methanyl yellow</i>	Kue Basah	-
		Bihun	-
		Marimas	-
		Nutrisari	-
	<i>malachite green</i>	Kue Basah	-
		Cenil	-
		Dadar Gulung	-
SDN Y	<i>rhodamin B</i>	Cimol + Saus	+
		Cimol + Bumbu Tabur	+
		Tela-tela + Bumbu Tabur	-
		Bakso Telur + Saus	+
		Sirup	+
	<i>methanyl yellow</i>	Tela-tela + Bumbu Tabur	-
		Nugget	-
		Sirup	-
		Segar Sari	-
	<i>malachite green</i>	Nutrisari	-
		Chocolatos	-
		Pop Ice	-
		Sirup	-
SDN Z	<i>rhodamin B</i>	Tahu Goreng + Saus	+
		Sosis + Saus	+
		Bakso + Saus	+
		Gorengan + Saus	+
		Cenil Ubi	+
	<i>methanyl yellow</i>	Sala Ikan	-
		Sirup	-
		Segar Sari	-
		Marimas	-
	<i>malachite green</i>	Donat ceres	+
		Donat gula	+
		Agar-agar	-

*Nama sekolah disamarkan demi menjaga etika publikasi

Pembahasan

Penentuan zat warna *rhodamin B*

Zat warna *rhodamin B* merupakan zat warna yang banyak digunakan dalam berbagai industri, seperti industri tekstil,

industri kertas, industri kulit, dan industri cat (Bakheet and Zhu, 2017; Faisal, *et al.*, 2018).

Rhodamin B berbentuk bubuk berwarna hijau atau ungu yang jika dilarutkan dengan air akan menghasilkan larutan berwarna merah.

Rhodamin B memiliki beberapa nama lain,

yaitu *D & C Red No. 19, Food Red 15, ADC Rhodamine B, Aizen Rhodamin, dan Brilliant Pink (The Merck Index)*.

Penambahan *rhodamin B* ke dalam produk makanan atau minuman sangat berbahaya bagi kesehatan. Jika *rhodamin B* masuk ke dalam tubuh manusia, senyawa klorin yang terkandung di dalamnya akan mengikat senyawa lain yang terdapat di dalam tubuh sehingga menghasilkan racun. Konsumsi *rhodamin B* dalam waktu yang lama akan menimbulkan berbagai macam penyakit seperti gangguan fungsi hati, pembesaran hati dan ginjal, kerusakan hati, hingga dapat menyebabkan kanker hati (Faisal, *et al.*, 2018).

Analisis kualitatif untuk menentukan keberadaan *rhodamin B* dalam jajanan siswa SD Negeri di Marpoyan Damai, Pekanbaru dilakukan dengan menggunakan Rapid Test Kit *Rhodamin B*. Pengujian dilakukan dengan cara mencampurkan 1-2 mL sampel dengan 1 tetes reagen A dan 3 tetes reagen B. Makanan atau minuman yang positif mengandung *rhodamin B* akan menghasilkan warna ungu pada pengujian. Data jenis jajanan yang diuji dapat dilihat pada Tabel 1. Jajanan yang diuji untuk tes *rhodamin B* adalah beberapa jenis gorengan dengan tambahan saus serta beberapa minuman sirup. Dari hasil yang telah diperoleh, didapatkan bahwa hampir semua jajanan yang berwarna merah mengandung zat berbahaya ini. Jajanan yang mengandung *rhodamin B* umumnya adalah saus yang digunakan sebagai pelengkap gorengan.

Masih adanya makanan/minuman yang terdeteksi mengandung zat warna berbahaya ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya harga zat warna ini ataupun harga makanan/minuman yang telah dicampurkan dengan zat warna ini jauh lebih murah jika dibandingkan dengan penggunaan zat warna alami ataupun zat warna sintetik khusus pangan. *Rhodamin B* juga lebih tahan terhadap pemanasan sehingga ketika digunakan sebagai campuran makanan yang membutuhkan pemanasan, warnanya akan tetap cerah dan menarik. Faktor yang paling penting adalah kurangnya pengetahuan dari produsen akan bahaya yang dapat ditimbulkan akibat konsumsi zat warna ini.

Penentuan zat warna *methanyl yellow*

Methanyl yellow merupakan zat warna yang banyak digunakan dalam industri sebagai pewarna wol, nilon, kertas, tinta, sutra, dan sebagainya. *Methanyl yellow* tergolong zat warna azo yang memiliki efek negatif jika dikonsumsi. Senyawa ini tidak stabil dan jika masuk ke dalam tubuh akan mudah terurai secara enzimatis menghasilkan senyawa amina aromatik yang bersifat karsinogen (Ghosh *et al.*, 2017). *Methanyl yellow* dapat mengakibatkan kerusakan jantung, hati, ginjal, dan berbagai organ vital manusia lainnya (Ghosh *et al.*, 2017; Sahani & Juliani, 2019). Namun, zat warna ini masih banyak digunakan sebagai zat warna makanan bagi beberapa pedagang dikarenakan harganya yang jauh lebih murah

dibanding pewarna alami ataupun pewarna sintesis khusus makanan.

Untuk identifikasi zat warna *methanyl yellow*, sampel jajanan yang dipilih berupa makanan dan minuman yang berwarna kuning. Sampel makanan berupa beraneka ragam kue basah, nugget, telur dadar, hingga kuah sate. Sedangkan untuk minumannya, umumnya pedagang menjual minuman kemasan sachet seperti Nutrisari, Segar Sari, Marimas, serta Pop Ice, yang tinggal ditambahkan air dan es ketika sudah ada pembeli. Data jenis jajanan yang diuji dapat dilihat pada Tabel 1. Analisa kualitatif dilakukan dengan menggunakan tes kit *methanyl yellow*. Makanan/minuman yang positif mengandung zat warna ini akan menghasilkan warna merah keunguan hingga ungu pekat (jika konsentrasinya besar) dan warna merah muda jika konsentrasinya kecil.

Berdasarkan hasil penelitian terhadap jajanan berwarna kuning tersebut, tidak terdapat jajanan yang mengandung *methanyl yellow*. Hal ini berarti jajanan tersebut aman dan layak dikonsumsi.

Penentuan zat warna *malachite green*

Malachite green tergolong ke dalam zat warna yang memiliki gugus trifenilmetana. Senyawa ini umumnya berada dalam keadaan kromatik, namun dapat dengan mudah direduksi menjadi senyawa *leuco* (Khodabakhshi & Amin, 2012). Senyawa ini memiliki efek karsinogenik, mutagenik, teratogenik, toksisitas pernapasan, serta penurunan kesuburan pada manusia (Baek *et al.*, 2010). *Malachite green* banyak

digunakan sebagai pewarna sutra, kulit, dan kertas. Selain itu, *malachite green* juga digunakan dalam bidang medis dan budidaya perairan sebagai disinfektan karena memiliki kemampuan dalam membunuh parasit dan bakteri gram positif (Sukmawati *et al.*, 2014; Khodabakhshi & Amin, 2012; Baek *et al.*, 2010).

Penambahan *malachite green* ke dalam makanan/minuman memberikan dampak negatif bagi yang mengkonsumsinya. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa *malachite green* dapat meningkatkan resiko kanker dan toksisitas pernapasan (Sukmawati *et al.*, 2014). Namun, dikarenakan harganya yang murah dan efisiensi yang tinggi, zat warna ini masih banyak digunakan.

Identifikasi zat warna *malachite green* secara kualitatif pada sampel jajanan yang dijual di SD Negeri di Kecamatan Marpoyan Damai dilakukan menggunakan tes kit *malachite green*. Jajanan yang dipilih berupa jajanan makanan/minuman yang berwarna hijau. Contoh jajanan yang diperoleh seperti donat, agar-agar, dan kue basah lainnya. Data jenis jajanan yang diuji dapat dilihat pada Tabel 1. Makanan/minuman yang positif mengandung zat warna ini akan menghasilkan perubahan warna dari hijau menjadi kuning.

Berdasarkan hasil yang diperoleh, didapatkan dua sampel makanan yang positif mengandung *malachite green*. Makanan tersebut berupa donat yang berwarna hijau. Sampel makanan/minuman lainnya

memberikan hasil yang negatif, yang memiliki arti bahwa makanan/minuman tersebut layak dikonsumsi.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian, diperoleh data bahwa masih ada beberapa jajanan yang mengandung zat warna berbahaya. Hasil positif ini diperoleh dari uji *rhodamin B* terhadap sampel berwarna merah. *Rhodamin B* terindikasi terdapat dalam saus-saus yang digunakan sebagai pelengkap makanan seperti bakso, nugget, serta gorengan. Masih terdapatnya zat-zat berbahaya di dalam jajanan tersebut dapat disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya kurangnya pengetahuan para pedagang tersebut mengenai akibat yang dapat ditimbulkan dari mengkonsumsi makanan/minuman yang mengandung zat yang berbahaya. Selain itu, juga disebabkan oleh harga zat warna sintetik ini yang jauh lebih murah jika dibandingkan dengan penggunaan zat warna alami ataupun zat warna sintetik yang khusus untuk makanan atau *food grade*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada LPPM Universitas Islam Riau atas bantuan dana yang telah diberikan dalam kegiatan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Ayuniah, Q., Indriani, Y. and Rangga, K.K. 2015. Ketersediaan dan Perilaku Konsumsi Makanan Jajanan Olahan Siswa Sekolah Dasar di Bandar

Lampung, *Jurnal Ilmu-Ilmu Agribisnis*, 3(4), pp. 409–418.

Baek, M.H., Ijagbemi, C.O., Jin, O.S. and Kim, D.S., 2010. Removal of Malachite Green from Aqueous Solution using degreased Coffee Bean, *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), pp. 820–828.

Bakheet, A.A.A.A. and Zhu, X.S., 2017. Determination of Rhodamine B Pigment in Food Samples by Ionic Liquid Coated Magnetic Core / Shell Fe₃O₄ @ SiO₂ Nanoparticles Coupled with Fluorescence Spectrophotometry', *Science*, 5(1), pp. 1–7.

Badan Standardisasi Nasional. 1995. Standar Nasional Indonesia (SNI). SNI 01-0222-1995. *Bahan Tambahan Pangan*.

Dyna, F., Putri, V.D. and Indrawati, D., 2018, Hubungan Perilaku Konsumsi Jajanan pada Pedagang Kaki Lima dengan Kejadian Diare, *Jurnal Endurance*, 3(3), pp. 524–530.

Faisal, H., Suprianto., Reza, A., 2018, Analisis Kualitatif Rhodamin B pada Kerupuk Berwarna Merah yang Beredar di Kota Medan Tahun 2018, *Jurnal Kimia Saintek dan Pendidikan*, 2(1), pp. 36-40.

Ghosh, D., Singha, P.S., Firdaus, S.B., and Ghosh, S., 2017, Metanil yellow: The toxic food colorant, *Asian Pacific Journal of Health Sciences*, 4(4), pp. 65–66.

Khodabakhshi, A. & Amin, M.M., 2012, Determination of malachite green in trout tissue and effluent water from fish farms, *International Journal of Environmental Health Engineering*, 1(1), pp. 51-56.

Liu, X., Zhang, X., Zhou, Q., Bai, B., and Ji, S., 2013, Spectrometric Determination of Rhodamine B in Chili Powder After Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(11), pp. 3381–3386.

Nurbiyati, T., and Wibowo, A. H., 2014, Pentingnya Memilih Jajanan Sehat Demi Kesehatan Anak, *Jurnal Inovasi dan Kewirausahaan*, 3(3), pp. 192-196.

- Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No 033 Tahun 2012. *Bahan Tambahan Pangan*. 12 Juli 2012. Jakarta.
- Pertiwi, D., Sirajuddin, S., and Najamuddin, U. 2013. Analisis Kandungan Zat Pewarna Sintetik Rhodamin B dan Methanyl Yellow pada Jajanan Anak di SDN Kompleks Mangkura Kota Makassar, *Fakultas Kesehatan Masyarakat Universitas Hasanuddin Makasar, Makasar*, pp. 1–14.
- Sahani, W. and Juliani, Y., 2017. Kandungan Zat Pewarna Metanil Yellow Pada Tepung Panir Yang Dijual Di Pasar Tradisional Kota Makassar, *Jurnal Sulolipu: Media Komunikasi Sivitas Akademika dan Masyarakat*, 17(1), pp. 56-59.
- Sukmawati, P. & Utami, B., 2014. Adsorpsi Zat Pewarna Tekstil Malachite Green Menggunakan Adsorben Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao*) Teraktivasi HNO₃, *Prosiding Seminar Nasional Fisika dan Pendidikan Fisika (SNFPF)*, 5, pp. 19–25.
- Santi, A.U.P. and al Bahij, A., 2017. Analize of Additional Food in Children Snacks of Elementary School in Tangerang Selatan, *Proceeding of The International Conference on Social Sciences*, 1(1), pp. 633-637.

PENINGKATAN KUALITAS *BIO-OIL* HASIL PIROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT MENGGUNAKAN REAKSI EPOKSIDASI DAN HIDROKSILASI

Upgrading The Quality of Bio-Oil from Pyrolysis of Palm Oil using Epoxidation and Hydroxylation Reactions

Istiqomah, Abdullah, Maria Dewi Astuti

Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat
Jl. Ahmad Yani Km 36 Banjarbaru 70714 Kalimantan Selatan
E-mail: Istiqomah1296@gmail.com

ABSTRAK

Bio-oil hasil pirolisis minyak kelapa sawit mengandung senyawa alkena yang dapat digunakan dalam pembuatan senyawa alkohol. Konversi senyawa alkena menjadi alkohol dilakukan melalui dua tahap, yaitu epoksidasi dan hidroksilasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari reaksi epoksidasi dengan mengetahui pengaruh rasio mol asam perasetat ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$) dan waktu reaksi terhadap bilangan hidroksil senyawa alkohol yang dihasilkan. Epoksidasi *bio-oil* hasil pirolisis minyak kelapa sawit dilakukan dengan mereaksikan alkena dengan asam perasetat. Variasi yang dilakukan yaitu rasio mol asam perasetat 0,5; 1; 2; 3; 4 dan waktu reaksi epoksidasi selama 60, 90, 120, 150, dan 180 menit. Pada *bio-oil* terepoksidasi, selanjutnya dilakukan hidroksilasi selama 120 menit menggunakan campuran metanol dan isopropanol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum rasio mol asam perasetat adalah 2 dan waktu reaksi selama 120 menit. Senyawa alkohol yang dihasilkan memiliki nilai bilangan hidroksil 171,105 mg KOH/g.

Kata Kunci: minyak kelapa sawit, *bio-oil*, epoksidasi, hidroksilasi

ABSTRACT

Bio-oil from the pyrolysis of palm oil contains an alkene that can be used in the production of alcohol compounds. The conversion of alkene compounds to alcohol is carried out in two stages, namely epoxidation and hydroxylation. This research aims to study the epoxidation reaction by knowing the effect of the mole ratio of peracetic acid ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$) and the reaction time on the hydroxyl number of the alcohol compound produced. The epoxidation of bio-oil from the pyrolysis of palm oil was carried out by reacting alkenes with peracetic acid. Variations made were peracetic acid mole ratio of 0,5; 1; 2; 3; 4 and epoxidation reaction time during 60, 90, 120, 150, and 180 minutes. In the epoxidized bio-oil, hydroxylation was performed for 120 minutes using a mixture of methanol and isopropyl alcohol. The result showed that the optimum conditions are the mol ratio of peracetic acid was 2 and reaction time 120 minutes. The resulting alcohol compound has a hydroxyl number 171,105 mg KOH/g.

Keywords: palm oil, *bio-oil*, epoxidation, hydroxylation

PENDAHULUAN

Minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui. Penggunaan minyak bumi dalam jangka waktu yang lama mengakibatkan

ketersediaannya akan berkurang. Ketergantungan terhadap bahan bakar bersumber energi tak terbarukan harus dihindari, karena sumber energi tersebut akan habis. Sumber energi alternatif yang dapat

diperbarui sangat diperlukan untuk mengatasi permasalahan tersebut (Hambali *et al.*, 2007).

Upaya lain yang dapat dilakukan adalah dengan meningkatkan kualitas bahan bakar. Peningkatan kualitas pada bahan bakar diesel dapat dilihat dari kualitas pembakaran yang berkaitan dengan nilai angka setana. Rendahnya nilai angka setana pada bahan bakar diesel menyebabkan penggunaan bahan bakar yang berlebih dan menghasilkan emisi yang lebih tinggi (Kumar *et al.*, 2018). Penambahan senyawa aditif dapat meningkatkan angka setana pada bahan bakar diesel sehingga dapat mengurangi penggunaan bahan bakar dan emisi yang dihasilkan (Imdadul *et al.*, 2017). Senyawa penting yang banyak digunakan sebagai aditif peningkat angka setana pada bahan bakar diesel adalah 2-etilheksil nitrat (EHN) (Rabello *et al.*, 2009).

Ileri & Kocar (2013) telah melaporkan hasil penelitian tentang senyawa aditif pada bahan bakar diesel. Penambahan senyawa EHN pada biodiesel (B20) dari minyak kanola dapat mengurangi penggunaan bahan bakar diesel sebanyak 4,12%. Penelitian tentang senyawa aditif juga dilakukan oleh Atmanli (2016). Senyawa EHN yang ditambahkan pada biodiesel (B20) dari *hazelnut oil* dapat mengurangi penggunaan bahan bakar diesel sebanyak 12,60%. Menurut Rabello *et al.* (2009), jalur reaksi yang banyak digunakan pada pembuatan 2-etilheksil nitrat yaitu menggunakan bahan baku propena. Proses hidroformilasi propena menghasilkan senyawa isobutanal dan n-butanal yang

mengalami kondensasi pada pembentukan etil heksanal. Senyawa etil heksanal yang dihasilkan menjadi target utama dalam proses hidrogenasi membentuk etil heksanol, kemudian dilanjutkan dengan reaksi nitrasi untuk membentuk senyawa etil heksil nitrat.

Hasil pirolisis minyak kelapa sawit dengan katalis zeolit mengandung 37,26% senyawa alkena meliputi heptena (0,39%), oktena (0,72%), nonena (0,85%), dekena (0,89%), 4-undekena (0,75%), 5-dodekena (4,10%), 1-tetradekena (4,09%), 3-tetradekena (16,01%), 5-tetradekena (0,8%), 1,12-tridekadiena (0,95%), dan 8-heptadekena (7,71%) (Apriyanti, 2018). Menurut Rabello *et al.* (2009), apabila senyawa alkena dilakukan nitrasi secara langsung maka akan memerlukan jumlah asam nitrat yang berlebih karena reaksi tersebut tidak selektif. Oleh karena itu, senyawa alkena yang terkandung pada bio-oil minyak kelapa sawit dikonversi terlebih dahulu menjadi alkohol melalui reaksi epoksidasi dan hidrosilasi.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

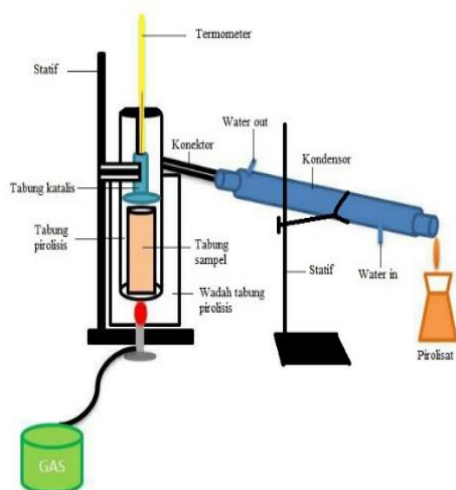
Alat yang digunakan yaitu peralatan gelas kaca (pyrex), serangkaian alat pirolisis, kondensor, *hot plate stirrer* (B-One Digital DHS-19C), *water bath*, oven (Memmert), kertas pH universal, termokopel (TM-902C), viskometer ostwald (Schott Duran), piknometer (pyrex), neraca analitik Ohaus dan FTIR SHIMADZU PRESTIGE 21. Adapun bahan yang digunakan yaitu minyak kelapa sawit RBD (*Refined, Bleached, and*

Deodorized), hidrogen peroksida 50% dan anhidrida asetat (Sigma-aldrich), asam asetat glasial, metanol, isopropanol, asam sulfat pekat, piridin, natrium hidroksida dan indikator fenolftalein dari Merck.

