

ZEOLIT AKTIF SEBAGAI ADSORBEN PEMUCAT MINYAK KELAPA SAWIT

Bambang Setiaji dan Wega Trisunaryanti¹

ABSTRAK

Dilakukan modifikasi dan pemanfaatan zeolit alam sebagai adsorben pada pemucatan minyak kelapa sawit. Modifikasi dilakukan dengan mengaktivasi zeolit alam yaitu mereaksikannya dengan uap aluminium klorida dalam reaktor mini pada suhu 500°C selama 5 jam. Perlakuan asam terhadap zeolit alam dilakukan dengan memvariasi konsentrasi asam sulfat 5%, 25%, 50%, 75% dan 95% volume, dan variasi asam lain yaitu variasi konsentrasi asam fluorida 3%, 6%, 9%, 12% dan 15% volume, dan akhirnya dilakukan kalsinasi pada suhu 400, 500, dan 600°C.

Penentuan sifat kimia-fisika zeolit dilakukan dengan menentukan perbandingan Si/Al secara gravimetri, kristalinitas dengan difraksi sinar-X dan struktur kristal dengan mikroskop elektron pemilah (SEM). Luas permukaan dilakukan dengan metoda adsorpsi nitrogen yang berdasarkan persamaan BET.

Keasaman padatan ditentukan dengan metoda adsorpsi uap amonia, piridin, dan n-butilamin. Jenis asam teradsorpsi ditentukan dengan spektroskopi infra merah dan diferensial termal analisis (DTA). Jumlah asam ditentukan dengan alat timbang dan termogravimetri (TG).

Uji keaktifan zeolit sebagai adsorben pemucat minyak kelapa sawit dilakukan secara kontak langsung antara padatan dan minyak pada tekanan rendah dengan variasi jumlah adsorben pada suhu 110°C. Penurunan kadar karoten minyak kelapa sawit diamati dengan spektrofotometri visibel. Aktivitas pemucatan zeolit dapat ditentukan berdasarkan persamaan isotherm Freundlich.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa aktivasi dan kalsinasi zeolit alam dapat meningkatkan perbandingan Si/Al, menaikkan kristalinitas, memperbesar luas permukaan dan menaikkan keasaman. Kenaikan sifat-sifat permukaan diikuti dengan kenaikan aktivitas adsorben sebagai pemucat.

PENGANTAR

Zeolit alam adalah suatu mineral alam yang dewasa ini banyak digunakan pada industri-industri penting. Salah satu pemanfaatannya adalah sebagai adsorben pada proses penjernihan minyak kelapa sawit. Zeolit alam tersusun dari silika-alumina yang berbentuk kristal sehingga sangat stabil, dan mempunyai kemampuan adsorpsi yang sangat tinggi dan sangat selektif (Rebeiro, 1984). Zeolit alam mempunyai struktur kristal dengan pori-pori yang banyak dan aktif, sehingga zeolit mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi.

Pemanfaatan zeolit alam sebagai adsorben tergantung dari sifat-sifat permukaannya seperti rasio Si/Al, kristalinitas, luas permukaan dan keasaman. Dari sifat-sifat yang ada, dimungkinkan untuk memodifikasi zeolit alam dengan cara diaktivasi, diberi perlakuan asam, dan dikalsinasi pada suhu 400, 500 dan 600 °C. Klinowski (1984) mengaktivasi senyawa

¹ Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

silika-alumina dari bahan alam dengan merendam padatan tersebut dalam larutan HF encer kemudian dipanaskan sambil dialiri uap aluminium klorida.

Dewasa ini, pembuatan zeolit sintetis, masih terus dilakukan dinegara-negara maju seperti Amerika dan Jepang dengan memanfaatkan bahan di negara dan bumi mereka, contohnya pembuatan zeolit sintetis dari tanah karang jenis mordenit, dan tanah karang dari jenis kristobalit (Narita dan Akito, 1986) yang dimanfaatkan sebagai adsorben.

Aktivitas zeolit sebagai adsorben diuji pada proses pemucatan minyak kelapa sawit, dan perhitungan dilakukan dengan persamaan Freundlich.

