

STUDI AWAL PENJUMPATAN KAROTEN SAWIT DENGAN TEKNIK *SOLVOLYTIC MICELLIZATION* MENGGUNAKAN PELARUT MAYOR ETANOL

F.R. Panjaitan, D. Siahaan, T. Herawan,
M. Rivani, dan H. A. Hasibuan¹⁾

ABSTRAK

Pengkonsentrasian karoten dari ester minyak sawit mentah (CPO) telah berhasil dilakukan dengan teknik solvolytic micellization (SM) menggunakan pelarut etanol. Penelitian bertujuan untuk mengevaluasi ekstrasiabilitas karoten minyak sawit pada tetapan kondisi SM yang berbeda dan mengoptimasi kondisi tetapan SM tersebut untuk mendapatkan hasil yang maksimum. Penelitian ini menggunakan response surface methodology (RSM) untuk penentuan kondisi optimum penjumpatan karoten dari ester minyak sawit. Variabel independen RSM yang digunakan adalah rasio volume etanol, persentase air sebagai pelarut minor, dan jumlah tahapan SM. Percobaan berlangsung pada rasio volume etanol terhadap ester sawit pada kisaran 3-7, persentase pelarut minor air pada kisaran 0,8-4,2% dan jumlah tahapan SM pada kisaran 3-7 tahap. Hasil pengamatan disajikan dalam bentuk area konsentrasi. Konsentrasi karoten awal sebelum SM (pada CPO) adalah 532 ppm, pada akhir pengkonsentrasian diperoleh konsentrasi karoten 23.094 ppm atau setara dengan 43,4 kali, dan perolehan hasil sebesar 34,6% dari jumlah karoten awal di dalam CPO.

Kata-kata kunci: Etanol, optimasi, karoten minyak sawit, RSM, solvolytic micellization

ABSTRACT

Palm carotenes were successfully preconcentrated from esters of crude palm oil (CPO) by solvolytic micellization (SM) technique using ethanol as polar solvent. Studies were carried out to assess the extractability of palm carotenes in different sets of SM and to optimize the SM conditions for maximum recovery. Response surface methodology (RSM) was used to determine optimal conditions for recovery of palm carotenes from esters. The independent variables studied were the volume ratio of ethanol to esters, percentage of water as minor solvent and number of stage of SM in the range of 3 to 7, 0,8-4,2% and 3-7, respectively. Results were presented as carotenes concentration surfaces. Starting from a material with 532 ppm of carotenes concentration, the maximum recovery by SM was 23.094 ppm or equal to 34,6% yield of recovery; and the concentration of the carotene was preconcentrated into 36.815 ppm carotenes or 43,4 times compare to CPO.

Keywords : Ethanol, optimization, palm carotenes, RSM, solvolytic micellization

¹⁾Pusat Penelitian Kelapa Sawit, Jl Brigjen Katamso No. 51 Kp. Baru Medan 20158
Diterima 28 Agustus 2008; disetujui 30 November 2008

PENDAHULUAN

Selain komposisi utama asam lemak (90-97%), minyak sawit mengandung komponen minor karotenoid 500-700 ppm (1), yang terdiri dari 5% xantofil dan 95% karoten (62% beta karoten, 29% alfa karoten, dan 4% gamma karoten). Karakteristik karotenoid minyak sawit tergantung varietas dan spesies kelapa sawit, paling tinggi kandungan kadar karotenoidnya adalah *Elaeis oleifera* (4600 ppm).

Karotenoid memiliki ikatan rangkap sehingga mudah teroksidasi oleh panas (karotenoid mulai terdegradasi suhu 60°C), udara dan cahaya. Teknik ekstraksi karotenoid dari minyak sawit mentah maupun minyak merah sawit sangat beragam antara lain adsorpsi dan adsorpsi selektif (2, 3, 4), penyabunan, *solvolytic micellization*, kristalisasi, membran (5) dan destilasi molekular (1). Penggunaan adsorpsi selektif dapat mencapai konsentrasi karoten 18.571 ppm (2). Sedangkan metode kristalisasi dapat memberi hasil capaian konsentrasi karoten sampai 20% (dari 2% konsentrasi awal) namun kurang visible untuk skala besar. Teknik destilasi molekular juga memerlukan energi tinggi seperti halnya kristalisasi sehingga kurang ekonomis. Pendekatan integrasi beberapa teknik, seperti *solvolytic micellisation*- destilasi molekular atau *solvolytic micellization* - kristalisasi diperkirakan dapat mengatasi masalah ini. *solvolytic micellization* mempunyai keunggulan dalam hal penggunaan energi yang rendah dan kemungkinan besar cocok untuk prekonsentrasi sebelum dilanjutkan dengan teknik pengkonsentrasian lain. Literatur yang menjelaskan proses ini relatif masih minim.