Prosedur Kerja

Pirolisis minyak kelapa sawit

Minyak kelapa sawit sebanyak 30 mL dimasukkan ke dalam wadah minyak yang ada di dalam tabung reaktor pirolisis, ditutup rapat dan dipanaskan dengan api. Reaktor dilengkapi termometer yang berfungsi untuk mengukur suhu uap ($130-150^{\circ}\text{C}$). Pirolisat yang dihasilkan dipindahkan ke dalam corong pisah untuk memisahkan bagian *bio-oil* dan air kemudian ditambahkan natrium sulfat anhidrat sebanyak 0,5-1,0 gram untuk menghilangkan sisa air pada *bio-oil*. Rangkaian alat pirolisis ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat pirolisis

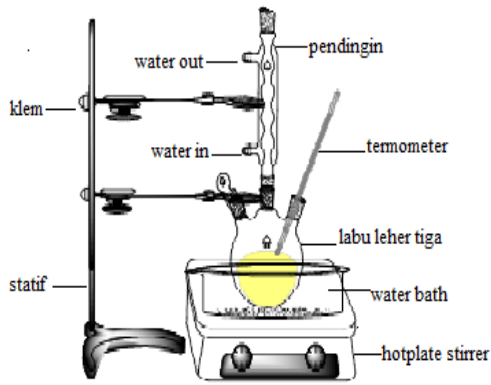
Epoksidasi *bio-oil*

Sebanyak 7 mL *bio-oil* dan asam asetat glasial dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan *hotplate stirrer*, *water bath*, kondensor dan termometer, dipanaskan

hingga suhu $50-55^{\circ}\text{C}$. Setelah suhu campuran mencapai 55°C , ditambahkan hidrogen peroksida dan 0,1 mL asam sulfat pekat secara perlahan dan dilakukan pengadukan. Reaksi epoksidasi dilakukan pada suhu $70-75^{\circ}\text{C}$ dengan variasi rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (0,5; 1; 2; 3; dan 4) dan waktu reaksi (60, 90, 120, 150, dan 180 menit). Hasil epoksidasi yang telah didinginkan pada suhu ruang dipindahkan ke dalam corong pisah. Lapisan atas dicuci dengan akuades hingga mencapai pH 5-6, kemudian ditambahkan 1 gram natrium sulfat anhidrat untuk menghilangkan sisa air pada *bio-oil* terepoksidasi.

Hidroksilasi *bio-oil*

Sebanyak 15 mL isopropanol, 5 mL metanol, dan 0,1 mL asam sulfat pekat dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian dipanaskan pada suhu 40°C . Setelah suhu campuran mencapai 40°C , *bio-oil* terepoksidasi dimasukkan secara perlahan. Campuran dipanaskan pada suhu $50-55^{\circ}\text{C}$ dan dilakukan pengadukan selama 120 menit. Hasil dari reaksi hidroksilasi dipindahkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan dengan 2 mL kloroform. Lapisan bawah diuapkan pada suhu $82-85^{\circ}\text{C}$ hingga volume campuran mencapai ± 10 mL, hasil penguapan dimasukkan ke dalam corong pisah kemudian didiamkan hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas berupa minyak kemudian dilakukan pengujian bilangan hidroksil dan analisis hasil optimum menggunakan FTIR. Rangkaian alat epoksidasi dan hidroksilasi ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Rangkaian alat epoksidasi dan hidroksilasi

Pengujian bilangan hidroksil

Sebanyak 5 mL reagen asetilasi dan 0,5 gram sampel dimasukkan ke dalam botol vial kaca, ditutup rapat kemudian dimasukkan ke dalam oven. Oven yang digunakan terlebih dahulu dipanaskan hingga suhu 98°C. Campuran dipanaskan pada suhu 98°C ±2°C selama 120 menit, kemudian didinginkan pada suhu kamar selama 24 jam. Campuran dipindahkan ke dalam erlenmeyer kemudian ditambahkan dengan 7 mL akuades dan 0,2 mL indikator fenolftalein kemudian dititrasi menggunakan larutan NaOH 0,5 N. Bilangan hidroksil ditentukan dengan persamaan,

$$\text{bilangan OH} = \frac{(b - a) \times N \times 56,1}{m}$$

Keterangan:

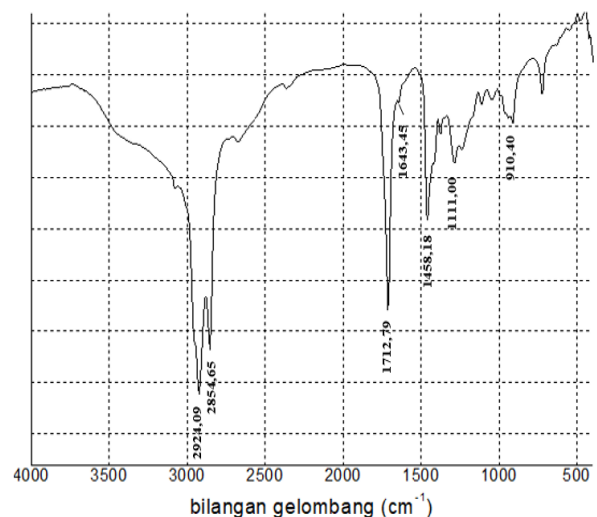
- b = volume NaOH yang digunakan untuk titrasi blanko (mL)
- a = volume NaOH yang digunakan untuk titrasi sampel (mL)
- N = Normalitas NaOH
- M = berat sampel (gram)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pirolisis Minyak Kelapa Sawit

Metode pirolisis yang digunakan yaitu metode pirolisis non-katalitik. Menurut Zhang

et al. (2009), pirolisis non-katalitik menghasilkan fraksi minyak lebih banyak dibandingkan dengan pirolisis katalitik. Selain menghasilkan fraksi minyak yang lebih banyak, pirolisis non-katalitik juga akan menghasilkan residu yang lebih banyak. Residu pirolisis merupakan fraksi berat yang tersisa pada tabung reaktor, berwarna hitam dan kental atau padat. Saat suhu pirolisis berada pada 300°C, sebagian bahan baku belum mengalami dekomposisi. Akibatnya, sebagian bahan baku masih tertinggal pada bagian dasar reaktor dan tercampur dengan residu (Lam *et al.*, 2018). Hasil yang diperoleh pada penelitian ini yaitu berkisar antara 33,33-53,33% dengan kandungan air sebanyak 4,29-12,86%. *Bio-oil* yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki nilai berat jenis sebesar 0,8172 g/mL dan viskositas kinematik sebesar 2,85 mm²/s. Spektra FTIR dari *bio-oil* hasil pirolisis minyak kelapa sawit ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektra FTIR pada *bio-oil*

Pada penelitian ini, gugus fungsi dari *bio-oil* kelapa sawit yang terbaca pada analisis

FTIR hanya mengandung gugus alkana, alkena, eter, dan ester. Identifikasi gugus

fungsi dalam *bio-oil* kelapa sawit telah dilakukan dan hasilnya terdapat pada Tabel 1.

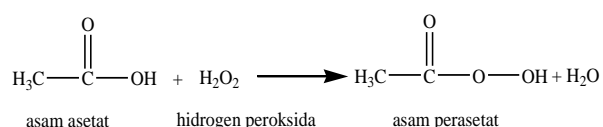
Tabel 1. Vibrasi FTIR *bio-oil* kelapa sawit

Rentang bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Gugus fungsi	Komponen senyawa	Bilangan gelombang pada <i>bio-oil</i> (cm ⁻¹)
3200-2800	C-H ulur	Alkana	2854,65 dan 2924,09 ^(a)
1750-1650	C=O ulur	Ester	1712,79 ^(b)
1680-1610	C=C ulur	Alkena	1643,45 ^(c)
1475-1000	C-H tekuk	Alkana	1458,18 ^(d)
1300-1000	C-O ulur	Ester, Eter	1111,00 ^(e)
1000-600	=CH tekuk	Alkena	910,40 ^(e)

Sumber: ^(a)Capunitan & Capareda, 2012; ^(b)Liu *et al.*, 2017; ^(c)Coppo *et al.*, 2018; ^(d)Ma *et al.*, 2015; ^(e)Naik *et al.*, 2016.

Epoksidasi dan Hidroksilasi

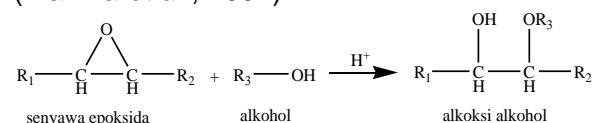
Epoksidasi merupakan reaksi pembentukan senyawa epoksida, sedangkan hidroksilasi merupakan reaksi penambahan gugus hidroksil pada senyawa organik. Penelitian ini berfokus pada epoksidasi *bio-oil* untuk menentukan waktu reaksi dan rasio mol (CH₃COOH/H₂O₂) optimum. Asam perasetat dibuat dengan mereaksikan asam asetat dan hidrogen peroksida dengan adanya katalis homogen atau heterogen (Haro *et al.*, 2016).



Gambar 4. Reaksi pembentukan asam perasetat (Saurabh *et al.*, 2011).

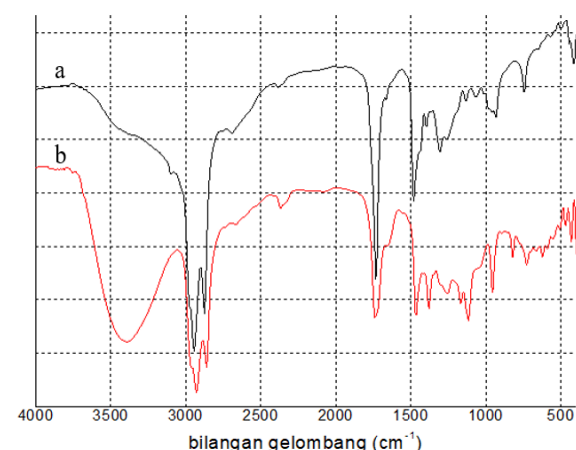
Asam asetat memiliki kestabilan yang lebih besar dibandingkan dengan asam format sehingga konversi ikatan rangkap menjadi cincin oksiran lebih tinggi (Dinda *et al.*, 2008). Katalis yang digunakan yaitu asam sulfat pekat karena memiliki efektivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan asam fosfat, asam klorida, dan asam nitrat (Dinda *et al.*, 2008). Gala (2011) menyatakan bahwa,

sebaiknya tidak ada jeda antara reaksi epoksidasi dan hidroksilasi untuk mengurangi pembentukan reaksi samping. Reaksi hidroksilasi bertujuan untuk membentuk senyawa alkohol pada cincin epoksida (Marlina *et al.*, 2004).



Gambar 5. Reaksi hidroksilasi (Hazmi *et al.*, 2013).

Hasil analisis menggunakan FTIR ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Spektra FTIR pada *bio-oil* (a) dan *bio-oil* terhidroksilasi (b)

Vibrasi pada gugus fungsi utama memiliki pola serapan yang mirip antara *bio-oil* dan *bio-oil*

setelah reaksi hidroksilasi. Perbedaannya yaitu adanya vibrasi pada bilangan gelombang 3387 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur gugus O-H dan vibrasi O-H tekuk pada bilangan gelombang 1373,32 cm^{-1} . Spektra FTIR pada *bio-oil* terhidroksilasi tidak menunjukkan vibrasi cincin epoksida pada bilangan gelombang 750-880 cm^{-1} (Derawi & Salimon, 2010). Menurut Thuy *et al.* (2017), tidak adanya vibrasi cincin epoksida menunjukkan semua senyawa epoksida yang dihasilkan pada reaksi epoksidasi dikonversi

menjadi alkohol pada reaksi hidroksilasi. Vibrasi C=O pada bilangan gelombang 1735,93 cm^{-1} menunjukkan bahwa reaksi epoksidasi hanya terjadi pada gugus alkena dan tidak terjadi pada gugus karbonil (Gala, 2011). Adanya vibrasi C=C alkena pada bilangan gelombang 1651,07 cm^{-1} menunjukkan bahwa tidak semua senyawa alkena yang terkandung dalam *bio-oil* mengalami reaksi epoksidasi (Sudrajat *et al.*, 2010). Identifikasi gugus fungsi pada *bio-oil* terhidroksilasi ditunjukkan pada Tabel 2.

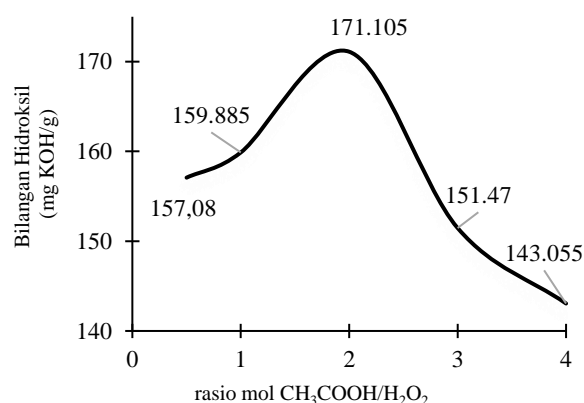
Tabel 2. Vibrasi FTIR *bio-oil* terhidroksilasi

Rentang bilangan gelombang (cm^{-1})	Gugus fungsi	Komponen senyawa	Bilangan gelombang pada <i>bio-oil</i> terhidroksilasi (cm^{-1})
3600-3200	O-H ulur	Alkohol	3387 ^(a)
3200-2800	C-H ulur	Alkana	2854,65 dan 2924,09 ^(b)
1750-1650	C=O ulur	Ester	1735,93 ^(c)
1680-1610	C=C ulur	Alkena	1651,07 ^(d)
1475-1000	C-H tekuk	Alkana	1458,18 ^(e)
1300-1000	C-O ulur	Ester, Eter	1111,00 ^(f)
	O-H tekuk	Alkohol	1373,32 ^(g)
1000-600	=CH tekuk	Alkena	948,98 ^(h)

Sumber: ^(a)Thuy *et al.*, 2017; ^(b)Meadows *et al.*, 2018; ^(c)Zhou *et al.*, 2018; ^(d)Tajau *et al.*, 2018; ^(e)Murniati *et al.*, 2014; ^(f)Afif *et al.*, 2018; ^(g)Sari, 2012; ^(h)Danova *et al.*, 2015.

Pengaruh Variasi Rasio Mol ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$)

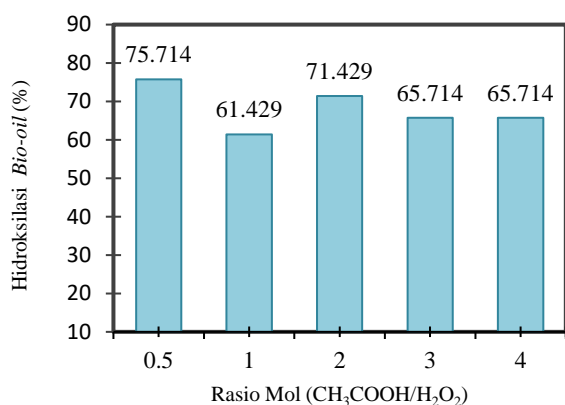
Variasi ini berfokus pada variasi mol hidrogen peroksida yaitu 0,200; 0,100; 0,050; 0,033; dan 0,025 mol, sedangkan mol asam asetat dibuat tetap pada 0,1 mol dengan waktu reaksi selama 120 menit. Grafik hubungan antara rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ dengan bilangan hidroksil dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Grafik hubungan antara rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ dengan bilangan hidroksil.

Bilangan hidroksil optimum yaitu pada rasio mol 2. Bilangan hidroksil yang rendah

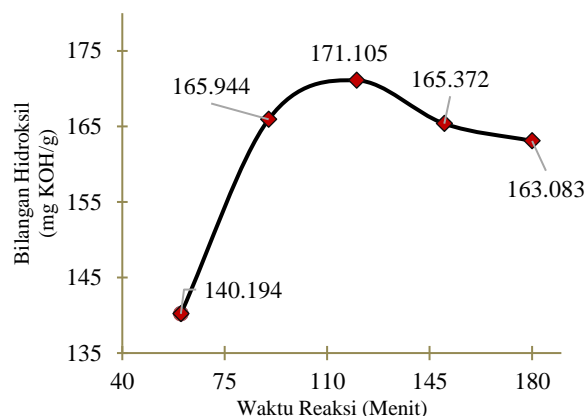
dipengaruhi oleh konsentrasi hidrogen peroksida. Jika konsentrasi terlalu besar, maka reaksi pembentukan asam perasetat menjadi tidak seimbang dan terdekomposisi kembali menjadi asam asetat (Ghozali *et al.*, 2018). Jika konsentrasi terlalu rendah, maka hanya sedikit alkena yang terkonversi menjadi epoksida yang menyebabkan sedikit pula epoksida yang terhidroksilasi. Hasil *bio-oil* terhidroksilasi pada rasio mol ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Hasil *bio-oil* terhidroksilasi (%) pada variasi rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$

Pengaruh Variasi Waktu Reaksi

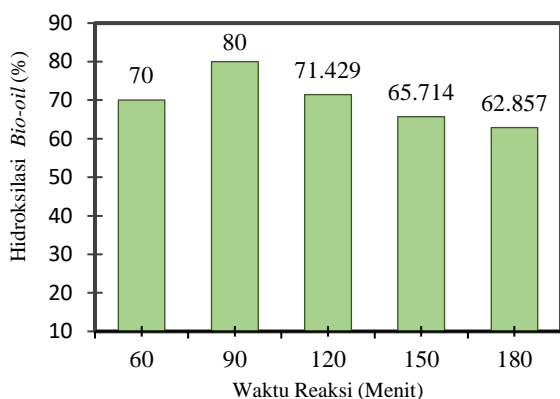
Variasi yang dilakukan hanya pada reaksi epoksidasi yaitu selama 60, 90, 120, 150, dan 180 menit dengan rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ sebesar 2. Bilangan hidroksil yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan bilangan hidroksil

Penurunan bilangan hidroksil disebabkan oleh molekul zat pereaksi yang saling bertumbukan dalam waktu yang lebih lama sehingga dapat mengganggu kestabilan cincin epoksida (Allundaru & Sitio, 2013). Kestabilan cincin epoksida yang terganggu dapat menurunkan efisiensi epoksidasi dan mengakibatkan pembukaan cincin oksiran (Alamsyah, 2013). Menurut Irawati *et al.* (2019), reaksi epoksidasi pada waktu reaksi selama 60 dan 90 menit masih belum sempurna. Akibatnya, masih ada sisa pereaksi yang belum bereaksi dengan senyawa alkena pada *bio-oil*.