Cara Penelitian

Bahan, Zeolit alam, asam fluorida, asam sulfat, amonium nitrat, aluminium klorida, natrium karbonat, asam klorida, amonium klorida, amonis, paridin, n-butilamin, gas nitrogen, minyak kelapa sawit (Grude Palm Oil = C.P.O.).

Alat, Kompom, Oven, panyaring, satu set alat aktivasi, alat timbang, pengukur luas permukaan, difraksi sinar-X, termogravimetri dan DTA, spektroskopi inframerah, spektrofotometri UV-Vis, mikroskop elektron (SEM), pompa vacuum, dan alat-alat gelas. Pengambilan sampel dari daerah Bayah (Jawa Barat), dibersihkan dari kotoran-kotoran berupa akar tumbuhan, pasir dan kerikil. Sampel diaktifkan dengan merendam sampel di dalam larutan HF 1%, kemudian dialiri uap $AlCl_3$ di dalam reaktor dan dicuci dengan NH_4NO_3 (Suharto, 1989). Sampel yang telah diaktivasi kemudian direndam masing-masing ke dalam larutan asam sulfat konsentrasi 5%, 25%, 50%, 75%, dan 95% serta asam fluorida konsentrasi 3%, 6%, 9%, 12% dan 15% selama 24 jam. Semua sampel lalu dikalsinasi pada suhu 400, 500 dan 600 °C selama 10 jam.

Analisis kimia meliputi penentuan kadar air dan kandungan silika dan alumina secara gravimetri. Penentuan persen kristalinitas dan jenis mineral sampel dengan alat difraksi sinar-X menggunakan standar zeolit ZSM-5, sedangkan bentuk kristal sampel diamati dengan mikroskop elektron (SEM). Penentuan luas permukaan dilakukan dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Penentuan keasaman ditentukan secara kualitatif dengan alat diferensial termal analisis (DTA) dan spektroskopi infra merah; secara kuantitatif dengan alat timbang dan termogravimetri (TG).

Uji aktivitas sampel sebagai adsorben dilakukan pada proses pemucatan minyak kelapa sawit kasar (Crude Palm Oil = C.P.O.), dengan variasi persen berat adsorben sebesar 2%, 4%, 6% dan 8%, pada suhu pemanasan 110 °C dan tekanan rendah. Aktivitas adsorben sampel

diukur berdasarkan penurunan kadar zat warna karoten dalam minyak kelapa sawit. Perubahan kadar zat warna diamati dengan spektrofotometri sinar tampak pada panjang gelombang 450 nm. Aktivitas adsorben sebagai pemucat dihitung berdasarkan persamaan isoterma Freundlich.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Analisis kimia. Data hasil analisis kandungan air dan rasio Si/Al sampel dapat dilihat pada tabel 1. Dari data tersebut terlihat bahwa kandungan air sampel bervariasi antara 7,05 sampai 18,16%, sedangkan rasio Si/Al sampel bervariasi antara 3,65 sampai 6,13. Kenaikan suhu kalsinasi terhadap sampel menyebabkan penurunan kandungan air dan kenaikan rasio Si/Al sampel. Untuk sampel yang diberi perlakuan asam pada berbagai variasi konsentrasi asam dan suhu kalsinasi tetap, terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam, semakin rendah kandungan air dan rasio Si/Al sampel.

Kekristalan. Kekristalan padatan zeolit ditentukan dengan peralatan difraksi sinar-X dan mikroskop elektron (SEM). Dengan difraksi sinar-X dapat ditentukan persen kristal zeolit dan jenis mineralnya pada tabel 2, sedangkan bentuk struktur kristal, zeolit dapat diamati dari hasil pemotretan mikroskop elektron (SEM) pada gambar 1, 2 dan 3. Gambar 1 menunjukkan bentuk kristal ZA (zeolit alam), gambar 2 menunjukkan bentuk kristal sampel ZS50 yang dikalsinasi 600 °C, dan gambar 3 adalah bentuk kristal sampel JUMBO. Gambar 4 menunjukkan intensitas puncak difraktogram sampel ZA, ZS50-600 dan JUMBO. Dari gambar 4 terlihat adanya puncak tajam pada daerah $2\theta = 20$ atau $d = 3,22$ Å, $2\theta = 25$ atau $d = 3,48$ Å dan $2\theta = 50$ atau $d = 9,10$ Å merupakan puncak karakteristik untuk mineral mordenit. Semakin tinggi suhu kalsinasi sampel, semakin tinggi pula persen kristal mordenit yang ditunjukkan dengan kenaikan intensitas puncak pada $2\theta = 25$ atau $d = 3,48$ Å. Hal ini diperkuat oleh bentuk kristal sampel ZA yang masih amorf, setelah dikalsinasi 600 °C maka sampel ZS50 menunjukkan bentuk kristal yang teratur dengan pori yang besar seperti sampel JUMBO, pada gambar 1, 2 dan 3.