Solvolytic micellization dalam penelitian ini dilakukan untuk pemisahan karoten dengan melarutkan metil ester CPO yang kaya karoten dengan alkohol dengan rantai C pendek yaitu etanol sebagai pelarut mayor. Etanol berfungsi sebagai pengekstrak yang memudahkan pemisahan karoten dari ester. Konsentrat karoten sendiri dijumpat dengan menambahkan air sebagai pelarut minor. Pelarut minor air digunakan untuk miselisasi karoten dengan metil ester CPO-alkohol. Secara keseluruhan, proses *solvolytic micellisation* berlangsung pada suhu ruang, sehingga kerusakan karotenoid dapat diminimalisasi.

Penjumpatan karoten sawit ini dengan teknik *solvolytic micellisation* nantinya akan memberi nilai tambah yang signifikan bila terintegrasi dengan industri hilir oleokimia, dalam lingkup penelitian ini akan diintegrasikan dengan industri biodiesel. Peluang ekonomi yang dihasilkan dengan menjumpat karoten (konsentrasi 30% karoten) dari ester sawit dapat mencapai 111 juta per 1 ton CPO (data diolah). Secara umum, penelitian ini bertujuan mengeksplorasi teknik *solvolytic micellisation* untuk penjumpatan karoten terintegrasi dengan industri biodiesel.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Minyak sawit mentah (CPO) diperoleh dari PKS Adolina, PT. Perkebunan Nusantara IV (Persero), di Sumatera utara, Indonesia. Kandungan total karoten awal adalah 532 ppm, diukur menggunakan spektrofotometer UV-Visible. Standar - carotene 95% (pro UV) diperoleh dari

Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, MO), metanol dan etanol teknis diperoleh dari PT. Rudang Jaya, Indonesia dan aquades.

CPO sebagai bahan baku dikonversi ke bentuk ester dengan transesterifikasi satu tahap kemudian dimurnikan sampai kandungan air 0,1%. Penentuan kadar ester dengan metoda gas kromatografi menggunakan *N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide* (MSTFA) p.a. (untuk silasi grup hidroksi bebas) diperoleh dari Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, MO), tricaprin p.a. (internal standar), monoolein p.a., diolein p.a., dan triolein p.a. (sebagai standar) diperoleh dari Fluka (Butchs, Switzerland), H₂ (UHP grade) and N₂ (UHP grade) diperoleh dari Merck KgaA, Darmstadt (Germany).

Solvolytic Micellization (SM)

Proses Solvolytic Micellization menggunakan labu 1000 ml dilengkapi dengan pengaduk magnetik untuk proses solvasi biodiesel CPO dengan pelarut alkohol. Hasil yang diperoleh selanjutnya didekantasi di dalam corong pemisah 2000 ml selama waktu tertentu sebelum dipisahkan lapisan kaya karoten dengan biodiesel CPO-pelarut. Lapisan kaya karoten akan berada di bawah, sedangkan lapisan kaya ester berada pada lapisan atas.

Analisa Sampel

Konsentrat karoten dianalisa menggunakan UV-Visible Spectrophotometer (UV-1700, SHIMADZU) dan metoda MPOB p2.6 (2005) (6). Komponen lain dalam konsentrat karoten dianalisa menggunakan kromatografi gas (GC-14B, SHIMADZU) dengan metode MPOB c2. 11 (2005) (6).

Rancangan Percobaan

Rancangan percobaan menggunakan kecocokan model *central composite design* (CCD) dengan 3 faktor, masing-masing faktor terdiri dari 5 level, dan 6 titik pusat (7). Percobaan dilakukan dengan dua kali ulangan. Tabel 1 menunjukkan rancangan percobaan penelitian dengan pengkodean dan tanpa pengkodean menggunakan kecocokan model CCD.

Perhitungan optimasi studi awal penjumlahan karoten sawit dengan teknik *solvolytic micellization* menggunakan pelarut mayor etanol terhadap pengaruh rasio pelarut, pelarut minor dan jumlah tahapan SM menggunakan RSM dengan kecocokan model CCD. Persamaan RSM menggunakan orde dua yaitu:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad ..(1)$$

Tabel 1. RSM dengan kecocokan model CCD pada kondisi penjumlahan karoten

Perlakuan	Satuan	Level				
		$-\alpha$	-1	0	1	α
Rasio pelarut (X_1)	(v)	3	4	5	6	7
Pelarut minor (X_2)	(% w/w)	0.8	1.5	2.5	3.5	4.2
Tahapan SM (X_3)	-	3	4	5	6	7