Reaksi epoksidasi dengan variasi waktu reaksi menghasilkan jumlah *bio-oil* terhidroksilasi yang berbeda pada setiap titik variasinya yang ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Hasil *bio-oil* terhidroksilasi (%) pada variasi waktu reaksi.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, dapat disimpulkan:

1. Kondisi optimum reaksi epoksidasi yaitu pada waktu reaksi selama 120 menit dan rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ sebesar 2.
2. Bilangan hidroksil yang dihasilkan pada kondisi optimum sebesar 171,105 mg KOH/g dengan hasil sebesar 71,429% v/v.
3. Adanya vibrasi ulur dan tekuk gugus O-H alkohol pada bilangan gelombang 3387 cm^{-1} dan $1373,32\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan reaksi epoksidasi dan hidroksilasi *bio-oil* berhasil dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Afif, M., Wijaya, N. and Mursiti, S., 2018. Pembuatan dan Karakterisasi Bioplastik dari Pati Biji Alpukat-Kitosan dengan Plasticizer Sorbitol. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(2), pp.102-109.
- Alamsyah, R., 2013. Optimasi Pembuatan Senyawa Epoksi Minyak Sawit Kasar (CPO) pada Tingkat Konsentrasi Pelarut dan Waktu Reaksi Berbeda. *Jurnal Hasil Penelitian Industri*, 26(1), pp.1-10.
- Allundaru, R. and Sitio, T.W., 2013. Studi Kinetika Reaksi Epoksidasi Minyak Sawit. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*, 2(2), pp.216-219.
- Apriyanti, M., 2018. *Pirolisis Minyak Sawit Menggunakan Katalis Zeolit dan Karakterisasi Bio-oil yang Dihasilkan*. Skripsi S-1 Kimia FMIPA, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru.
- Atmanli, A., 2016. Effects of a Cetane Improver on Fuel Properties and Engine Characteristics of a Diesel Engine Fueled with The Blends of Diesel, Hazelnut Oil and Higher Carbon Alcohol. *Fuel*, 172, pp.209-217.
- Capunitan, J.A. and Capareda, S.C., 2012. Assessing the Potential for Biofuel Production of Corn Stover Pyrolysis Using A Pressurized Batch Reactor. *Fuel*, 95, pp.563-572.
- Coppos, A.R.R., Kahn, S. and Luiz, E.P.B., 2018. Biofuels Production by Thermal Cracking of Soap from Brown Grease. *Industrial Crops and Products*, 112, pp.561-568.
- Danova, A., Tarigan, D. and Akkas, E., 2015. *Pembuatan Senyawa Poliol sebagai Bahan Dasar Pelumas melalui Reaksi Epoksidasi dan Hidroksilasi Minyak Biji Kelor (Moringa oleifera)*. Prosiding Seminar Tugas Akhir FMIPA Universitas Mulawarman. Samarinda.
- Derawi D. and Salimon, J., 2010. Optimization on Epoxidation of Palm Olein by Using Performic Acid. *E-Journal of Chemistry*, 7(4), pp.1440-1448.
- Dinda, S., Patwardhan, A.P., Goud, V.V. and Pradhan, N.C., 2008. Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids. *Bioresource Technology*, 99, pp.3737-3744.
- Gala, S., 2011. Sintesa Poliol dari Minyak Sawit dengan Reaksi Epoksidasi dan Hidroksilasi. *Jurnal Chemica*, 12(2), pp. 36-43.

- Ghozali, M., Meliana, Y., Fahmiati, S., Triwulandari, E. and Darmawan, A., 2018. Sintesis Asam Oleat Terepoksidasasi dengan Katalis Asam Asetat. *Jurnal Kimia dan Kemasan*, 40(2), pp.63-70.
- Hambali, E., Mujdalipah, S., Halomoan, A., Pattiwiri, A.W., Tambunan. and Hendroko, R., 2007. *Teknologi Bioenergi*. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- Haro, J.C. De., Izarra, I., Rodriguez, J.F., Perez, A. and Carmona, M., 2016. Modelling the Epoxidation Reaction of Grape Seed Oil by Peracetic Acid. *Journal of Cleaner Production*, 16, pp.1-26.
- Hazmi, A.S.A., Aung, M.M., Abdullah, L.C., Salleh, M.Z. and Mahmood, M.A., 2013. Producing Jatropha Oil-Based Polyol Via Epoxidation and Ring Opening. *Industrial Crops and Products*, 50, pp.563-567.
- Ileri, E. and Kocar, G., 2013. Effects of Antioxidant Additives on Engine Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fueled with Canola Oil Methyl Ester–Diesel Blend. *Energy Conversion and Management*, 76, pp.145–154.
- Imdadul, H.K., Rashed, M.M., Shahin, M.M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Kamruzzaman, M. and Rashedul, H.K., 2017. Quality Improvement of Biodiesel Blends Using Different Promising Fuel Additives to Reduce Fuel Consumption and NO Emission from CI Engine. *Energy Conversion and Management*, 138, pp.327–337.
- Irawati., C. Kurniawan and Harjono, 2019. Optimasi Epoksidasasi Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Berbasis Palm Oil sebagai Aditif Pemplastis Cat. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 8(1), pp.34-40.
- Kumar, M.V., Babu, A.V. and Kumar, P.R., 2018. The Impacts on Combustion, Performance and Emissions of Biodiesel by Using Additives in Direct Injection Diesel Engine. *Alexandria Engineering Journal*, 57, pp.509–516.
- Lam, S.S., Liew, R.K., Cheng, C.K., Rasit, N., Ooi, C.K., Ma, N.L., Jo-han, N., Lam, W.H., Chong, C.T. and Chase, H.A., 2018. Pyrolysis Production of Fruit Peel Biochar for Potential Use in Treatment of Palm Oil Mill Effluent. *Journal of Environmental Management*, 213, pp.400-408.
- Liu, Q., Liu, P., Xu, Z.X., He, Z.X. and Wang, Q., 2017. Bio-fuel Oil Characteristic of Rice Bran Wax Pyrolysis. *Renewable Energy*, 17, pp.1-9.
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, P. and Zhang, Q., 2015. Determination of Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Palm Kernel Shell Using TGA-FTIR and Model-Free Integral Methods. *Energy Conversion and Management*, 89, pp.251-259.
- Marlina., Surdia, N.M., Radiman, C.L. and Achmad, S., 2004. Pengaruh Variasi Konsentrasi Asam Sulfat pada Proses Hidroksilasi Minyak Jarak (Castor Oil). *Jurnal Matematika dan Sains*, 9(2), pp.249-253.
- Meadows, S., Hosur, M., Celikbag, L. and Jeelani, S., 2018. Comparative Analysis on the Epoxidation of Soybean Oil using Formic and Acetic Acids. *Polymers and Polymer Composites*, 26(4), pp.289-298.
- Murniati., Handayani, S.S. and Kumalasari, R.D., 2014. Pengaruh Jenis Katalis pada Sintesis Polioli dari Minyak Inti Biji Kenari (Canarium Commune) dengan Metode Epoksidasasi. *Jurnal Penelitian UNRAM*, 18(1), pp.1-10.
- Naik, D.K., Monika, K., Prabhakar, S., Parthasarathy, S. and Satyavathi, B. 2016. Pyrolysis of Sorghum Bagasse Biomass into Bio-char and Bio-oil Products. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 16, pp.1-13.
- Rabello, C.R., Siqueira, B.G. and Demenezes, R.B., 2009. Method for Production of Cetane-Index Improvement Additive for Diesel Oil. *United States Patent Application Publication*. US 20090100749A1.

- Sari, D.N., 2012. *Sintesis dan Pencirian Surfaktan Nonionik Berbasis Polioliol dari Onggok dan Asam Oleat*. Skripsi S-1 Kimia FMIPA, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Saurabh, T., Patnaik, M., Bhagt, S.L. and Renge, V.C., 2011. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 2(4), pp.491-501.
- Sudrajat, R., Yulita, R.I. and Setiawan, D., 2010. Pembuatan Polioliol dari Minyak Jarak Pagar sebagai Bahan Baku Poliuretan. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*, 28(3), pp.231-240.
- Tajau, R., Rohani, R., Wan Isahak, W.R.N., Salleh, S.H. and Ghazali, Z., 2018. Development of New Bio-Based Polyol Ester from Palm Oil for Potential Polymeric Drug Carrier. *Advances in Polymer Technology*, 37, pp.3552-3560.
- Thuy, N.T., Duc, V.M. and Lie, N.T., 2017. Synthesis of Bio-polyols by Epoxide Reaction with H₂O As a Reagen. *Vietnam Journal of Chemistry*, 55(4), pp.411-416.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. and Xiao, G., 2009. Comparison of Non-Catalytic and Catalytic Fast Pyrolysis of Corn cob in a Fluidized Bed Reactor. *Bioresource Technology*, 100, pp.1428-1434.
- Zhou, W., Jia, P., Zhou, Y. and Zhang, 2018. Preparation and Characterization of Tung Oil-Based Flame Retardant Polyols. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 1086, pp.1-26.

REVIEW: PENGEMBANGAN *MIXED MATRIX MEMBRANE* UNTUK PEMISAHAN GAS CO₂/CH₄

Recent Development of Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation

Rendy Muhamad Iqbal¹⁾, Sari Namarito Simarmata¹⁾, Elfrida Roulina Simanjuntak¹⁾, Wahyu Nugroho¹⁾, Lilis Rosmainar Tambunan¹⁾

¹⁾Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Palangka Raya, Kampus UPR Tunjung Nyaho, Palangka Raya 73111, Indonesia

¹⁾e-mail: iqbal.rm@mipa.upr.ac.id

ABSTRAK

Teknologi pemisahan gas telah banyak dilakukan menggunakan membran. Mixed matrix membran (MMMs) telah banyak dikembangkan dengan mengkombinasikan polimer organik dan *filler* anorganik. Pemisahan gas dengan *mixed matrix membrane* telah banyak dikembangkan dan menghasilkan kinerja yang sangat baik. Pada pemisahan gas CO₂/CH₄, satu hal yang diutamakan dan diperhatikan adalah permeabilitas yang tinggi. Umumnya semakin tinggi permeabilitas suatu gas dalam membran, maka semakin rendah pula selektivitasnya dan begitu pula sebaliknya. Beberapa *filler* yang baik digunakan untuk *mixed matrix membrane* yaitu dengan *filler* material silika, nanopartikel NiO, grafena oksida dan *metal organic frameworks* (MOF).

Kata Kunci: *Mixed matrix membrane*, pemisahan gas

ABSTRACT

Gas separation technology has been widely used using membranes. Mixed matrix membranes (MMMs) have been developed by combining organic polymers and organic fillers. Separation of the gas with a mixed matrix membrane has been widely developed and produces excellent performance. In the separation of CO₂/CH₄ gas, one thing that takes precedence and attention is the high permeability. Generally, the higher the permeability of a gas in a membrane, the lower the selectivity and vice versa. Some good fillers used for mixed matrix membranes are silica fillers, NiO nanoparticles, graphene oxides and metal organic frameworks (MOF).

Keywords: *Mixed matrix membrane, gas separation*

PENDAHULUAN

Energi merupakan salah satu kebutuhan paling penting di dunia yang bergantung pada sumber energi minyak bumi. Penggunaan minyak bumi setiap tahunnya terus meningkat berdasarkan penggunaannya baik dari segi industri serta transportasi yang menunjang sebuah perekonomian di dalam suatu negara (Athallah *et al.*, 2018; Sanders *et al.*, 2013). Salah satu sumber energi yang menjanjikan

ialah biogas karena mengandung metana dengan persentase yang tinggi. Namun, terdapat gas lain seperti CO₂ yang harus dipisahkan dari CH₄ dalam biogas. Sejak 30 tahun terakhir para ilmuwan telah mengembangkan teknologi membran sederhana sebagai salah satu proses pemisahan gas, pengembangan ini telah dipilih sebab mempunyai beberapa sifat yang lebih unggul daripada pemisahan membran

polimer dan anorganik. Membran polimer dapat didesain menjadi membran yang tidak berpori dimana jalur menuju gas melalui mekanisme *solution-diffusion*, keunggulan dari membran polimer yaitu sifat mekanik serta proses operasional yang ekonomis, selektivitas dari membran polimer cukup tinggi dengan tingkat permeabilitas yang rendah, sedangkan membran anorganik mempunyai stabilitas termal serta kimia yang baik, namun tingginya biaya material dan proses fabrikasi yang sulit untuk diproduksi dengan skala yang besar (Ubaidillah, 2018).

Pada tahun 1981, metode dari pemisahan gas untuk metode industri telah dimulai oleh peneliti Henis dan Tripodi, dimana mereka melapisi lapisan polimer tipis bersifat permeabel dengan pembuatan membran komposit yang tepat untuk pemisahan gas (Rezakazemi *et al.*, 2014). Dewasa ini, membran pemisahan gas telah banyak diaplikasikan untuk pemisahan hidrogen, pemisahan oksigen-nitrogen, dan pemisahan gas karbon dioksida-metana. Sifat pemisahan gas dengan *mixed matrix membrane* lebih efisien daripada membran polimer dan membran anorganik (Aroon *et al.*, 2010). *Mixed matrix membrane* dapat juga didefinisikan sebagai fasa padat yang terdispersi di dalam matrix polimer kontinu (Noble., 2011; Hidayat *et al.*, 2019). Thomas Graham telah menerbitkan makalah mini, didalam makalah tersebut menjelaskan prinsip-prinsip dasar untuk mendukung model solusi-difusi yang pemahamannya mengatur difusi gas dalam pemisahan gas. Dalam

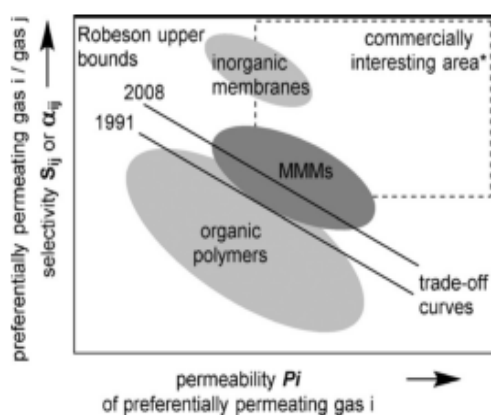
bentuk ini gas berdifusi melalui membran polimer yang tidak berpori lalu melarutkannya kedalam permukaan membran yang terkena tekanan gas tinggi kemudian menyebar melalui polimer serta menyerap dari permukaan membran yang telah terkena tekanan rendah dan melalui difusi gas pada membran polimer (Sander *et al.*, 2013)

Sejauh ini biogas dapat menjadi solusi pengganti energi dari bahan bakar minyak serta ramah lingkungan (Sutanto *et al.*, 2017), kandungan utama dari biogas ialah CH_4 . Dimana hasil fermentasi atau produksi biogas lainnya menunjukkan konsentrasi CH_4 mencakup 50-75% dan gas CO_2 memiliki jumlah 25-50%. Pada reaksi pembakaran gas CH_4 mempunyai karakteristik yang menghasilkan produk CO_2 , sehingga sangat diperlukan proses pemurnian biogas (Agustin & Sakti. 2010). Pada konsep pemisahan pemisahan gas dengan membran salah satu hal yang diutamakan dan diperhatikan adalah permeabilitas yang tinggi. Umumnya semakin tinggi permeabilitas suatu gas dalam membran, maka semakin rendah pula selektivitasnya dan begitu pula sebaliknya. Oleh karena itu, pemisahan CO_2 dengan menggunakan membran maka berkembang pula material baru yang dapat meningkatkan selektivitas serta permeabilitas dari kinerja membran tersebut yang berupa kombinasi antara membran polimer dan membran anorganik (Wibowo & Wijayanto. 2010). Secara keseluruhan, hasil dari *mixed matrix membrane* akan menunjukkan bahwa penggunaan kedua kombinasi antara

membran polimer dan anorganik lebih efektif untuk menghasilkan kinerja yang tinggi dalam pengaplikasian untuk meningkatkan kemurnian biogas dan pengolahan gas alam. Pada artikel ini, dapat dilihat dari beberapa penelitian tentang perbandingan CO_2/CH_4 dengan sejumlah material yang lebih efektif dalam pemisahan gas CO_2/CH_4 menggunakan proses *mixed matrix membrane*. Berdasarkan sifat material tersebut akan menentukan material mana yang lebih baik dan mempunyai selektifitas yang tinggi dalam pemisahan gas CO_2/CH_4 .

MEMBRAN PEMISAH GAS

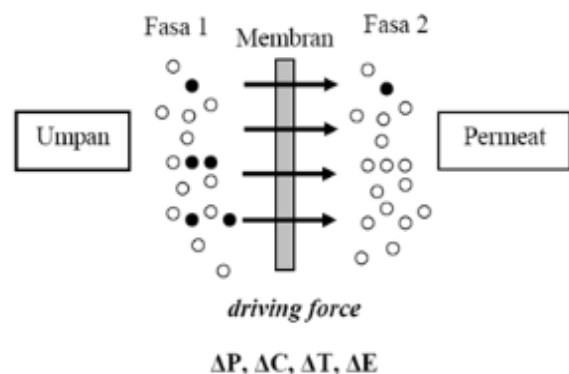
Membran pemisah gas begitu menguntungkan terhadap industri kimia dimana membran memungkinkan penghematan disipin selama pemisahan campuran yang umum telah dijumpai selama produksi. Penghematan energi yang mencakup sampai 50% dari jumlah biaya produksi dengan pencapaian penerapan teknologi membran (Dechnik *et al.*, 2017).



Gambar 1. Skematis dari hubungan antara permeabilitas dan selektivitas pemisah gas (Dechnik *et al.*, 2017)

Permeabilitas dan selektifitas merupakan parameter penting untuk proses pemisahan gas. Dimana selektifitas lebih rendah akan memerlukan operasi yang lebih kompleks dan biaya yang lebih tinggi karena pemrosesan multistep, sementara untuk permeabilitas berkorelasi dengan produktifitas membran serta menentukan luas atau jumlah modul membran yang diperlukan. Kedua faktor tersebut dapat mempengaruhi proses pemisahan gas. (Sanip *et al.*, 2011)

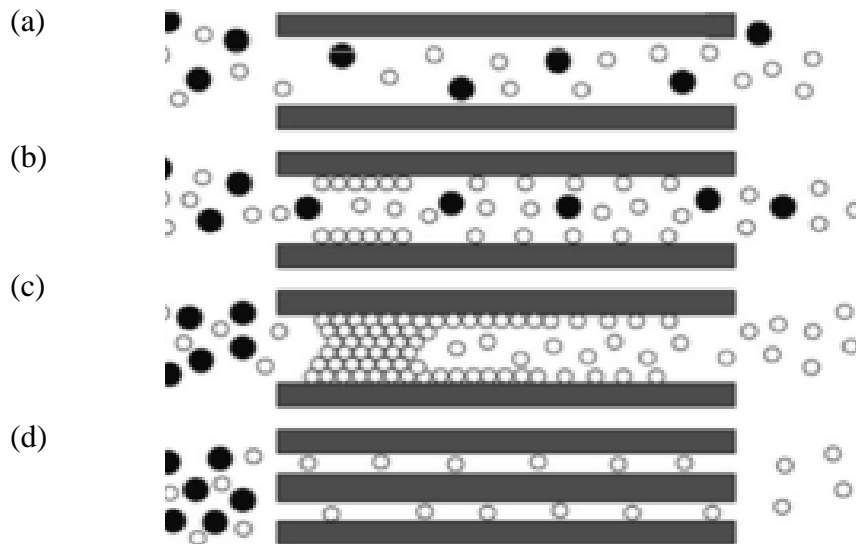
Pemisahan berbasis membran merupakan kandidat yang menjanjikan dalam pemisahan gas serta menarik banyak perhatian dengan banyak aplikasi seperti pengolahan gas alam, pemisahan udara, pemisahan/pemurnian gas pada industri yang berbeda (Brunetti *et al.*, 2010; Noroozi & Bakhtiari, 2019). Proses pemisahan gas dengan membran bisa terjadi akibat adanya gaya dorong (*driving force*) dan proses fisika-kimia antara membran dengan gas yang memiliki gaya dorong seperti gradien konsentrasi (ΔC), gradien tekanan (ΔP), gradien temperatur (ΔT), serta gradien potensial (ΔE) (Ubaidillah, 2018)



Gambar 2. Skema pemisahan komponen pada membran (Ubaidillah, 2018)

Pemisahan gas alam membutuhkan membran yang permeabel untuk pemisahan gas dalam skala besar. Membran anorganik mempunyai karakteristik perselektifitas yang sangat baik dalam skala besar. Namun, kesulitan dalam pengembangan manufaktur yang akhirnya memungkinkan untuk menjadi permasalahan

dalam pemisahan gas. Mekanisme transport pemisahan gas dapat dibedakan menjadi 4 macam yaitu *knudsen diffusion*, *surface diffusion*, *capillary condensation*, *molecular sieving* dan seperti yang diajukan pada gambar tiga di bawah ini.