Tabel 1. Hasil analisis kimia sampel

KODE SAMPEL	KADAR AIR (%)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ (%)	PERBANDINGAN (%)
ZA	18,16	63,72	14,00	4,55
ZS5-400	15,12	60,51	13,18	4,59
ZS5-500	13,81	60,50	13,09	4,62
ZS5-600	11,88	60,50	12,98	4,66
ZS25-400	14,00	60,22	12,84	4,69
ZS25-500	12,70	60,21	12,78	4,71
ZS25-600	10,75	60,20	12,72	4,73
ZS50-400	12,12	59,60	12,57	4,75
ZS50-500	10,01	59,62	11,80	5,05
ZS50-600	8,35	59,61	10,65	5,60
ZS75-400	11,15	58,51	13,89	4,21
ZS75-500	9,80	58,50	13,54	4,32
ZS75-600	7,89	58,50	12,94	4,52
ZS95-400	10,00	57,80	13,76	4,20
ZS95-500	8,21	57,80	13,44	4,30
ZS95-600	7,05	57,80	13,05	4,43
ZF3-400	15,01	50,22	13,76	3,65
ZF3-500	14,04	50,21	13,46	3,73
ZF3-600	12,89	50,21	13,14	3,82
ZF6-400	13,77	49,50	12,69	3,90
ZF6-500	12,66	49,50	12,44	3,98
ZF6-600	11,10	49,50	12,13	4,08
ZF9-400	11,60	48,77	11,69	4,17
ZF9-500	10,21	48,76	11,47	4,25
ZF9-600	9,04	48,76	11,21	4,35
ZF12-400	10,15	47,48	11,66	4,07
ZF12-500	9,32	47,47	11,46	4,14
ZF12-600	8,11	47,48	11,17	4,25
ZF15-400	9,86	46,02	12,28	3,75
ZF15-500	8,21	46,01	11,65	3,95
ZF15-600	7,10	46,01	11,19	4,11
JUMBO	8,20	70,25	11,46	6,33

Tabel 2. Persentase kristalinitas

SAMPEL	LUAS PUNCAK (CM ²)	KRISTALINITAS
ZSM-5	4,67	100 %
ZA	0,70	15 %
ZS50-400	0,93	20 %
ZS50-500	1,40	30 %
ZS50-600	2,10	45 %
JUMBO	2,19	47 %

Luas Permukaan. Dari hasil pengukuran luas permukaan dengan metode adsorpsi gas nitrogen didapatkan data seperti terlihat dalam tabel 3.

Tabel 3. Luas permukaan sampel

KODE SAMPEL	LUAS PERMUKAAN (m ² /gram)		
	PADA SUHU KALSINASI		
	400 °C	500 °C	600 °C
ZA		390,44	
ZS5	472,98	598,10	659,76
ZS25	472,90	598,02	655,97
ZS50	472,83	596,99	653,34
ZS75	460,74	580,23	640,65
ZS95	448,21	567,11	627,10
ZF3	420,03	537,25	600,21
ZF6	417,94	507,91	580,77
ZF9	402,17	490,43	557,88
ZF12	400,20	473,81	529,55
ZF15	395,99	450,12	503,80
JUMBO		848,95	

Dari data terlihat bahwa sampel JUMBO mempunyai luas permukaan terbesar, sedangkan sampel ZA mempunyai luas permukaan terkecil. Kenaikan suhu Kalsinasi sampel akan menaikkan luas permukaan sampel. Untuk sampel yang diberi perlakuan asam pada suhu kalsinasi tetap, terlihat bahwa semakin tinggi variasi konsentrasi asam, semakin kecil luas