Gambar 3. Mekanisme transport pada membran berpori, (a) *knudsen diffusion*, (b) *surface diffusion*, (c) *capillary condensation*, (d) *molecular sieving* (Ubaidillah., 2018)

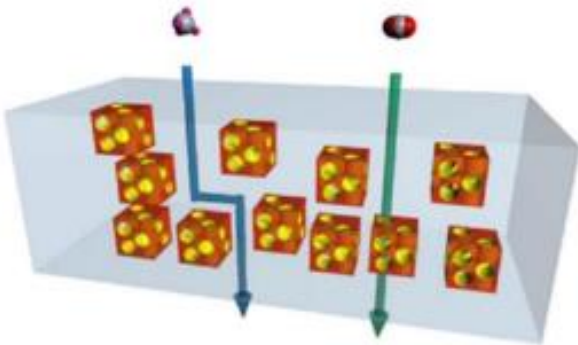
Mixed Matrix Membrane sebagai Pemisah Gas

Mixed matrix membrane adalah kombinasi membrane polimer yang memiliki filler anorganik sehingga menjadi salah satu jenis membran yang telah banyak berkembang karena sifat yang dimiliki sangat selektif dalam pemisahan gas. Kelemahan dari membran polimer secara umum dikarenakan sifat fisik yang kurang baik. Namun, permasalahan ini akhirnya dapat diatasi dengan menambahkan *filler*, yang dimana penambahan *filler* ialah suatu cara yang dimanfaatkan untuk memperbaiki sifat fisik polimer yang dipakai sebagai *mixed matrix membrane*, selain itu *filler* juga dapat

mencegah terjadinya kerusakan pada membran/pembengkakan ketika membran terkontak dengan gas *et al.*, 2019). Pemisahan gas dengan *mixed matrix membrane* telah digunakan dari 150 juta pertahun yang dimulai pada tahun 2000 sampai sekarang pencapaian yang telah dicapai berkisar dari 1,0-1,5 miliar per tahun.

Mixed matrix membrane mempunyai morfologi yang ideal sehingga dapat meningkatkan nilai permeabilitas serta selektifitas. Morfologi yang dimiliki dari *mixed matrix membrane* terdiri dari lapisan rapat, dan substansi berpori, yang dimana masing-masing mempunyai fungsi yang berbeda. Lapisan rapat ialah lapisan selektif yang

mampu memisahkan gas dengan mekanisme *solution-diffusion* dan substrat berpori memiliki fungsi sebagai pendukung performa pemisahan gas *mixed matrix membrane* secara fisik. Skema dapat dilihat pada Gambar 4 (Rezakazemi *et al.*, 2014).

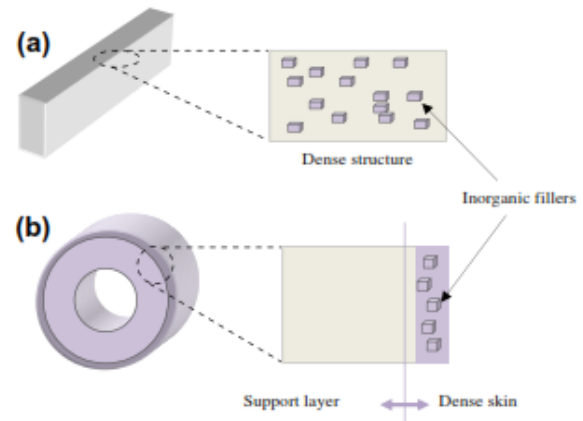


Gambar 4. Skema mekanisme transport gas pada lapisan *mixed matrix membrane* (Rezakazemi *et al.*, 2014).

Penggunaan dua bahan (kombinasi matriks polimer dan material anorganik) kemungkinan besar yang meningkatkan efisiensi untuk pemisahan CO₂. Selanjutnya, penambahan bahan anorganik dalam polimer *mixed matrix membrane* menawarkan peningkatan sifat fisik, termal, dan mekanik untuk lingkungan yang agresif dan juga merupakan cara sebagai menstabilkan membran polimer terhadap kerusakan yang diakibatkan kenaikan suhu. *Mixed matrix membrane* menawarkan sesuatu hal yang sangat menarik, salah satunya yaitu efisiensi pembiayaan dalam produksi dan pemisahan gas (He *et al.*, 2018; Mondal *et al.*, 2012).

Pengisian *filler* anorganik pada *mixed matrix membrane* tersebar pada level nanometer dalam matriks polimer berpotensi

untuk mengatasi masalah *trade-off* dari membran polimer dan memecahkan masalah kerapuhan *in-heren* yang ditemukan dalam membran anorganik, konfigurasi *mixed matrix membrane* dapat diilustrasikan pada Gambar 5.



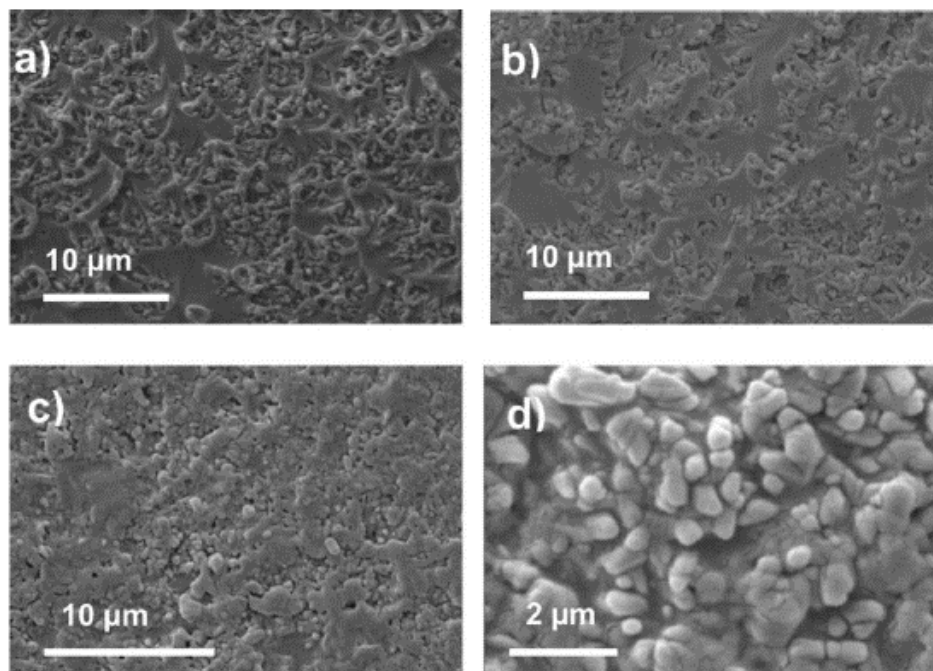
Gambar 5. *Mixed matrix membrane* dalam konfigurasi; (a) membran datar simetris, (b) serat berongga asimetris (Goh *et al.*, 2011)

Pemilihan polimer dan fasa anorganik serta muatan partikel *filler* ialah beberapa parameter penting yang memengaruhi morfologi dan kinerja *mixed matrix membrane*. Sejauh ini, *mixed matrix membrane* termasuk membrane yang mudah diproses dan diproduksi apabila dibandingkan dengan membran anorganik. *Mixed matrix membrane* biasanya difabrikasi dengan larutan polimer dan fasa anorganik terdispersi yang kemudian diikuti dengan penguapan pelarut pada lingkungan yang terkendali untuk menghasilkan membran padat. Terobosan pada fabrikasi *mixed matrix membrane* dengan konfigurasi yang begitu bermanfaat dengan tidak diragukannya lagi berdasarkan penelitian yang komprehensif (Goh *et al.*, 2011).

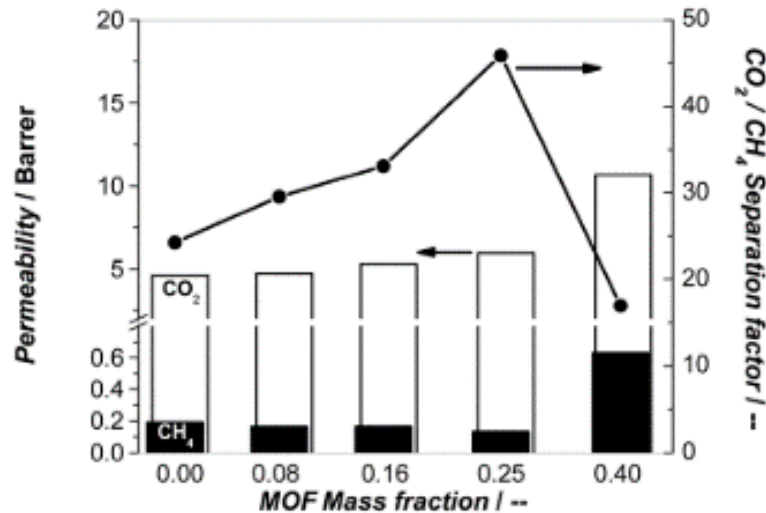
Karakterisasi dan Kinerja *Mixed Matrix Membrane* untuk Pemisahan CO₂/CH₄

Pemisahan dan pemurnian gas telah banyak dilakukan dengan teknologi membran. Pemisahan dengan membran dilakukan berdasarkan ukuran dan bentuk molekul yang akan dipisahkan atau interaksi dengan bahan molekul yang akan dipisahkan. Membran yang sering digunakan dalam pemisahan ini yaitu membran polimer yang dikombinasikan dengan zeolit murni. Namun, pemisahan dengan membran ini menyebabkan hilangnya selektifitas pada membran karena terbentuknya ruang kosong antara matriks pengisi yang memungkinkan molekul untuk menembus partikel *filler* (Zornoza *et al.*, 2011), struktur permukaan polimer/partikel yang dapat merusak kinerja membran. Ketidakcocokan rantai polimer dan fasa

dispersi sering membentuk struktur yang tidak ideal pada permukaan (Dorosti *et al.*, 2014). Zornoza *et al.*, (2011) memodifikasi membran polimer mixed matrix membran dengan campuran polisulfon dan MOF NH₂-MIL-53(Al) yang memiliki selektivitas yang lebih baik. Permukaan membran ditunjukkan pada Gambar 6, sedangkan kinerja membran dalam pemisahan gas dapat dilihat pada Gambar 7. Kehadiran NH₂-MIL menunjukkan kinerja pemisahan gas untuk 53 (Al) dalam matriks PSF meningkatka pemisahan membran campuran 1:1 pada 308 K dengan $\Delta P = 3$ bar. MMMs yang mengandung NH₂-MIL-53 (Al) menampilkan selektivitas tinggi untuk pemisahan CO₂/CH₄, sementara penggunaan MOF fleksibel meningkatkan kinerja membran pada tekanan tinggi.



Gambar 6. SEM micrographs MMMs cross-sections dengan perbandingan berat 8 (a), 16 (b), 25 (c) dan 40 wt% NH₂-MIL-53(Al) kristal (Zornoza *et al.*, 2011)



Gambar 7. Kinerja pemisahan dengan MMMs perbedaan MOF hingga 308 K dengan campuran $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 1:1$. (Zornoza *et al.*, 2011)

Dorosti *et al.*, (2014) melakukan penelitian pemisahan gas CO_2/CH_4 menggunakan MMMs yang mengandung campuran MIL-53 yang dibuat dengan menggunakan metode inversi fasa. Hasil FTIR (Gambar 8) menunjukkan adanya interaksi antara kedua fasa. Hasil menunjukkan kinerja yang sesuai dari MMMs pada 15 % berat MIL-53. Permeabilitas dan selektivitas meningkat secara signifikan dibandingkan dengan Matrimid murni. Matrimid/MIL-53 MMMs menunjukkan sifat pemisahan yang memadai untuk pemisahan gas CO_2/CH_4 .

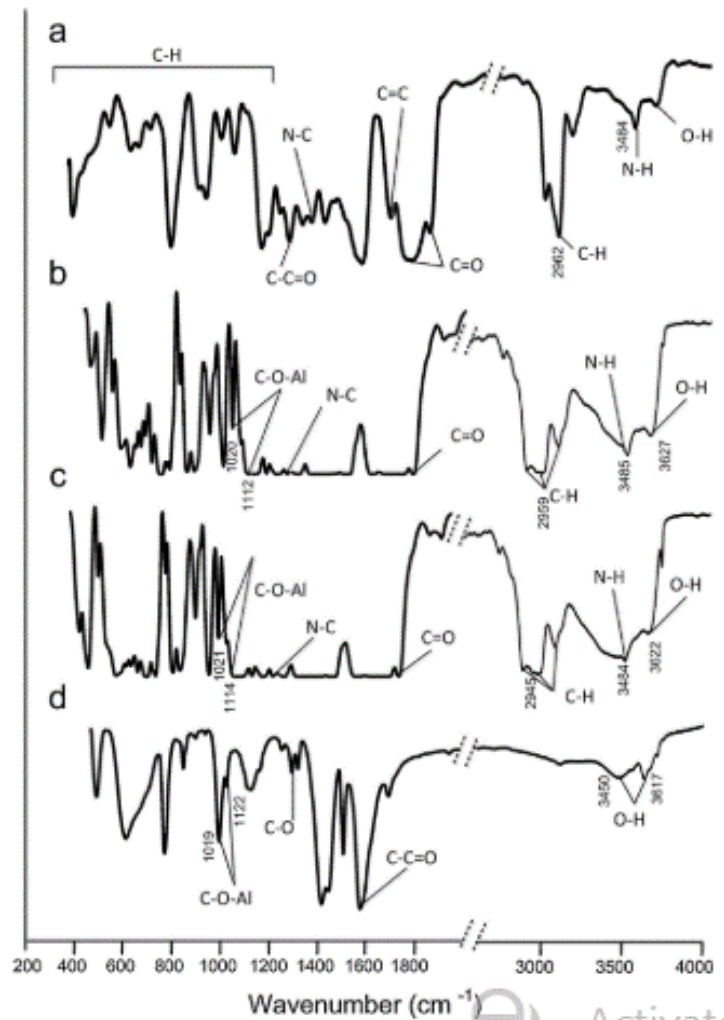
Doroti *et al.*, (2011) melakukan pemisahan gas dengan MMMs Polimida/Polisulfon (PI/PSF) yang dikombinasikan dengan zeolit ZSM-5 partikel. Membran difabrikasi dengan metode inversi fasa dan digunakan untuk menentukan tingkat pemisahan gas melalui membran polimer murni serta membran komposit. Rasio polimer dalam matriks campuran sebesar 100% PSF,

70/30 (PSF/PI), 50/50, 30/70 dan 100%. PI sementara pembebanan ZSM-5 bervariasi antara 0 dan 20 wt %. Polimer dapat larut dan membentuk matriks yang sepenuhnya homogen. MMMs ini mampu menawarkan permeabilitas yang lebih tinggi dan selektivitas yang lebih baik dibandingkan dengan membran polimer murni. Namun, reproduksibilitas membran dengan zeolit 20% berat cukup diragukan karena pembentukan pori yang tidak terkendali.

Anjum *et al.*, (2016) melakukan pemisahan gas dengan MMMs dengan penambahan MIL-125 (Ti) yang difungsikan dengan amina sebagai pengisi pada Matrimid polyimide. MMMs memiliki performa yang kuat dengan beban hingga 30 %. CO_2 meningkat secara signifikan yang selektivitas dan permeabilitas campuran untuk $\text{CO}_2:\text{N}_2$ dan $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ sebesar 50:50 campuran gas pada tekanan 9 bar dan suhu yang dicapai 308 K. Peningkatan signifikan dalam selektivitas gas

campuran dan permeabilitas membran yang diisi dengan $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ merupakan kandidat yang baik untuk pemisahan $\text{CO}_2\text{:CH}_4$ karena menghasilkan membran yang permeabel dan selektif. Pengisian MIL-125

dengan gugus fungsi amina pada membran PI memberikan hasil pemisahan yang lebih signifikan 550% dibandingkan pada PSF sebesar 35 % dalam proses pemisahan CO_2 .



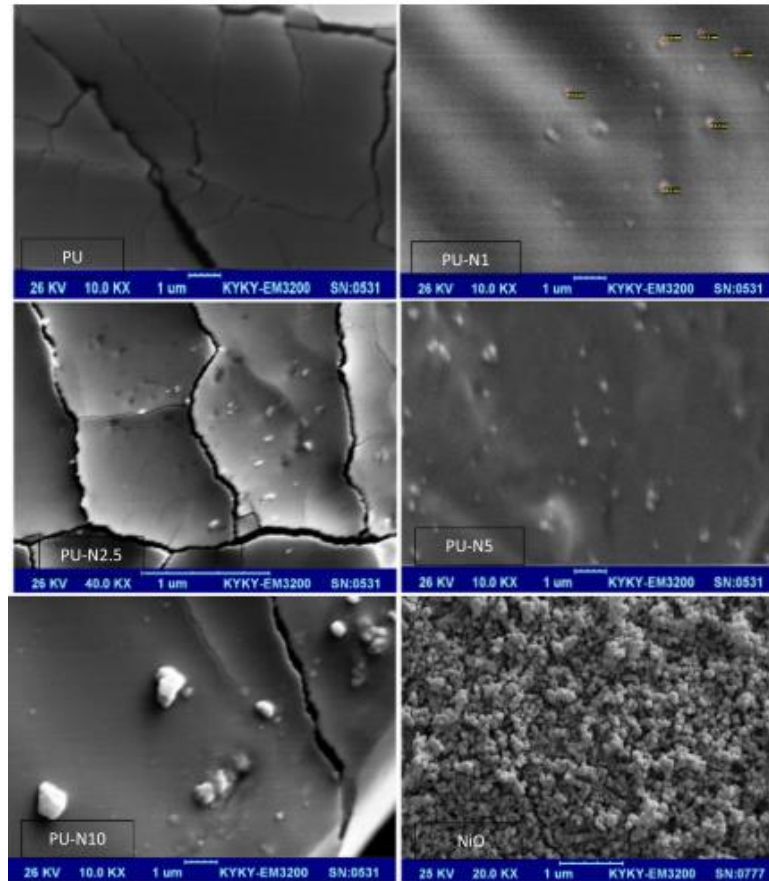
Gambar 8. Spektra FTIR membran (a) matmid murni, (b) matmid/5% MIL-53, (c) Matmid/15% MIL-53 dan (d) MIL-53 partikel (Dorosti et al., 2014).

Molki *et al.*, (2018) mengembangkan membran *polyurethane* (PU) dengan nanopartikel NiO untuk pemisahan gas karbondioksida. PU disintesis menggunakan *polytetramethylene glycol* dan *isophoronedisocyan* dan *1,4-butadiamine/1,4-butadiol* sebagai extender rantai dengan rasio molar 1 : 3 : 2. Campuran MMMs PU dan NiO

dibuat menggunakan metode inversi fasa. MMMs nanopartikel NiO dikarakterisasi menggunakan SEM seperti pada Gambar 9. Gambar 9 menunjukkan *micrograph cross-section* dari MMMs. Ketika NiO meningkat 10%, agregat partikel nano melemahkan interaksi dengan matriks polimer. Segmen keras dan lunak PU membentuk dua fasa

yang berbeda dengan sifat fisik dan mekanik yang berbeda. Ketika jumlah NiO rendah (1% wt), CO_2/N_2 mengalami peningkatan selektivitas sebesar 79,21% dan peningkatan permeabilitas CO_2 sebesar 1,57%.

Peningkatan beban partikel nano menjadi 5% wt meningkatkan selektivitas CO_2/N_2 sebesar 161,1% sedangkan permeabilitas menurun sebesar 3,31%.



Gambar 9. SEM cross-section dari PU, NiO nanopartikel, dan PU-NiO MMMs dengan variasi nanopartikel (Molki *et al.* 2018)

Cheng *et al.*, (2019) melakukan pemisahan gas dengan MMMs yang dibangun dari fasa polimer kontinu dan fasa filler terdispersi yang menawarkan peluang baru untuk mencapai kinerja membran yang lebih maksimal. MMMs dibuat menggunakan *filler Metal Organic Framework (MOF)* dengan *Covalent Organic Framework (COF)*. 5% penggabungan MOF/COF menunjukkan 48% permeabilitas CO_2 dan 79% selektivitas

CO_2/CH_4 (Cheng *et al.* 2019; Saqib *et al.* 2020).

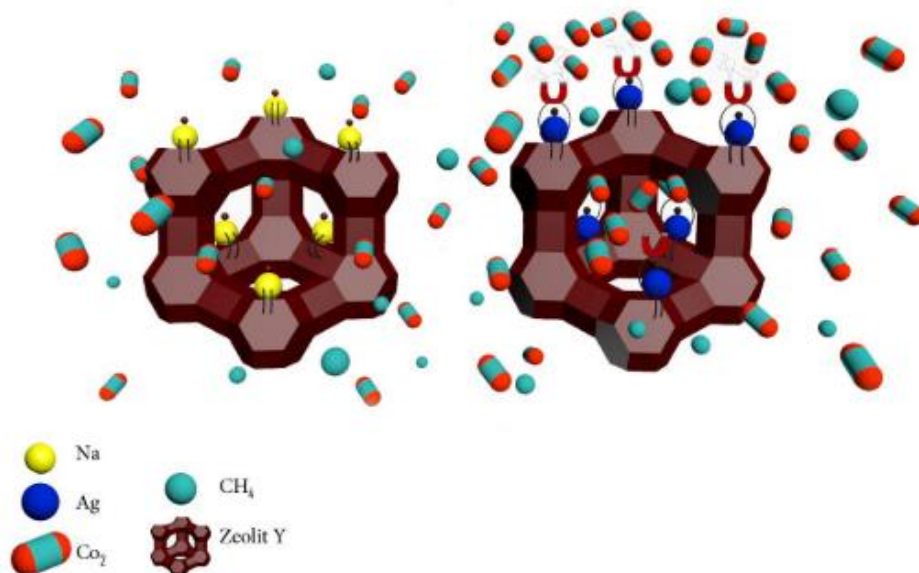
Peydayesh *et al.*, (2013) menggunakan material zeolit bermuatan SAPO-34 yang berbeda dengan polimer Matrimid dengan metode inversi fasa menghasilkan kristal MMM yang semakin banyak. Data permeasi gas menunjukkan bahwa penambahan partikel zeolit dalam matriks polimer meningkatkan permeabilitas CO_2 hingga 55%

dan selektivitas CO_2/CH_4 hingga 97% secara bersamaan.

Amooghin *et al.*, (2016) melakukan preparasi dan karakterisasi pertukaran ion Ag^+ dari zeolit-Matrimid 5218 untuk pemisahan gas CO_2/CH_4 . Representasi skematis dari transportasi CO_2 melalui ion Ag^+ yang terletak dipermukaan eksternal dan internal zeolit Y dapat dilihat pada Gambar 10. Permeabilitas CO_2 dan selektivitas CO_2/CH_4 dari Matrimid/ AgY (15%wt) masing-masing sekitar 7% dan 39% lebih tinggi dibandingkan dengan Matrimid/zeolit Y. Hal ini disebabkan gabungan dari transportasi CO_2 melalui Ag^+ yang terletak dipermukaan internal/eksternal zeolit yang dipertukarkan dengan ion dan mekanisme zeolit tipe-Y.

Cakal *et al.*, (2012) menggunakan matriks

PES-SAPO 34-HMA untuk pemisahan gas. Pengaruh komposisi pada faktor pemisahan PES-SAPO-34 (20%) tidak dipengaruhi dari komposisi umpan. Pemisahan CO_2/CH_4 memiliki selektivitas yang tertinggi dari membran PES-SAPO-34/HMA diantara semua membran yang diteliti. Membran PES-SAPO-34/HMA yang berhasil memisahkan CO_2/CH_4 , gugus fungsi HMA merangsang pengerasan matriks polimer dan mungkin memiliki kompatibilitas antar SAPO-34 dan PES yang membaik. Permeabilitas campuran membran sangat bergantung pada komposisi umpan. Permeabilitas campuran CO_2/CH_4 dari semua jenis membran meningkat dengan persentase CO_2 yang lebih tinggi dalam fasa umpan (*feed*) (Ahmad *et al.*, 2017; Hwang *et al.*, 2015).



Gambar 10. Skema representasi dari CO_2 dari permukaan eksternal dan internal zeolit Y (Amooghin *et al.*, 2016)

Mixed matrix membrane dengan filler *Metal Organic Frameworks* (MOF) dibuat dengan evaporasi pelarut dan inversi fasa dengan Matrimid sebagai polimer dasar. Tiga

jenis MOF yang berbeda [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$], ZIF-8 dan MIL-53 (Al) sebagai *filler* dalam fabrikasi membran untuk pemisahan gas. Penggabungan pengisian dalam membran

menghasilkan peningkatan stabilitas termal dan mekanik membran (Hwang *et al.*, 2015). Penggunaan metode inversi fasa untuk membran menghasilkan distribusi MOFs yang homogen. Kemungkinan adanya pori non-selektif dalam membran asimetris dengan melapisi lapisan polimer silikon yang sangat permeabel diatas MMM. Membran padat dan membran asimetris untuk ketiga MOF yang diteliti menunjukkan peningkatan CO_2/CH_4 selektivitas dan permeabilitas dibandingkan dengan membran polimer murni (Adams *et al.*, 2010; Basu *et al.*, 2011).

Membran komposit PSF/PDMS dikembangkan dengan casting film PDMS yang berbeda pelapisan diatas membran PSF. Membran komposit menunjukkan sudut kontak yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran PSF. Permeasi CO_2 dan CH_4 menurun dengan meningkatnya tekanan pada kelembaban yang berbeda. Namun, kinerja PSF berpengaruh buruk setelah membran mengalami *swelling* dan penurunan 89% dalam selektivitas CO_2/CH_4 diamati pada tekanan 10 bar. Membran komposit PSF/PDMS dengan ketebalan film PDMS 47 mikron meningkatkan selektivitas CO_2/CH_4 dari 21,6 menjadi 27,7 pada 10 bar. Peningkatan ketebalan film PDMS menghasilkan derajat *swelling* yang lebih rendah dan kinerja pemisahan yang lebih baik di membran (Suleman *et al.*, 2018).

Membran campuran yang terdiri dari zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) dan *graphene oxide* (GO) disintesis dengan teknik inversi fasa untuk pemisahan gas CO_2/CH_4 .

Penggabungan nanokristal ZIF-8 pada ODPA-TMPDA polimida dapat digunakan untuk meningkatkan permeabilitas CO_2 dibandingkan dengan ODPA-TMPDA murni. Penambahan GO pada ODPA-TMPDA berkontribusi pada peningkatan selektivitas CO_2/CH_4 . Oleh karena itu, membran komposit yang berisi *filler* yang signifikan ditambahkan untuk meningkatkan permeabilitas CO_2 hingga 60% dan CO_2/CH_4 dengan selektivitas hingga 20% dibandingkan dengan membran polimer murni. Berbeda dengan MMM ZIF-8 yang menunjukkan penurunan stabilitas mekanik. Ditemukan bahwa penggabungan GO dapat meningkatkan kekuatan mekanik MMM (Chun, 2015; Li, *et al.* 2018; Rohani, *et al.* 2019).

TS-1 digunakan sebagai pengisi (*filler*) untuk MMMs: (i) ETS-10, (ii) TS-1 memiliki Si/Ti = 100 dan (iii) TS-1 menggunakan Si/Ti = 25. Partikel TS-1 menunjukkan distribusi ukuran seput mulai dari 200 nm hingga 400 nm. Dalam kasus ETS-10, distribusi ukuran lebih luas mulai dari 400nm hingga 800 nm. MMMs disiapkan menggunakan Matrimid *filler* polimida sebagai fasa kontinu dengan pengisian *filler* sebesar 10, 20, dan 30% berat. Membran yang menggunakan TS-1 (Si / Ti = 25) sebagai pengisi menunjukkan peningkatan permeabilitas CO_2 mencapai 89,1% dan peningkatan faktor pemisahan sebesar 23,9%. Dalam kasus TS-1 (Si/Ti=100) hanya permeabilitas meningkat secara signifikan, dengan peningkatan maksimum 90,1 %. Mengenai membran ETS-10, baik permeabilitas dan faktor pemisahan

sedikit meningkat 22,5% pada permeabilitas CO₂ dan 7,8% pada faktor pemisahan. TS-1 (Si/Ti = 25) adalah *filler* yang paling cocok untuk penggunaan dalam MMMs untuk aplikasi pemisahan gas (Martin-Gil *et al.*, 2017).

Pada membran HTGS, MOF dan UiO-67 memungkinkan dengan pengukuran simultan 16 membran dengan luas permeasi yang efektif 1,91 cm² dengan komposisi umpan variabel, tekanan dan suhu. Permeabilitas gas dapat diukur dengan mengakumulasi gas permeal dalam suatu silinder dengan volume 75 cm³. UiO-67 dan turunan bpydc untuk pertama kalinya berhasil dimasukkan dalam matrimid, menghasilkan MMM dengan potensi yang sangat baik dalam pemisahan CO₂ dari metana. Konsentrasi bpydc optimal 33% dapat meningkatkan selektifitas membran (100%) dan permeabilitas (63%) dibandingkan dengan membran polimida yang tidak menggunakan *filler* (Thür *et al.*, 2019). Selain itu, komposisi PVA/Kitosan terhadap perilaku membran campuran yaitu PVA/Kitosan/GO dalam uji mekanik dimana semakin banyak komposisi kitosan pada membran maka semakin besar pula regangan, penambahan PVA menyebabkan suhu dekomposisi/ketahanan termal membran meningkat, komposisi PVA yang digunakan semakin banyak maka selektivitas metana akan meningkat (Julian & Santoso, 2016).

KESIMPULAN

Pengembangan *Mixed Matrix Membrane* menjadi salah satu langkah terbaik untuk memperbaiki sifat membran polimer dan menghasilkan membran dengan kinerja yang lebih baik dalam pemisahan CO₂/CH₄. Penambahan *filler* berbasis material anorganik secara garis besar mampu meningkatkan sifat termal, sifat mekanik dan kemampuan pemisahan gas. Hal ini disebabkan kompatibilitas yang baik antara material polimer dan *filler* anorganik. Perbedaan material *filler* dapat menentukan permeabilitas dan selektifitas dalam memisahkan gas. Salah satu membran yang baik digunakan untuk *mixed matrix membrane* yaitu dengan *filler* material silika, nanopartikel NiO, grafena oksida dan *metal organic frameworks* (MOF).

DAFTAR PUSTAKA

- Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R. and Koros, W., 2010. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), pp.13-20.
- Agustin, N.C.S, and Sakti, O.P., 2010. Pengaruh Pemanasan Membran, Perbedaan Tekanan dan Waktu Permeasi Pada Pemisahan CO₂/CH₄ Untuk Pemurnian Biogas Menggunakan Membran Polyimide Dan Membran Campuran Polyimide-Zeolit. *Tesis*, Universitas Diponegoro, Semarang.

- Ahmad, N.N.R., Leo, C.P., Mohammad, A.W. and Ahmad, A.L., 2017. Modification of gas selective SAPO zeolites using imidazolium ionic liquid to develop polysulfone mixed matrix membrane for CO₂ gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, pp.21-30.
- Amooghini, A.E., Omidkhan, M., Sanaeepour, H. and Kargari, A., 2016. Preparation and characterization of Ag⁺ ion-exchanged zeolite-Matrimid® 5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Energy Chemistry*, 25(3), pp.450-462..
- Anjum, M.W., Bueken, B., De Vos, D. and Vankelecom, I.F., 2016. MIL-125 (Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂. *Journal of Membrane Science*, 502, pp.21-28.
- Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T. and Montazer-Rahmati, M.M., 2010. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review. *Separation and Purification Technology*, 75(3), pp.229-242.
- Athallah, Adhitasari Suratman, and Suyana. 2018. Sintesis Membran Matriks Tercampur Alginat/Zeolit Alam/Kaolin untuk Pemisahan Gas CO₂ dan CH₄. *Jurnal Berkala MIPA*. 25 (1), pp.42–52.
- Basu, Subhankar, Angels C.O, and Ivo F.J.V. 2011. MOF-Containing Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Binary Gas Mixture Separations. *Journal Separation and Purification Technology*. 81 (1), pp.1–40.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E. 2010. Membrane Technologies for CO₂ Separation. *Journal of Membrane Science*. 359 (1–2), pp. 115–25.
- Cheng, Y., Yunpan, Y., Linzhi, Z., Guoliang L., Jinqiao, D., Yuxiang, W., Mark P.C., Sichang, L., Yaxin, W., and Dan, Z., 2019. Mixed Matrix Membranes Containing MOF@COF Hybrid Fillers for Efficient CO₂/CH₄ Separation. *Journal of Membrane Science*. 573, pp.97–106.
- Chun, W. K. 2015. Thin Film Nanocomposite Membrane Incorporated With. Tesis Pasca Sarjana, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia.
- Dechnik, Janina., Jorge G., Christian J. D., Christoph J., and Christopher J. S.. 2017. Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie - International Edition* 56 (32), pp.9292–9310.
- Dorosti, Fatereh, Mohammadreza O., and Reza A. 2014. Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *Journal Chemical Engineering Research and Design*. 92 (11), pp.2439–48.
- Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., and Aziz. M., 2011. Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation. *Journal Separation and Purification Technology*. 81 (3), pp.243–64.
- He, Zhou, K. Suresh K.R, Georgios K., and Kean W. 2018. CO₂/CH₄ Separation (Natural Gas Purification) by Using Mixed Matrix Membranes. Khalifah University of Science and Technology, United Arab Emirates.
- Hidayat, A.R.P., Vina R.A., Nurul, W., and Rendy M.I. 2019. Synthesis, Characterization, and Performance of TiO₂-N as Filler in Polyethersulfone Membranes for Laundry Waste Treatment. *Jurnal Sains dan Seni ITS* 8 (2), pp. 7-11.
- Hwang, S., Won, S.C., Su, J.L, Sang, H.I., Jong, H.K, and Jinsoo, K., 2015. Hollow ZIF-8 Nanoparticles Improve the Permeability of Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 480, pp.11–19.
- Julian, J., and Santoso, E., 2016. Pengaruh Komposisi PVA/Kitosan Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida Yang Terikat Silang Asam Sulfat.” *Jurnal Sains dan Seni ITS*. 5 (1), pp.37–43.

- Li, W., Samarasinghe, S.A.S.C., and Bae, T. H., 2018. Enhancing CO₂/CH₄ Separation Performance and Mechanical Strength of Mixed-Matrix Membrane via Combined Use of Graphene Oxide and ZIF-8. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 67, pp.156–63.
- Martin-Gil, V., López, A., Hrabanek, P., Mallada, R., Vankelecom, I. F. J., and Fila, V. 2017. Study of Different Titanosilicate (TS-1 and ETS-10) as Fillers for Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation Applications. *Journal of Membrane Science* 523, pp.24–35.
- Molki, B., Aframehr, W.M., Bagheri, R., and Salimi, J., 2018. Mixed Matrix Membranes of Polyurethane with Nickel Oxide Nanoparticles for CO₂ Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 549, pp.588–601.
- Mondal, M.K., Balsora, H.K., and Varshney, P., 2012. Progress and Trends in CO₂ Capture/Separation Technologies: A Review. *Journal of Energy*. 46 (1), pp.431–41.
- Noble, R.D., 2011. Perspectives on Mixed Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science*. 378 (1–2), pp.393–97.
- Noroozi, Z., and Bakhtiari, O., 2019. Preparation of Amino Functionalized Titanium Oxide Nanotubes and Their Incorporation within Pebax/PEG Blended Matrix for CO₂/CH₄ Separation. *Journal Chemical Engineering Research and Design*. 152, pp.149–64.
- Rezakazemi, M., Amooghin, A.E., Montazer-Rahmati, M. M., Ismail, A. F., and Matsuura, T., 2014. State-of-the-Art Membrane Based CO₂ Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions. *Journal of Progress in Polymer Science*. 39 (5), pp.817–61.
- Rohani, R., Kalkhoran, H.M., and Chung, Y.T., 2019. Polymeric Mixed Matrix Membranes Incorporated With Graphene Oxide For H₂/CO₂ Separation. *Jurnal Teknologi*. 3, pp.1–10.
- Sanders, D.F., Zachary P.S, Ruilan, G., Lloyd M.R., James E.M.G, Donal R.P, and Benny D.F. 2013. Energy-Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review. *Journal of Polymer*. 54 (18), pp.4729–4761.
- Sanip, S. M., Ismail, A. F., Goh, P. S., Soga, T., Tanemura, M., and Yasuhiko, H. 2011. Gas Separation Properties of Functionalized Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes. *Journal of Separation and Purification Technology*. 78 (2), pp.208–213.
- Saqib, S., Rafiq, S., Muhammad, N., Khan, A. L., Mukhtar, A., Mellon, N. B., Man, Z., Nawaz, M.H., Jamil, F. and Ahmad, N. M., 2020. Perylene Based Novel Mixed Matrix Membranes with Enhanced Selective Pure and Mixed Gases (CO₂, CH₄, and N₂) Separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 73, pp.1-53.
- Suleman, M.S., Lau, K.K., and Yeong, Y.F., 2018. Development, Characterization and Performance Evaluation of a Swelling Resistant Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 52, pp. 390–400.
- Suraya, T., Pratiwi, C.M., and Suratman, A., 2019. Pengaruh Konsentrasi Agen Taut Silang Etilen Glikol Terhadap Sifat Fisik Membran Matriks Campuran Biopolimer Na-Alginat / Zeolit Alam Teraktivasi. *Seminar Nasional Sains dan Enterpreanurship VI*.
- Sutanto, R., Mulyanto, A., Nurchayati, N., Pandiatmi, P., Zainuri, A., Sinarep, S., and Wardani, K., 2017. Analisis Pemakaian Bahan Bakar Biogas Termurnikan Pada Unjuk Kerja Motor Bakar. *Dinamika Teknik Mesin*. 7(1), pp.1–6.