Pengukuran keasaman. Penentuan keasaman padatan secara kualitatif ditentukan

dengan alat Diferensial Termal Analisis (DTA) dan spektroskopi infra merah, sedangkan pengukuran secara kuantitatif ditentukan dengan alat timbang dan alat termogravimetri (TG). Hasilnya sebagai berikut:

Tabel 4. Puncak maksimum DTA untuk sampel yang mengadsorpsi basa

KODE SAMPEL	SUHU MAKSIMUM DESORPSI BASA		
	Ammonia	n-butilamin	Piridin
ZA	0,86	0,49	0,36
ZS50-400	2,44	1,50	0,93
ZS50-500	2,65	1,52	0,97
ZS50-600	2,89	1,61	1,10
JUMBO	2,91	2,29	2,05

Pemucatan minyak sawit. Uji aktivitas sampel sebagai adsorben pemucatan minyak kelapa sawit dilakukan dengan mengukur kadar karoten dalam minyak kelapa sawit setelah pemucatan. Minyak kelapa sawit kasar (Crude Palm Oil = C.P.O.) berwarna merah karena mengandung senyawa karoten yang relatif besar. Analisis spektrofotometri sinar tampak terhadap larutan standar karoten dalam medium minyak kelapa hasil pancingan yang bening seperti air, memberikan spektra dengan panjang gelombang maksimum 450 nm. Kadar karoten dalam minyak kelapa sawit kasar adalah sebesar 671,83 ppm. Penurunan kadar karoten dalam minyak kelapa sawit diikuti dengan perubahan warna dari kuning tua ke kuning pucat.

Harga tetapan aktivitas adsorpsi pada pemucatan minyak kelapa sawit dihitung berdasarkan persamaan Freundlich, dengan anggapan bahwa semua penurunan kadar zat warna karoten hanya terjadi dengan cara adsorpsi pada permukaan padatan. Dari data pengukuran kadar karoten minyak kelapa sawit setelah pemucatan dengan variasi jumlah adsorben (m) diperoleh data konsentrasi zat warna yang teradsorpsi (x). Pembuatan grafik $\log(x/m)$ terhadap $\log c$ memberikan garis linier dengan intersep = $\log k$. Hasil perhitungan tetap aktivitas adsorpsi (k) ditunjukkan pada tabel 6.

Tabel 6. Tetapan aktivitas adsorpsi (k)

KODE SAMPEL	TETAPAN AKTIVITAS (K)		
	PADA SUHU KALSINASI		
	400 °C	500 °C	600 °C
ZS5	0,154	0,195	0,233
ZS25	0,157	0,264	0,456
ZS50	0,227	0,466	0,635
ZS75	0,186	0,326	0,599
ZS95	0,169	0,242	0,389
ZF3	0,113	0,199	0,329
ZF6	0,146	0,236	0,330
ZF9	0,137	0,247	0,353
ZF12	0,114	0,203	0,332
ZF15	0,107	0,193	0,295
ZA	0,118		
JUMBO	0,736		

Dari data-data yang telah diperoleh, dapat diamati pengaruh kadar air, rasio Si/Al, kristalinitas, luas permukaan, suhu kalsinasi dan keasaman terhadap aktivitas adsorpsi sampel.

Peningkatan kadar air dalam sampel menyebabkan aktivitas adsorpsi menurun. Banyaknya molekul air dalam struktur zeolit dapat menghalangi masuknya molekul-molekul lain yang lebih besar (Brown, 1972).

Proses aktivasi dan kalsinasi pada suhu tinggi dapat meningkatkan kristalinitas zeolit, dan peningkatan persen kristalinitas diikuti dengan kenaikan aktivitas pemucatan. Struktur zeolit dengan kadar silika yang lebih tinggi dan kadar alumina yang lebih rendah atau rasio Si/Al tinggi, ternyata menunjukkan aktivitas pemucatan yang lebih besar.

Semakin besar luas permukaan padatan, maka kemampuan mengadsorpsi molekul-molekul juga semakin besar. Zeolit dengan luas permukaan diatas 550 m²/gr mempunyai harga tetapan aktivitas pemucatan yang cukup tinggi. Semakin tinggi suhu kalsinasi terhadap suatu sampel, maka semakin tinggi pula aktivitas pemucatan sebagai adsorben. Demikian pula dengan keasaman, semakin tinggi keasaman adsorben maka semakin tinggi pula tetapan aktivitas pemucatnya.