- Thür, R., Van Velthoven, N., Sloodmaekers, S., Didden, J., Verbeke, R., Smolders, S., Dickmann, M., Egger, W., De Vos, D., and Vankelecom, I.F.J., 2019. Bipyridine-Based UiO-67 as Novel Filler in Mixed-Matrix Membranes for CO₂-Selective Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 576, pp.78–87.
- Ubaidillah, A.N. 2018. Preparasi dan Performa Pemisahan Gas Mixed Matrix Membrane PSf/KTZ Pada Variasi Jumlah KTZ. Tesis Program Pasca Sarjana, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Wibowo, T.H., and Yanuar P.W., 2010. Studi Karakterisasi Polyimide Membranes , Polyethersulfone – Polyimide Composite Membranes , dan Polyethersulfone – Zeolite Mixed Matrix Membranes untuk Pemurnian Biogas. Tesis Program Pasca Sarjana, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Zornoza, B., Martinez-Joaristi, A., Serra-Crespo, P., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J., & Kapteijn, F., 2011. Functionalized Flexible MOFs as Fillers in Mixed Matrix Membranes for Highly Selective Separation of CO₂ from CH₄ at Elevated Pressures. *Chemical Communications*. 47(33), pp.9522–9524.

EKSTRAKSI GLUKOMANAN DARI TEPUNG PORANG (*Amorphophallus muelleri* Blume) dengan Etanol

Extraction of Glucomannan from porang (*Amorphophallus muelleri* Blume) flour using Ethanol

Nurlela*, Dewi Andriani, Ridha Arizal

Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Nusa Bangsa
Jl. K.H. Sholeh Iskandar Km.04 Cimanggu, Tanah Sareal, Bogor, 16166

*e-mail: nnurlela16@gmail.com

ABSTRAK

Iles-iles kuning (*Amorphophallus muelleri* Blume) adalah sumber potensial glukomanan, suatu senyawa polisakarida yang memiliki beberapa sifat khusus yang sering digunakan di berbagai bidang industri, farmasi, dan makanan. Kualitas glukomanan yang diproduksi di dalam negeri masih belum dapat menyamai kualitas glukomanan impor. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh perbedaan metode ekstraksi glukomanan dari tepung iles-iles kuning menggunakan etanol untuk mendapatkan kadar glukomanan yang tinggi dengan kualitas yang lebih baik. Glukomanan yang baik memiliki viskositas tinggi dan kandungan air, abu, protein, lemak, dan pati yang rendah. Ekstraksi tepung iles-iles kuning menggunakan etanol konsentrasi bertingkat (40, 60, dan 80%) mampu menghasilkan kadar glukomanan lebih tinggi dan kualitas lebih baik daripada etanol 60% dengan tiga kali ulangan. Ekstraksi menggunakan etanol bertingkat mampu meningkatkan kadar glukomanan dari 16,43% menjadi 62,2%. Spektra Fourier Transform Infra Red (FTIR) dari glukomanan hasil ekstraksi menunjukkan adanya gugus-gugus penyusun senyawa glukomanan (O-H, C=O, C-O, C-H) seperti yang ditunjukkan juga pada spektra glukomanan komersil.

Kata Kunci: *Amorphophallus muelleri* Blume, tepung iles-iles, glukomanan, ekstraksi konsentrasi bertingkat, etanol.

ABSTRACT

*Iles-iles kuning (*Amorphophallus muelleri* Blume) is a potential source of glucomannan, a polysaccharide compound that has several special properties which often used in various fields of industry, pharmacy, and food. The quality of glucomannan produced domestically still cannot match the quality of imported glucomannan. This study aims to determine the effect of difference extraction methods of glucomannan from iles-iles kuning flour using ethanol to obtain high contain of glucomannan with better quality. Good quality of glucomannan has high viscosity and contains small amount of water, ash, protein, fat, and starch. Extraction of iles-iles kuning flour using multilevel concentration of ethanol (40, 60, and 80%) was able to produce higher glucomannan and better quality than ethanol 60% with three times of extraction. Extraction using multilevel ethanol was able to improve glucomannan content from 16,43% to 62,2%. Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectra of extracted glucomannan showed the functional groups composing the glucomannan compound (O-H, C=O, C-O, C-H) similar to the spectra of commercial glucomannan.*

Keywords: *Amorphophallus muelleri* Blume, iles-iles flour, glucomannan, multilevel concentration extraction, ethanol.

INTRODUCTION

The tuber of iles-iles kuning (*Amorphophallus muelleri* Blume) is a very potential source of glucomannan because it contains high glucomannan (Yanuriati *et al.*, 2017). Glucomannan is a polysaccharide consisting of units of D-glucose and D-mannose (Saputro *et al.*, 2014). Glucomannan has been used since ancient times as food and medicine in China and Japan, and even now its use is increasingly widespread in the pharmaceutical, cosmetic and some chemical fields. Koswara (2013) said that iles-iles

contain 5-60% of glucomannan, and iles-iles in Indonesia generally have glucomannan content of around 14-35%.

Iles-iles kuning is a potential source of glucomannan but the quality of glucomannan produced domestically still cannot match the quality of imported glucomannan. This can be caused by the quality of glucomannan produced in the country is still far from the standard that should be used in various fields. According to Mulyono (2010), increasing the quality of glucomannan flour can be done by multilevel extraction.

Table 1. Composition of Iles-Iles Kuning Flour Based on Literature

Component	Iles-Iles Kuning Flour before Treatment	Commercial Glucomannan Flour
Moisture (%)	8,71	8,25
Ash (%)	4,47	0,37
Starch (%)	3,90	0,27
Protein (%)	2,34	0,63
Fat (%)	3,25	0,79
Viscosity (c.Ps)	3313	11000
Glucomannan (%)	43,99	92,51

(Source : Widjanarko *et al.*, 2014)

Experiment of glucomannan extraction from iles-iles kuning flour has been widely carried out in Indonesia. Faridah & Widjanarko (2013) using multilevel concentration of ethanol for glucomannan extraction, i.e. first extraction with 40% ethanol, then the precipitated sample was extracted again with ethanol 60%, and finally extracted with 80% ethanol. The extraction with multilevel concentration of ethanol resulted 79.26% of glucomannan. Furthermore, Saputro *et al.* (2014) compared extraction using ethanol solvents with different concentrations, which was 40, 50, and 60%. The highest content of glucomannan was produced from ethanol

60%, which was 64.22%. According to Yanuriati *et al.* (2017), glucomannan content will be higher if the extraction is repeated. Fithri (2017) has also researched extraction of iles-iles kuning flour with water, then washed with 1-propanol and resulted 64.49% of glucomannan content. However, 1-propanol is not recommended because the price is more expensive than ethanol. In addition, ethanol is safe solvent if the processed product are applied for food and health.

In this study, glucomannan was extracted from iles-iles kuning flour using ethanol with two different methods. The first method is extraction using ethanol with multilevel

concentration that is extracted with ethanol concentration of 40% (stage I), then proceed with extraction using ethanol 60% (stage II), and finally extracted with ethanol 80% (stage III), respectively one-time repetition in each stage. Next, the second method is extraction using ethanol 60% repetitively for three times (fixed concentration).

MATERIAL AND METHODS

Equipment and Material

The primary materials used in this study were three years old *iles-iles kuning* tubers from the species *Amorphophallus muelleri* Blume. The tubers were obtained from the Bogor Agricultural University experimental garden, Bogor, Indonesia. Ethanol 96%, aquadest, sodium metabisulphite, H₂SO₄, NaOH, HCl, hexane, D-glucose standard, 3,5 Dinitrosalicylic acid, boric acid, formic acid-NaOH buffer, lugol reagent, potassium phosphate buffer, and other chemicals were analytical grade from Merck, Smart Lab, etc. The equipments used in this study were spectrophotometer UV-Visible Shimadzu, Fourier Transform Infra Red Perkin Elmer Spectrum Two, viscometer Brookfield DV-III, magnetic stirrer, centrifuge, oven, and glass ware.

Methods

Preparation of *iles-iles* flour

The tubers were washed first, then peeled and sliced into ± 2 mm. The chips were washed using water and soaked in 2000 ppm

of sodium metabisulphite solution for 20 minutes. The chips were dried in the oven for 16 hours at 65°C, then grinded using a disk mill. Flour was sieved by sieve sized 60 mesh and stored in a dry container (Aryanti & Abidin, 2015).

Extraction of Glucomannan

The first method is extraction of glucomannan with multilevel concentration of ethanol. *Iles-iles kuning* flour was put into ethanol 40% with ratio 1 gram flour /15 mL of solvent and stirred for 1 hour then filtered with cotton cloth, then the sample was extracted again with ethanol 60%, and 80% with the same treatment. The precipitate was dried in oven at 45°C for 12 hours. Sample was grinded and sieved in 60 mesh-sized. The second method is extraction of glucomannan using ethanol 60%, the ratio was 1 gram flour/15 mL solvent and extracted for 1 hour. The sample was filtered with cotton cloth. The extraction was conducted for three times repetitively. The precipitate was dried in oven at 45°C for 12 hours. Sample was grinded and sieved in 60 mesh-sized.

Physicochemical properties: colour and viscosity

The colour of glucomannan is directly observed visually. The viscosity determined using viscometer, sample was taken about 0.2 g and dissolved in 10 mL hot water. About 90 mL water added to the solution and the viscosity was measured.

Glucomannan content

The determination of glucomannan content was carried out using the colorimetric method with 3,5-Dinitrosalicylic acid reagents (Chua *et al.*, 2012). Glucomannan extract was made by dissolving 0.2 g sample in NaOH-formic acid buffer solution (0.1 mol/L, 100 mL) and stirred for 4 hours. This solution was centrifuged at 4000 rpm for 30 minutes. The supernatant was glucomannan extract.

Glucomannan hydrolysate was made by mixing 5 mL glucomannan extract with 2.5 mL H₂SO₄ 3M shaken with vortex and heated for 90 minutes in water bath, then the solution allowed to cool in room temperature and added 2.5 mL NaOH 6 M. The solution was added with deionized water up to 25 mL, and the solution formed was glucomannan hydrolysate. Glucomannan extract and hydrolysate were measured by colorimetric method, while deionized water was used as a blank.

The standard of D-glucose (1 mg/mL) was diluted to a solution of 0.10, 0.2, 0.30, 0.40, and 0.50 mg/mL with deionized water. About 2 mL of standard solution was added with 3.5 DNS 1% (1.5 mL), then heated for 5 minutes in boiling water, and added deionized water to 25 mL after it was cooled. The treatment of glucomannan extract and glucomannan hydrolysate was the same as the D-glucose standard. These solutions are readily absorbed in wavelength of 550 nm. Glucomannan content was calculated by :

$$\% \text{ Glucomannan} = \frac{5000 \times f(5T - T_0)}{m} \times \frac{100}{100 - w}$$

where f = correction factor, T = glucose content of glucomannan hydrolysate (mg), T_0 = glucose content of glucomannan extract (mg), m = mass of glucomannan (200 mg) and w = water content of glucomannan

Chemical composition

Moisture content was determined by weight difference after drying of samples, following the official method of AOAC (2005). Ash was determined gravimetrically (AOAC, 2005). Protein content was calculated from the nitrogen content (N%: 6.25) analyzed by Kjeldahl method (AOAC, 2005). Fat content was determined using a Soxhlet apparatus according to SNI 06-6989.10-2004. Crude fiber was determined using acid-base extraction according to SNI 01-2891-1992. The starch was analyzed qualitatively by staining glucomannan granules using I₂-KI.

Characterization using Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Specific functional groups of glucomannan was determined using FTIR-UATR. Spectrum sample was read in the range 4000-400 cm⁻¹.

RESULT AND DISCUSSION

Preparation of Iles-Iles Kuning Flour

Iles-iles kuning tubers soaked using sodium metabisulfite 2000 ppm to prevent browning process. Browning is caused by the presence of carotene content, the enzyme polyphenol oxidase (PPO) and polyphenolic compounds including tannins (Zhao *et al.*,

2010). Starch, calcium oxalate, and temperature also affect the brightness of flour (Sumarwoto, 2007). To prevent browning, in this study iles-iles kuning chips soaked first using sodium metabisulfite.



Figure 1. Iles-Iles Kuning Chips after Soaked in Sodium Metabisulfite.

Chips that have been soaked with sodium metabisulfite did not brown (Figure 1). Sodium metabisulfite is a reducing compound, sulfite ions in this compound work to inhibit non-enzymatic browning because the carbonyl group will react with sulfite (Lubis *et al.*, 2004). According to Wedzicha *et al.* (1984), sulphur (IV) oxospecies could inhibit browning or Maillard reactions during storage on

vegetables. In Dwiyono's research (2014), soaking iles-iles kuning tubers in sodium metabisulfite solution increase the brightness without reducing glucomannan content.

Converting iles-iles kuning tubers into flour is to reduce high water content. According to Koswara (2013), the water content of iles-iles tubers is relatively high, between 70-80%. This situation causes during storage of glucomannan will be damaged by enzyme activity. In addition, the minimum water content limit at which microorganisms can still grow is around 14-15% (Fardiaz, 1989).

Colour

The color of glucomannan extract showed in Figure 2. It can be seen that the yellow color of the samples produced after extraction was fainter than iles-iles kuning flour. Meanwhile, the glucomannan extract from method I was faded more than method II. Iles-iles kuning tubers have carotene content of around 40 mg/kg, and the compound caused iles-iles kuning tubers have yellow color (Wootton *et al.*, 1993).



Figure 2. Difference Colour of Glucomannan Extract; (1) Extraction Using Multilevel Concentration of Ethanol; (2) Extraction Using Fixed Concentration of Ethanol; (3) Iles-iles Kuning Flour

Carotene is a carotenoids, which are soluble in fat or organic solvents but insoluble in water. Therefore, the higher concentration of ethanol used, the more soluble the carotene. Ethanol concentration in method I which was higher than ethanol concentration in method II causes the carotene contained in flour to dissolve more so that the color of glucomannan extracted by method I becomes brighter.

Composition of glucomannan

Extraction of iles-iles kuning flour was carried out using ethanol with two different methods, the first method was extraction using multilevel concentration of ethanol (40, 60, 80%) and the second method was using fixed concentration of ethanol 60% for three times repetitively. The comparison of physicochemical composition of glucomannan showed in **Table 2**.

Table 2. Composition of Glucomannan Extract

Parameter	Iles-Iles Kuning Flour before treatment	Sample of Extraction Method I	Sampel of Extraction Method II
Glucomannan (%)	16,43	62,2	43,02
Viscosity (cP.s)	-	4024,14	549,88
Moisture (%)	8,32	10,30	10,63
Ash (%)	3,37	0,52	1,39
Protein (%)	7,13	4,86	5,96
Fat (%)	0,3	<0,0001	<0,0001
Crude Fiber (%)	3,54	3,97	3,69
Starch*	+++	+	++

+ = blue colour

Iles-iles kuning flour extraction using multilevel concentration of ethanol resulted higher glucomannan content than extraction using ethanol with fixed concentration. This is caused by more impurities dissolved in extraction method I than method II. These impurities have different solubility in ethanol. Polarity of solution is determined from its dipole moment. Dipole moment of water is 1.84 Debye, greater than ethanol which is about 1.69 Debye. The polarity of ethanol 40% is higher than ethanol 60% and 80%, because 40% ethanol consists of 40% of ethanol and 60% of water. Ethanol 40% would dissolve more polar compounds, such as protein and

sugar (Xu *et al.*, 2014). Ethanol 60% dissolves compounds that are insoluble in ethanol 40%, like starch (Nurlela *et al.*, 2019). Ethanol 80% has a lower polarity so that it would dissolve compounds with lower polarity as well as fat, calcium oxalate, and ash (Kurniawati & Widjanarko, 2010). This method can maximize the extraction of glucomannan and glucomannan with high purity can be produced. According to Widjanarko and Megawati (2015), the low value of glucomannan yields can be caused by imperfect coagulation or precipitation processes. The process of coagulation are affected by three factors, heating, stirring, and

the addition of electrolytes. According to Nindita *et al.* (2012), the extraction time that is not optimal can cause the flour not to be extracted properly.

In this study, viscosity of method I and II were 4024.14 cP and 549.88 cP, respectively. According to Faridah (2016), glucomannan has a very high molecular weight (> 300 kDA) which can produce a very thick liquid. The viscosity of the extracted glucomannan was closely related to the glucomannan content contained in the flour. Higher glucomannan content would increase the viscosity of the flour. Glucomannan is able to absorb water and expand until it reaches 138-200% of the initial weight of flour and occurs quickly. Its ability to absorb water affected the viscosity (Kurniawati & Widjanarko, 2010). The value of viscosity from this study is still low compared to the value of viscosity from the study of Widjanarko *et al.* (2011), which is about 9833 cP.s. It can be caused by the change in amorphous form of glucomannan during extraction process using ethanol. The amorphous form changes from easily dissolved in water to crystalline form that is difficult to dissolve in water, so the viscosity value decreases (Kato & Matzuda, 1969). The low viscosity value can also be caused by the large particle size, making it difficult to smooth it with a blender or pestle because of its very hard texture (Mulyono, 2010).

Moisture content is one of the most important characteristics in food because water can affect the appearance, texture, and taste of food ingredients. High moisture

content can damage the freshness of food because it is easier for bacteria, mold and yeast to grow (Yusuf *et al.*, 2016). The minimum moisture level limit where microorganisms can still grow is around 14-15% (Fardiaz, 1989). From the test results obtained all glucomannan extracts have water content below 14%, which ranges from 8-11%.

Compounds that attach to glucomannan such as ash, fat, protein, and starch are considered impurities because they can affect the special characteristic of glucomannan. Starch that is attached to glucomannan decrease the strength of the gel formed of glucomannan. The presence of starch in glucomannan also results in decreasing the viscosity of glucomannan solution (Fadilah, 2017). **Table 2** showed the decrease in impurity content after extraction using ethanol. The impurities content in glucomannan extract using multilevel concentration of ethanol (method I) was lower than using ethanol with fixed concentration (method II). The impurities present in the extracted glucomannan flour have different polarity, so that multilevel concentration of ethanol would be more effective in separating them. The presence of dark blue color after staining indicated high starch content of glucomannan. Lugol's solution (KI-I₂) would not detect simple sugars such as glucose or fructose (Libretext, 2019). The result showed yellowish blue indicating that the glucomannan only contained little starch.

Characterization of Glucomannan

The extract glucomannan characterized by FTIR to determine the functional groups of

glucomannan. Figure 3 showed the spectrum of glucomannan samples.

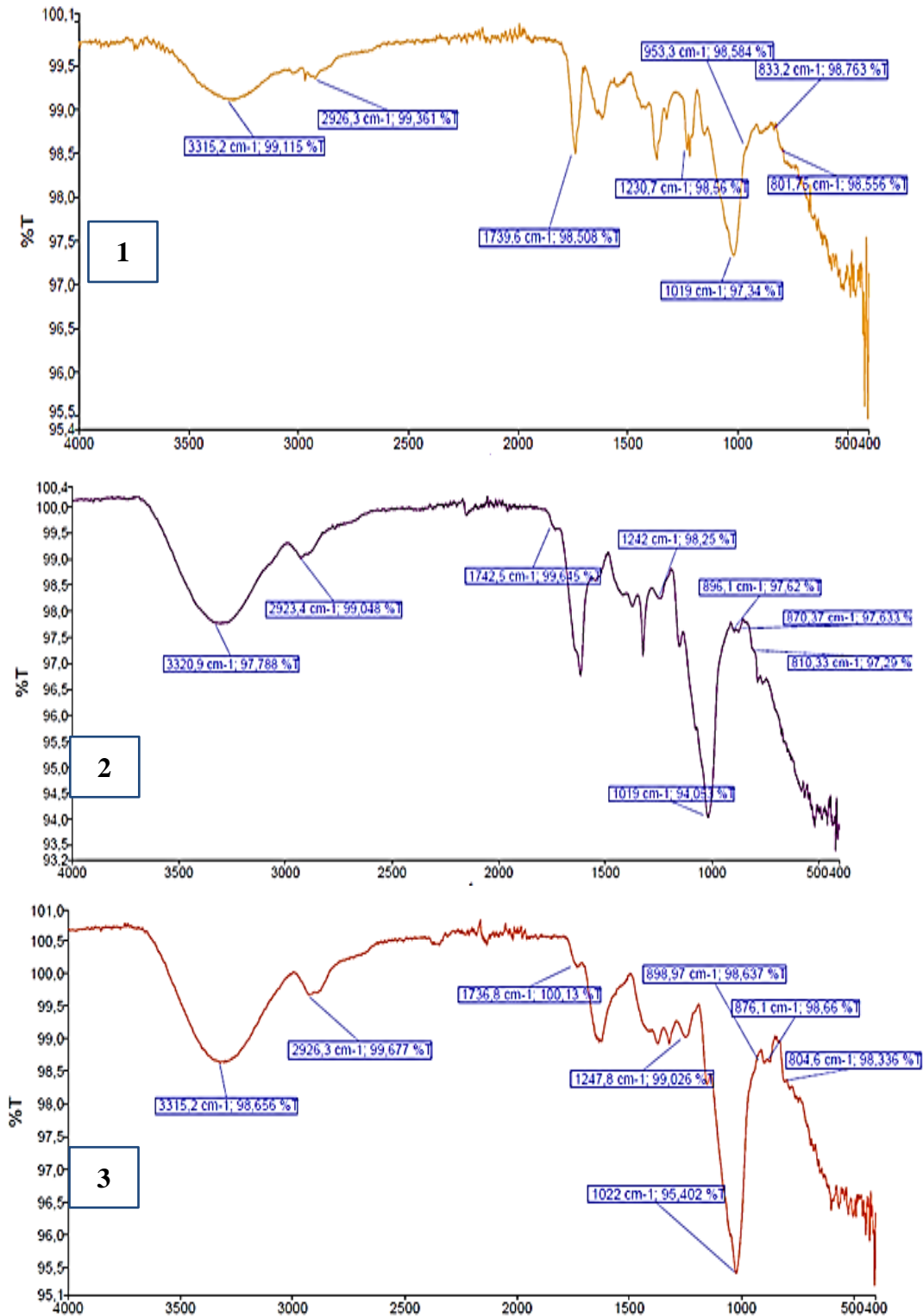


Figure 3. FTIR Spectra of Extract Glucomannan; (1) Method I; (2) Method II; (3) Commercial Glucomannan

Glucomannan extracted from method I and method II showed O-H at peak of 3315 cm^{-1} and 3320 cm^{-1} respectively. The peak at 3000-3700 cm^{-1} showed the O-H group on the glucomannan structure. This was consistent with the statement of Zhang *et al.* (2001) stating that the glucomannan spectrum is dominated by spectral bands related to the stretching vibrations of O-H and water groups in the range of 3396 cm^{-1} . The peak at wave number 2926 cm^{-1} and 2923 cm^{-1} were showed the C-H group. The carbonyl group on acetyl was clearly shown in wave number about 1739 cm^{-1} and 1736 cm^{-1} in the glucomannan flour extracted by method I and method II. Sastrohamidjojo (1992) stated that the absorption of carbonyl group bonds (C=O) was at wavenumber 1850-1630 cm^{-1} . The C-O group from ether can be seen at wavenumber 1230 cm^{-1} and 1247 cm^{-1} , where the group will give results at wave number 1260-1200 cm^{-1} . The absorption band at wavenumber 1019-1016 cm^{-1} indicated the presence of COC functional groups and this was supported by the research of Setiawati *et al.* (2017) that the COC function groups were present in wavenumbers of 1020 cm^{-1} , as well as the opinion of Sastrohamidjojo (1992) which stated that COC bond uptake give absorption in the range of wave numbers 1300-1000 cm^{-1} .

The glucomannan spectrum from the extraction method I and method II were almost similar to the commercial glucomannan spectrum, although there was a slight shift. This could be caused by a number of

impurities present in the extracted glucomannan in this study. Functional group in protein, starch, fat, etc. could disturbed glucomannan spectrum readings. The peaks intensity of FTIR spectra of method II was more similar to commercial glucomannan. However, the commercial glucomannan that we used does not provide information on its glucomannan levels. Thus, it could not be assumed that glucomannan extracted by method II was purer than method I. The result of the proximate test (Table 2) showed the impurities (ash, protein, starch) of glucomannan extracted by method I less than method II, as well as glucomannan content and viscosity of glucomannan extracted by method I was higher than method II that means method I can produce glucomannan with higher levels with better quality.

CONCLUSIONS

From this study, the highest glucomannan content (62.20%) was obtained from *iles-iles* kuning flour by extraction with multilevel concentration of ethanol 40, 60, 80% (method I). While the extraction method with fixed concentration of ethanol 60% (method II), resulting in 43.02% of glucomannan content. Visual observation of flour color, viscosity, and the proximate test showed that method I gave better results than method II. Determination of functional groups using FTIR from extracted glucomannan flour produce similar absorptions bands to commercial glucomannan.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank Prof. Dr. Edi Santosa (Bogor Agricultural University, Indonesia) for providing of the Iles-Iles kuning tubers used in this study.

REFERENCES

- AOAC. 2005. *Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists*. Benjamin Franklin Station, Washington.
- Aryanti, N. and Abidin, K.Y., 2015. Ekstraksi Glukomannan dari Porang Lokal (*Amorphophallus oncophyllus* dan *Amorphophallus muelleri* Blume). *METANA*, 11(1).
- Chua, M., Chan, K., Hocking, T.J., Williams, P.A., Perry, C.J. and Baldwin, T.C., 2012. Methodologies for the Extraction and Analysis of Konjac Glucomannan from Corms of *Amorphophallus konjac* K. Koch. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), pp.2202– 2210.
- Dwiyono, K., 2014. *Perbaikan Proses Pengolahan Umbi Iles-Iles (Amorphophallus Muelleri Blume) untuk Agroindustri Glukomanan*. Tesis Program Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Fadilah. 2017. *Studi Kinetika Ekstraksi dan Purifikasi Glukomanan dari Umbi Porang (Amorphophallus muelleri Blume) Secara Enzimatis*. Disertasi, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Fardiaz, S., 1989. *Mikrobiologi Pangan I*. Pusat Antar Universitas Pangan Gizi, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Faridah, A., 2016. Comparison of Porang Flour (*Amorphophallus muelleri*) Purification Method: Conventional Maceration (Gradient Ethanol Leaching) and Ultrasonic Maceration Method using Response Surface Methodology. *International Journal on Advanced Science and Engineering Information Technology*, 16(2), pp.265-272.
- Faridah, A. and Widjanarko, S.B., 2013. Optimization of Multilevel Ethanol Leaching Process of Porang Flour (*Amorphophallus muelleri*) Using Response Surface Methodology. *International Journal on Advanced Science and Engineering Information Technology*, 3(2).
- Fithri, F.N., 2017. *Ekstraksi Glukomanan dari Iles-Iles (Amorphophallus muelleri) Berdasarkan Perbedaan Nilai Parameter Kelarutan dari Pelarut*. Skripsi Fakultas MIPA, Universitas Nusa Bangsa, Bogor.
- Kato, K. and Matzuda, K., 1969. Studies on Chemical Structure of Konjac Mannan Part. I. Isolation and Characterization of Oligosaccharides from the Partial Acid Hydrolyzate of The Mannan. *Journal of Biological Chemistry*, 33(10), pp.1446-1453.
- Koswara, S., 2013. *Teknologi Pengolahan Umbi-umbian, Bagian 2: Pengolahan Umbi Porang*. SEAFast Center, Bogor Agricultural University, Bogor.
- Kurniawati, A. and Widjanarko, S.B., 2010. *Pengaruh Tingkat Pencucian Dan Lama Kontak Dengan Etanol Terhadap Sifat Fisik Dan Kimia Tepung Porang (Amorphophallus Oncophyllus)*. Tesis Program Pasca Sarjana, Universitas Brawijaya, Malang.
- LibreText. 2019. *Starch and Iodine*. [<https://chem.libretexts.org>]. Diakses [23 Desember 2019]
- Lubis, E.H., Djubaedah, E., Alamsyah, R., Noerdin. M., 2004. Mempelajari Pengolahan Glukomanan Asal Iles-Iles dan Penggunaannya dalam Produk Makanan. *Agro-Based Industry*, 21(2), pp.31-41.
- Mulyono, E., 2010. *Peningkatan Mutu Tepung Iles-Iles (Amorphophallus oncophyllus) sebagai Bahan Pengelastis Mie dan Pengental melalui Teknologi Pencucian Bertingkat dan Enzimatis Kapasitas Produksi 250 Kg umbi/hari*. Laporan Akhir Penelitian Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian, Bogor.

- Nindita, I.P., Amalia, N. and Hargono. 2012. Ekstraksi Glukomanan dari Tanaman Iles-iles (*Amorphophallus oncophyllus*) dengan Pelarut Air dan Penjernih Karbon Aktif. *Jurnal Teknik Kimia dan Industri*, 1(1), pp.59-63.
- Nurlela, Ariesta, N., Santosa, E. and Muhandri, T., 2019. Effect of Harvest Timing and Length of Storage Time on Glucomannan Content in Porang Tubers. *IOP Conference Series, Earth and Environmental Science*, 299 012012.
- Saputro, E.A., Lefiyanti, O. and Mastuti. E., 2014. Pemurnian Tepung Glukomanan dari Umbi Porang (*Amorphophallus muelleri* Blume) menggunakan Proses Ekstraksi/Leaching dengan Larutan Etanol. *Simposium Nasional RAPI XIII*.
- Sastrohamidjojo, H., 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty Yogyakarta, Yogyakarta.
- Setiawati, E., Syaiful, B. and Abdullah, R.R., 2017. Ekstraksi Glukomanan dari Umbi Porang (*Amorphophallus paenifolius* (Dennst.) Nicolson). *Kovalen*, 3(3), pp. 234-241.
- Sumarwoto. 2007. Review: Kandungan Mannan pada Tanaman Iles-iles (*Amorphophallus muelleri* Blume). *Biodiversitas Journal of Biological Diversity*, 4(1), pp.28-32.
- Wedzicha, B.L., Lamikanra, O., Herrera, J.C. and Panahi, S., 1984. Recent Developments in the Understanding of the Chemistry of Sulphur (IV) Oxospecies in Dehydrated Vegetables. *Food Chemistry*, 15, pp.141-155.
- Widjanarko, S.B., Sutrisno, A. and Faridah, A., 2011. Efek Hidrogen Peroksida terhadap Sifat Fisiko-Kimia Tepung Porang (*Amorphophallus oncophyllus*) dengan Metode Maserasi dan Ultrasonik, *Jurnal Teknologi Pertanian*. 12(3).
- Widjanarko, S.B. and Megawati, J., 2015. Analisis Metode Kolorimetri dan Gravimetri Pengukuran Kadar Glukomanan pada Konjak (*Amorphophallus Konjac*). *Jurnal Pangan dan Agroindustri*, 3(4), pp.1584-1588
- Wootton, A.J., Lukerbrown, M., Westcott, R.J. and Cheetham, P.S.J., 1993. The Extraction of A Glucomannan Polysaccharide From Konjac Corms Elephant Yam, *Amorphophallus rivierii*. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 61(4), pp.429-433.
- Xu, W., Wang, S., Ye, T., Jin, W., Liu, J., Lei, J., Li, B. and Wang, C., 2014. A Simple And Feasible Approach To Purify Konjac Glucomannan From Konjac Flour—Temperature Effect. *Food Chemistry*, 158, pp.171-176.
- Yanuriati, A., Marseno, D.W., Rochmadi and Harmayani. E., 2017. Characteristics of Glucomannan isolated from Fresh Tuber of Porang (*Amorphophallus muelleri* Blume). *Carbohydrate Polymers*, 156, pp.56-63.
- Yusuf, M., Arfini, F. and Attahmid, N.F.U., 2016. Formulasi Baruasa Kaya Glukomanan Berbasis Umbi Uwi (*Dioscorea Alata* L.). *Jurnal Galung Tropika*, 5(2), pp.97-108.
- Zhang, H., Yoshimura, M., Nishinari, K., William, M.A.K., Foster, T.J. and Norton, I.T., 2001. Gelation Behaviour of Konjac Glucomannan with Different Molecular Weight. *Biopolymers*. 59, pp.38-50.
- Zhao, J., Zhang, D., Srzednicki, G., Kanlayanarat, S. and Borompichaichartkul. C., 2010. Development of A Low-Cost Two-Stage Technique For Production of Low-Sulphur Purified Konjac Flour. *International Food Research Journal*. 17, pp.1113-1124.

EVALUASI KADAR ASAM LEMAK BEBAS PADA *PALM OIL MILL EFFLUENT* (POME) SEBAGAI BAHAN BAKU PEMBUATAN BIODISEL

Evaluation of Free Fatty Acids in Palm Mill Effluent (POME) As Raw Material for Biodiesel

Dwi Sarwanto¹⁾, Ika Kusuma Nugraheni^{2)*}, Nuryati¹⁾, Anggun Angkasa BP²⁾, Triyono³⁾, Wega Trisunaryanti³⁾

^{1),3)}Jurusan Teknologi Industri Pertanian Politeknik Negeri Tanah Laut

²⁾Jurusan Mesin Otomotif Politeknik Negeri Tanah Laut

³⁾Departemen Kimia Universitas Gadjah Mada

Jl. Ahmad Yani km.6, Desa Panggung, Kecamatan Pelaihari, Kabupaten Tanah Laut, Kalimantan Selatan

*email: ika.kusuma.n@politala.ac.id

ABSTRAK

Palm Oil Mill Effluent (POME) merupakan limbah cair pabrik kelapa sawit yang masih memiliki kandungan lemak. POME dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Namun besarnya kandungan Asam Lemak Bebas (ALB), menjadikan POME harus dipreparasi sebelum dilakukan proses esterifikasi. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui perubahan nilai ALB dalam preparasi POME dan mengetahui perubahan ALB dengan adanya penambahan adsorben zeolite teraktivasi. Preparasi dilakukan dengan pemanasan POME pada suhu 60°C kemudian *didegumming* menggunakan asam fosfat 3% selama 30 menit, dan dilanjutkan dengan *bleaching* menggunakan arang aktif dengan perbandingan 8:3 dari berat POME (dipanaskan pada suhu 100°C selama 1 jam). Adsorpsi dilakukan pada saat esterifikasi menggunakan zeolit aktif sebanyak 3% dari berat POME yang dipanaskan pada suhu 60°C selama 4 jam. Uji yang dilakukan pada penelitian ini adalah pengecekan kadar ALB menggunakan metode titrasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa presentasi penurunan ALB yang terbaik terdapat pada perlakuan yang dilakukan proses *degumming*, *bleaching* dan esterifikasi dengan zeolit. Efektivitas penurunan ALB dengan metode ini mencapai 45,20%.

Kata Kunci: POME, KOH, ALB, Esterifikasi.

ABSTRACT

Palm Oil Mill Effluent (POME) is a liquid waste from the Palm Oil Industry that still has lipid contents. POME can be used as raw materials for biodiesel production. But the high number of FFA content makes POME need to prepare for reducing FFA before esterification. The aim of this study is to evaluate the FFA in POME preparation and FFA in adsorption using active zeolite. Preparation was done by heating POME in 60 oC and degumming with 3% of phosphate acids in 30 minutes and then bleaching using active charcoal in ratio 8:3 from POME weight (it was heating on 100 oC in 1 hour). Adsorption while esterification using 3% of active zeolite that heated on 600C in 4 hours. The FFA content was analyzed using titration. The result showed that the good in reduction FFA number was the treatment using degumming, bleaching and esterification using active zeolite. The effectiveness in reducing FFA is 45.20%.

Keywords: POME, KOH, ALB, Esterification

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang berasal dari sumber lipid

terbarukan, seperti minyak sayur atau lemak hewani melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan alkohol seperti

metanol dan merupakan bahan bakar cair yang mempunyai sifat menyerupai diesel yang berasal dari minyak fosil dengan hasil pembakaran yang lebih bersih dibandingkan diesel (Gog dkk., 2012). Biodiesel (*methyl ester*) terbentuk melalui reaksi antara senyawa ester (CPO) dengan senyawa alkohol (metanol) sehingga terbentuk senyawa ester baru (*methyl ester*). Biodiesel dihasilkan dari proses transesterifikasi antara trigliserida dengan alkohol rantai pendek.

Bahan baku biodiesel yang sedang dikembangkan adalah limbah POME (*Palm Oil Mill Effluent*), yang merupakan limbah cair kelapa sawit. Pengolahan minyak kelapa sawit di dalam pabrik menghasilkan 20-22% *Crude Palm Oil* (CPO). Selain itu, 0,5%-2,0% minyak hilang bersama limbah (*oil losses*), 0,5-1% dari berat Tandan Buah Segar (TBS) yang diolah merupakan minyak yang terikut dalam limbah cair. POME saat ini masih menjadi masalah dan belum dimanfaatkan secara optimal. Jumlah fraksi minyak yang ada pada POME relatif kecil, tetapi potensi minyak limbah yang terakumulasi pada kolam limbah pertama dapat mencapai 1,5-2 ton per hari untuk pabrik yang mengolah 400 ton TBS per hari (Budiyanto dkk., 2012).

POME masih memiliki kandungan asam lemak bebas (ALB) yang tinggi. Nilai ALB akan mempengaruhi hasil metil ester yang terbentuk pada pembuatan biodiesel. Pada pembuatan metil ester dengan cara transesterifikasi, apabila bahan baku mempunyai ALB tinggi maka akan dapat menyebabkan *blocking* yaitu metanol yang

seharusnya bereaksi dengan trigliserida terhalang oleh pembentukan sabun (Sari & Kembaren, 2019). Sehingga pembuatan biodiesel dari bahan baku berkadar ALB tinggi membutuhkan proses pendahuluan sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi.

Mardina (2012) telah melakukan penelitian mengenai penurunan bilangan asam pada minyak jelantah menggunakan adsorben arang aktif tempurung kelapa. Bilangan asam minyak jelantah dapat diturunkan kadarnya dengan menggunakan adsorben tersebut. Karena kemampuannya dalam adsorpsi dan dapat mencerahkan warna, maka penggunaan arang aktif ini juga menjadi tahapan *bleaching*/pencerahan warna. Selain dengan *bleaching*, proses preparasi POME dilakukan dengan penghilangan gum dengan cara *degumming* menggunakan asam fosfat. Pada reaksi *degumming* menggunakan adalah asam fosfat (H_3SO_4) (Lee dkk., 2009).

Upaya memperbaiki ALB biodiesel dari POME bisa dilakukan dengan melakukan proses *degumming*, *bleaching* dan esterifikasi menggunakan zeolit (Budiyanto dkk, 2012). Zeolite merupakan katalis heterogen yang juga memiliki kelebihan dalam kemampuan adsorpsi. Selain itu, dengan bentuknya yang padat, katalis ini dapat digunakan berulang, sehingga dapat lebih efisien dan ekonomis. Penelitian terdahul menunjukkan bahwa transesterifikasi POME menggunakan katalis zeolit lokal dapat menghasilkan metil ester (Nugraheni dkk., 2018). Pada penelitian ini

akan diketahui efektivitas perlakuan *degumming*, *bleaching* dan penggunaan zeolit dalam menurunkan nilai ALB POME.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *Hotplate*, labu leher tiga, termometer, gelas beaker, kondensor, *stirrer*, erlenmeyer, corong, *furnace*, neraca analitik dan oven. Bahan yang digunakan yaitu zeolit, KOH, POME, akuades, NaOH, arang aktif, kertas saring, indikator PP, alkohol, metanol dan asam fosfat.