Diantara sampel-sampel zeolit dimodifikasi, sampel ZS50-600 menunjukkan tetapan

aktivitas pemucatan yang paling besar. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat permukaannya yaitu rasio Si/Al, luas permukaan, kristalinitas dan keasaman yang besar.

Perbedaan harga tetapan aktivitas antara sampel ZA dengan sampel yang diaktivasi dan dikalsinasi memperkuat bukti bahwa proses aktivasi dan kalsinasi dapat meningkatkan aktivitas adsorpsi.

KESIMPULAN

1. Zeolit alam yang diaktivasi dan diberi perlakuan asam, kemudian dikalsinasi pada suhu 400, 500, dan 600 °C akan meningkatkan sifat-sifat kimia dan fisiknya, yaitu rasio Si/Al, luas permukaan, kristalinitas dan keasaman.
2. Zeolit dengan rasio Si/Al, luas permukaan, kristalinitas dan keasaman yang tinggi dapat digunakan sebagai adsorben pada proses pemucatan minyak sawit.
3. Pemucatan minyak sawit ditandai dengan penurunan kadar zat warna karoten karena diadsorpsi oleh adsorben sehingga aktivitas adsorben dapat ditentukan dengan menerapkan Freundlich. Sampel ZS50 yang dikalsinasi 600 °C mempunyai tetapan aktivitas (k) paling besar diantara sampel-sampel zeolit yang dimodifikasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Brown, G., 1972. *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, 490-509, Mineralogical Society, London.
- Narita, E. and K. Akito, 1986. "Synthesis of Zeolite ZSM-5 from Acid Clay and Crystobalite Rock". *Chemistry Letters*, 1837-1840, The Chemical Society, Japan.
- Rebeiro, R.F., A.E. Rodrigues, L.D. Rollman and C. Naccache, 1984, *Zeolites: Science and Technology*, 3-12, Martinus Nijhoff Publisher, Netherlands.
- Suharto, E.K., 1989, *Studi Pemanfaatan Lempung Aktif sebagai Adsorben pada Pemucatan Minyak Sawit*, Tesis S-2, UGM, Yogyakarta
- Azaroff, L.V., 1968, *Element of X-Ray Crystallography*, 77, McGraw Hill Book Co, New York.
- Barrer, R.M., 1978, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London.
- Barthomeuf, D., 1979, "Importance of the Acid Strength in Heterogeneous Catalysis", *J.Phys.Chem.*, 83, 249.

- Basila, R.M. and Kantner, R.T., 1967, "The Infra Red Spectrum of Ammonia Adsorbed on Silica-Alumina", *J.Phys.Chem.*, 71, 467-472.
- Benesi, H.A. and Winquits, B.H.C., 1978, "Advanced in Catalysis", *J.Chem.Phys.*, 27, 98-176.
- Breck, D.W., 1974, *Zcolite Molecular Sieves*, 124, Wiley-Interscience, New York.
- Coddd, L.W., 1971, *Materials and Technology*, 2, 195-200, Longman, London.
- Cruinier, A. and D.L. Dexter, 1963, *X-Ray Studies Materials*, Inters, Publish., 81, John Willey and Sons Co, New York.
- Cullity, B.D., 1967, *Element of X-Ray Diffractions*, 297, Add., Wislley Publish., 81, Co., California.
- Danforth, J.O., 1967, "Advanced in Catalysis", *J.Chem.Phys.*, 9, 588.
- Datka, J. and E.,Tuznik, 1986, "Infra Red Studies of acid Properties of NaHZSM-5 Zcolites", 43-45, Academic Press, Inc., London.
- Dollimore, D. and Heal, G.R., 1978, "SurfaceTechnology", *J.Amer Chem.Soc.*, 4, 121.
- Ewald P.P., 1982, *Fifty years of X-Ray Difrraction*, 60, Utrecht.
- Flanigen, E.M. Bennet, J.M., Grose, R.W., Patton, R.L., Kirchner, R.M. and Smith, J.V., 1978, "