Prosedur Kerja

Preparasi POME

Preparasi bahan dilakukan di laboratorium Bioenergi Politala. POME yang digunakan berasal dari PT. GMK PKS Satui. POME yang digunakan sebanyak 1 liter, kemudian dipanaskan pada rentang 100°C-150°C. POME *dedegumming* dengan penambahan asam fosfat sebanyak 3% dari berat bahan baku, dipanaskan dan diaduk selama 30 menit, endapan yang diperoleh kemudian dipisahkan menggunakan kertas saring, sehingga akan didapatkan presentasi minyak pada sampel POME. Setelah *degumming* dengan asam fosfat, kemudian dilakukan proses *bleaching*. *Bleaching* dilakukan dengan pemanasan POME pada 70°C dan ditambahkan serbuk arang aktif dengan perbandingan 8:3 dari berat POME, pemanasan ditingkatkan menjadi 100°C sambil terus dilakukan

pengadukan dengan *magnetic stirrer* selama 60 menit (Aisyah dkk., 2010). Setelah proses *bleaching* ini selanjutnya ditentukan kadar asam lemak bebasnya (ALB).

Esterifikasi POME dengan adsorben zeolit

Sebelum dilakukan esterifikasi, zeolit diaktifasi dengan menggunakan KOH dengan perbandingan 1 : 4 (200 gram KOH : 800 gram aquades). Esterifikasi dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor *refluks*, indikator suhu dan *water bath heater*. Campuran zeolit dan POME dipanaskan pada suhu 60°C dengan kecepatan pengadukan 500 rpm. Metanol ditambahkan ke dalam POME dengan rasio 1:7, zeolit yang digunakan sebanyak 3% dari jumlah berat POME. Esterifikasi dilakukan selama 4 jam kemudian didinginkan dan disaring untuk memisahkan POME dari zeolit (Kusuma dkk., 2013).

Penentuan angka ALB

Kadar ALB ditentukan dengan cara titrasi. sampel ditimbang 3-5 gram kemudian ditambahkan 30 ml n-heksana, 20 ml alkohol dan 3 tetes indikator PP. Setelah semua larutan tercampur dilakukan titrasi menggunakan NaOH 0,1 N, sampai berubah warna dan dicatat volume NaOH yang digunakan. Perhitungan kadar ALB ditentukan berdasarkan persamaan 1.

$$\%ALB = \frac{256 \times V \text{ Titrasi} \times N \text{ NaOH}}{\text{Berat Sampel} \times 1000} \times 100\% \quad \dots(1)$$

Perhitungan kadar ALB ini menjadi acuan bagaimana pengaruh pemanfaatan *degumming*, *bleaching* dan esterifikasi

dengan zeolit maupun tanpa zeolit untuk penurunan ALB, pada setiap perlakuan.

Tabel 1. Jenis Perlakuan Esterifikasi

Perlakuan	Jenis Perlakuan				
	POME	<i>Degumming</i>	<i>Bleaching</i>	Esterifikasi Dengan Zeolite	Esterifikasi Tanpa Zeolite
1	√	√	√	√	-
2	√	√	√	-	√
3	√	√	-	√	-
4	√	√	-	-	√

Keterangan : (√) Dilakukan
(-) Tidak Dilakukan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan Minyak pada POME

POME sebagai bahan baku pada penelitian ini adalah hasil samping dari pengolahan industri *Crude Palm Oil* (CPO). Sampel POME yang digunakan berasal dari pabrik kelapa sawit milik PT. Gawi Makmur PKS Satui, pengambilan POME diambil pada penampungan kolam pertama dari pembuangan limbah dari industri kelapa sawit, karena pada kolam pertama ini POME masih mengandung minyak yang cukup tinggi. Namun sebelum dilakukan proses pengolahan lebih lanjut, dilakukan analisis kandungan minyak yang dimiliki oleh POME terlebih dahulu. Berdasarkan hasil analisa, kandungan minyak yang ada dalam POME sebesar 31,79%. Nilai ini cukup besar sehingga masih memiliki potensi untuk dapat diolah kembali menjadi Biodiesel.

Tabel 2. Kandungan Minyak Pada Sampel POME

POME Awal (gram)	Besar Kandungan Minyak	(%) Minyak yang Didapatkan Pada POME
986,23	313,50	31,79

Kadar ALB Preparasi POME

POME yang telah diketahui kadar minyaknya, kemudian dianalisis kandungan ALB-nya. Berdasarkan hasil analisa kadar ALB menunjukkan bahwa POME masih memiliki kandungan asam lemak bebas yang cukup tinggi. Sehingga diperlukan preparasi terlebih dahulu. Preparasi yang dilakukan dengan *degumming* menggunakan asam fosfat dan *bleaching* menggunakan arang aktif.

Degumming adalah proses penyingkiran senyawa gum (*phospholipid*). Pada penelitian ini, proses *degumming* dilakukan dengan menggunakan asam fosfat, dimana Asam fosfat dapat berfungsi sebagai reagen dalam mengendapkan zat-zat seperti protein dan gum. Penghilangan gum bertujuan untuk menghilangkan kotoran yang dapat mempengaruhi stabilitas produk minyak. Proses ini dilakukan dengan cara penambahan asam fosfat ke dalam POME, kemudian diaduk secara konstan sehingga akan membentuk senyawa fosfolipid yang lebih mudah terpisah dari minyak.

Asam fosfat merupakan asam lemah yang mempunyai satu ikatan rangkap fosfor-

oksigen yang dapat digunakan untuk delokalisasi muatan pada ion, sehingga lebih mudah mengikat senyawa fosfolipid yang terkandung dalam minyak dan dapat terpisahkan dengan cara penyaringan. Fosfolipid dapat mengganggu stabilitas produk akhir biodisel. *Degumming* ini juga dapat berfungsi untuk menurunkan kadar ALB namun tidak terlalu signifikan yaitu

sebesar 1,24% dari rata-rata setiap perlakuan. Meskipun asam fosfat mampu menurunkan ALB, penggunaan asam fosfat yang terlalu banyak dapat merusak minyak, karena sisa asam fosfat yang tidak bereaksi mengakibatkan kenaikan nilai FFA pada minyak, sehingga penggunaan asam fosfat untuk proses *degumming* ini harus diperhatikan (Ristianingsih dkk., 2011).

Tabel 3. Kadar ALB *Preparasi* POME

Perlakuan	Kadar ALB (%)		
	POME Awal	<i>Degumming</i>	<i>Bleaching</i>
1	20,11	19,20	17,28
2	19,94	18,00	16,82
3	18,45	17,51	-
4	18,45	17,28	-

Keterangan :

(-) Tidak Ada Dilakukan

Fungsi asam fosfat dalam menurunkan ALB akan menjadi meningkat ketika proses preparasi dilanjutkan dengan *bleaching* menggunakan *adsorben* arang aktif. Karbon/arang merupakan suatu katalis yang baik yang dapat digunakan pada reaksi organik karena sifatnya yang *inert*, kekuatan mekaniknya yang tinggi dan memiliki stabilitas termal yang baik (Hidayat dkk., 2013). Karbon/arang yang telah mengalami aktivasi memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik. *Bleaching* menggunakan arang aktif dapat menurunkan ALB karena adanya adsorpsi asam lemak pada sisi aktif yang ada pada arang. Arang yang telah berikatan dengan asam lemak kemudian mengendap dan tersaring sehingga POME yang dihasilkan memiliki kadar asam lemak yang lebih rendah.

Pada penelitian ini, preparasi *bleaching* POME menggunakan arang efektif menurunkan kadar ALB sebesar 1,55%. Meski demikian, nilai ini berbeda dengan penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa *bleaching* minyak jelantah menggunakan karbon aktif mampu menurunkan kadar ALB hingga 54,3% (Aisyah, 2010). Perbedaan kemampuan penurunan ALB ini dikarenakan perbedaan bahan yang digunakan. POME memiliki kandungan pengotor yang lebih tinggi dan kompleks sehingga menghambat kemampuan adsorpsi arang aktif terhadap asam lemak bebas.

Pengaruh Penambahan Zeolit Penurunan ALB POME

Proses esterifikasi digunakan untuk menurunkan kadar ALB POME. Esterifikasi yang dilakukan menggunakan zeolite teraktivasi. Zeolit termasuk di antara berbagai jenis padatan anorganik yang digunakan sebagai katalis untuk produksi biodiesel. Zeolit dapat disintesis dengan variasi sifat

asam dan tekstur, sehingga katalis zeolit digunakan dalam produksi biodiesel. Noiroj dkk (2009) menjelaskan hasil biodiesel menggunakan katalis zeolit KOH/Na-Y mencapai konversi 91% untuk menjadi *metil ester* dalam 8 jam pada suhu 66°C. Adapun kemampuan zeolite dalam menurunkan ALB POME ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Kadar ALB Dengan Zeolit dan Tanpa Zeolit

Perlakuan	Kadar ALB (%)						Total (%) Penurunan
	Sebelum Esterifikasi	E1	E2	E3	E4	E5	
1	17,28	15,63	13,61	12,45	11,08	9,47	45,20
2	16,82	15,97	14,43	13,23	11,83	10,94	34,96
3	17,51	15,02	13,89	12,41	11,43	9,22	49,29
4	17,28	15,24	14,14	13,84	12,67	11,58	32,99

Keterangan :

Perlakuan 1 : POME dilakukan proses degumming, bleaching dan esterifikasi dengan zeolit.

Perlakuan 2 : POME dilakukan proses degumming, bleaching dan esterifikasi tanpa zeolit.

Perlakuan 3 : POME dilakukan proses degumming dan esterifikasi dengan zeolit.

Perlakuan 4 : POME dilakukan proses degumming dan esterifikasi tanpa zeolit.

E1 : Esterifikasi Pertama

E2 : Esterifikasi Kedua

E3 : Esterifikasi Ketiga

E4 : Esterifikasi Keempat

Proses esterifikasi POME pada penelitian ini menggunakan 4 perlakuan yang berbeda dimana pada dua perlakuan dilakukan proses *degumming*, bleaching dan esterifikasi dengan zeolit maupun tanpa zeolit. Kemudian pada dua perlakuan yang selanjutnya dilakukan proses *degumming* tanpa dilakukan proses bleaching dengan arang aktif, tapi tetap dilakukan proses esterifikasi dengan menggunakan zeolit yang telah diaktifasi dengan katalis KOH maupun tanpa menggunakan zeolit. Masing-masing perlakuan mengalami penurunan kadar ALB pada setiap esterifikasinya dimana pada dua perlakuan esterifikasi dilakukan dengan

menggunakan penambahan zeolit sedangkan pada kedua perlakuan perlakuan lainnya esterifikasi dilakukan tanpa menggunakan zeolit. Pada perlakuan yang dilakukan proses *degumming* dan *bleaching* dengan menggunakan asam fosfat dan arang aktif setelah itu dilakukan esterifikasi menggunakan zeolit yang telah diaktifasi dengan katalis KOH dengan kadar ALB pada sampel perlakuan yang telah dilakukan proses *degumming*, *bleaching*, dan esterifikasi dengan zeolit ALB sebesar 17,28%, setelah dilakukan esterifikasi kadar ALB mengalami penurunan di setiap esterifikasinya. Esterifikasi pertama ALB

menurun menjadi 15,63% hingga esterifikasi yang ke-5 kadar ALB turun menjadi 9,47%. Sedangkan pada perlakuan yang selanjutnya tidak dilakukan proses *bleaching*, namun masih dilakukan proses esterifikasi dengan menggunakan zeolit, sehingga memiliki kadar ALB sebesar 17,51%, setelah diesterifikasi menggunakan zeolit ALB turun menjadi 15,02% pada esterifikasi pertama, pada esterifikasi kedua sampai esterifikasi kelima mengalami penurunan ALB pada setiap proses essterifikasinya sampai esterifikasi kelima menjadi 9,22%, dari hasil perlakuan di atas menunjukkan bahwa esterifikasi dengan penambahan zeolit mampu menurunkan kadar ALB dengan presentasi penurunannya sebesar 45,20%% dan 49,29%%.

Penurunan kadar ALB pada POME ini terjadi karena penambahan metanol dengan zeolit yang telah diaktifasi dengan KOH, zeolit alam dapat digunakan sebagai *adsorben* pada proses penurunan kadar ALB pada minyak. Zeolit mempunyai struktur berongga, rongga ini dapat diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat mengadsorbsi ALB dalam minyak dengan cara *batch* maupun dengan cara pengendapan. Zeolit sangat baik digunakan sebagai adsorben karena mempunyai daya serap yang tinggi, luas permukaan yang besar, dan juga dapat dimanfaatkan sebagai penyaring, penukar ion, dan sebagai katalis untuk pembuatan biodisel,

Perlakuan yang dilakukan proses esterifikasi namun tanpa menggunakan penambahan zeolit, hanya menggunakan metanol teknis juga dapat digunakan untuk proses penurunan kadar ALB namun dengan presentasi yang kecil, yaitu rata-rata 1% penurunan kadar ALB dari 5 kali esterifikasi. Pada perlakuan yang dilakukan proses *degumming* dan *bleaching* kemudian dilanjutkan dengan proses esterifikasi tanpa zeolit, ALB pada sampel POME sebelum dilakukan esterifikasi yaitu sebesar 16,82%, kemudian dilakukan proses esterifikasi sebanyak 5 kali, dan didapatkan hasil data penurunan pada esterifikasi kelima yaitu sebesar 10,94%. Sedangkan pada perlakuan selanjutnya dilakukan proses *degumming* namun tidak dilakukan proses *bleaching*, tetapi masih dilakukan proses esterifikasi tanpa menggunakan zeolit. Memiliki kadar ALB awal pada sampel POME sebelum dilakukan esterifikasi sebesar 17,28%, setelah dilakukan proses esterifikasi pertama mengalami penurunan menjadi 15,24%, hingga esterifikasi kelima kadar ALB menjadi 11,58%, hal ini terjadi karena pada proses esterifikasi menggunakan metanol dapat menurunkan kadar ALB karena pada methanol merupakan jenis alkohol yang paling disukai dalam pembuatan biodisel karena metanol (CH_3OH) mempunyai keuntungan lebih mudah bereaksi atau lebih stabil, karena metanol memiliki satu ikatan carbon sehingga lebih mudah memperoleh pemisahan gliserol. Proses reaksi esterifikasi berjalan reversibel, maka penggunaan

metanol haruslah berlebih untuk mencapai reaksi ke arah produk untuk menghasilkan ester sebagai produk utama (Jincheng & Jianxing, 2011).

Keempat perlakuan yang telah dilakukan semua hasil perlakuan menunjukkan adanya penurunan kadar ALB. Penurunan ALB paling signifikan dari keempat perlakuan terdapat pada perlakuan yang telah dilakukan proses esterifikasi dengan penambahan zeolit dengan presentasi penurunan ALB nya sebesar 45,20%-49,29%, sedangkan presentasi penurunan kadar ALB pada perlakuan yang dilakukan esterifikasi tanpa menggunakan penambahan zeolit, didapatkan hasil presentasi penurunan ALB sebesar 34,96-32,99%, hal ini terjadi karena pada proses esterifikasi menggunakan zeolit dan metanol dikarenakan kemampuan zeolit dalam menyerap pengotor-pengotor organik pada POME, sedangkan methanol merupakan jenis alkohol yang paling disukai dalam pembuatan biodisel karena metanol (CH₃OH) mempunyai keuntungan lebih mudah bereaksi atau lebih stabil, sedangkan katalis basa seperti KOH merupakan jenis katalis yang memiliki sensitivitas tinggi terhadap asam lemak bebas (FFA) (Su, 2013).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari penelitian penurunan kadar ALB POME dengan Penambahan Zeolit dapat disimpulkan bahwa :

1. POME masih memiliki kandungan minyak yang cukup tinggi yaitu sebesar 31,80%.
2. Preparasi POME dengan proses *degumming* mengalami penurunan dalam kadar ALB pada sampel POME sebesar 1,24%, sedangkan pada proses *bleaching* kadar ALB pada POME juga mengalami penurunan yang cukup besar yaitu 1,55%.
3. Penambahan zeolit pada proses esterifikasi sangat berpengaruh dalam penurunan kadar ALB pada POME, dengan kemampuan penurunan rata-rata kadar ALB sebesar 45,20% dan 49,29%.

DAFTAR PUSTAKA

- Aisyah, S., Yulianti, E., and Fasya, A.G. 2010. Penurunan Angka Peroksida dan Asam Lemak Bebas (FFA) pada proses Bleaching Minyak Goreng Bekas oleh Karbon Aktif Polong Buah Kelor (*Moringa Oliefera*. Lamk) dengan Aktivasi NaCl. *Alchemy*, 1(2),pp. 53-103.
- Budiyanto, B., Daulay, H.B., and Aldiona, A.F., 2012. Optimalisasi Kinerja Pembuatan dan Peningkatan Kualitas Biodisel Dari Fraksi Minyak Limbah Cair Pengolahan Kelapa Sawit Dengan Memanfaatkan Gelombang Ultrasonik. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, 22(1), pp.10-14.
- Gog, A., Roman, M., Tosa, M., Paizs, C., Irimie, F.D., 2012. Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification–Current State and Perspectives. *Renewable Energy*, 39(1), pp.10–16.
- Hidayat, A., Wijaya, K., Hinode, H., and Budiman, A., 2013. Comparison of Activated Carbon Prepared from Indonesian Forest and Agricultural

- Residues. *Asian J Chem.* 25(3), pp.1569-79.
- Ding, J., He, B., & Li, J., 2011. Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol. *Energies.* 4(12), pp. 2212-2223.
- Kusuma, R.I., Hadinoto, J.P., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., and Ismadji, S. 2013. Natural Zeolit from Pacitan Indonesia, as Catalyst Support for Transesterification of Palm Oil. *Applied Clay Science*, (74), pp.121-126
- Lee, D.W., Y.M. Park dan K.Y. Lee. 2009. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catal Surf Asia*, (13), pp. 63-77
- Mardina P., Faradina, E., Setyawati, N. 2012. Penurunan Angka Asam pada Minyak Jelantah. *Jurnal Kimia* 6 (2). pp. 196-200.
- Noiroj, K., Intarapong. P., Luengnaruemitchai, A., Jai-In, S. 2009. A Comparative Study of KOH/Al₂O₃ and KOH/ NaY Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification From Palm Oil. *Renewable Energy.* 34(4), pp. 1145-1150.
- Nugraheni, I. K., Nuryati, N., B. Persada, A. A., Triyono, T., & Trisunaryanti, W. 2018. Physical Properties of Palm Oil Mill Effluent Transesterification With Local Zeolite. *AIP Conference Proceedings*, (2024), 020042
- Ristianingsih, Y., Sutijan, S., & Budiman, A., 2011. Studi Kinetika Proses Kimia dan Fisika Penghilangan Getah *Crude Plam Oil* (CPO) Dengan Asam Fosfat. *Reaktor.* 13(4), pp. 242-247.
- Sari, R.M., and Kembaren, A., 2019. Pemanfaatan Karbon Aktif Ampas dalam Mereduksi Asam Lemak Bebas (*Free Fatty Acid*) pada Minyak Goreng Bekas sebagai Biodiesel. *TALENTA Conference Series*, (2), pp. 124-128.
- Su, C.H. 2013. Recoverable And Reusable Hydrochloric Acid Used As A Homogeneous Catalyst For Biodiesel Production. *Applied Energy*, (104), pp. 503-509.