Dimana Y adalah respon (konsentrasi karoten yang dijumpit). 0 adalah konstanta. i, ii, ij adalah koefisien dari variabel bebas (X). X adalah variabel bebas dengan tanpa kode (rasio pelarut (X₁) level 4, 5 dan 6 rasio volum; pelarut minor (X₂) level 1.5, 2.5 dan 3.5 % berat; jumlah tahapan SM (X₃) level 4, 5, dan 6. Analisa data menggunakan perangkat lunak MINITAB 14 (Minitab Inc., USA). Signifikansi *p-value* untuk pencocokan model dan keakuratan interaksi variabel ditetapkan pada level *p* 0,05, dan evaluasi data menggunakan ANOVA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Persamaan RSM

Analisa statistik dengan menggunakan RSM dengan kecocokan model CCD diperoleh persamaan:

$$Y = -36478,3 + 13826,5 X^2 - 967,1 X_1^2 - 4683,7 X_2^2 - 897,4 X_3^2 + 1903,8 X_2 X_3$$

.....(2)

Perubahan rasio pelarut etanol, jumlah pelarut minor air dan tahapan SM sangat

mempengaruhi konsentrasi karoten yang dijumpit. Signifikansi pengaruh penggunaan variabel untuk keberhasilan penjumpitan karoten adalah rasio pelarut etanol dan interaksi jumlah pelarut minor air dengan tahapan SM.

Pembahasan

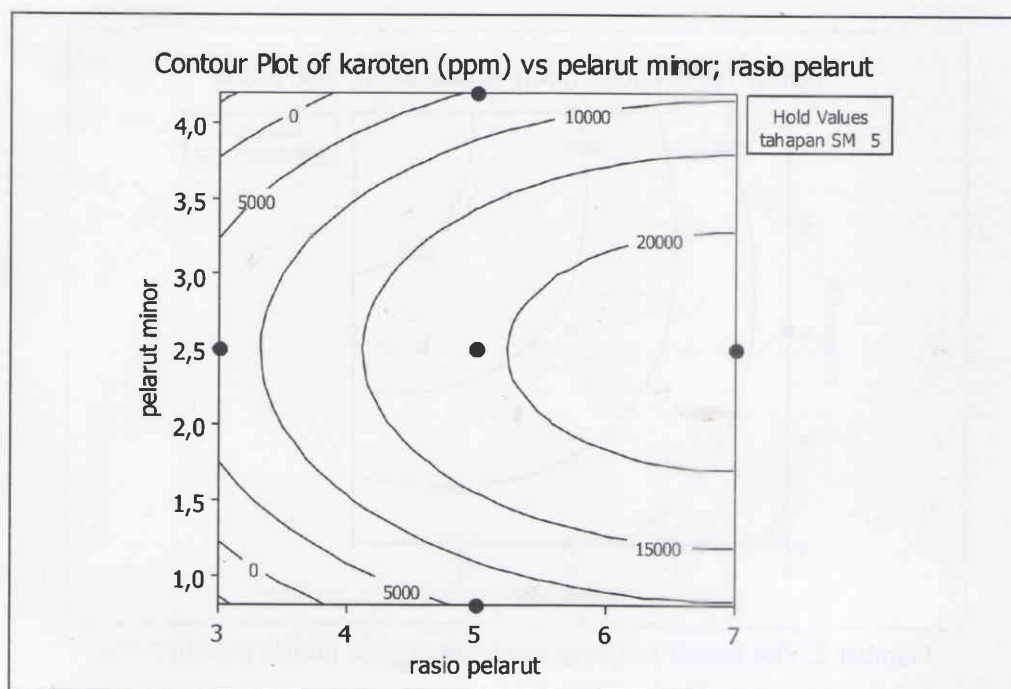
Secara kimia, teknik SM memisahkan karoten dari campuran metil ester CPO dengan melarutkan metil ester dalam pelarut etanol terlebih dahulu. Karoten tidak larut dalam etanol dan berdisosiasi dengan baik dengan asam lemak dalam ester. Sebagian asam lemak dalam ester dapat melarut dalam etanol sehingga penambahan air perlu dilakukan untuk memutuskan ikatan asam lemak dan etanol untuk membentuk misel karoten. Berdasarkan hal ini, keberhasilan menjumpit karoten sangat dipengaruhi penggunaan pelarut mayor dan minor yang dalam teknik *solvolytic micellization*.

Konsentrasi karoten yang dijumpit mencapai nilai optimum pada 23.000 ppm pada penggunaan pelarut air 2,5-3% dan rasio pelarut etanol terhadap ester 1:6 – 1:7

Tabel 2. Resume analisa ANOVA

Model Term	Konsentrasi karoten (ppm)	
	Mean squares	p-value
Pelarut minor (X ₁), linier	+ 13826,5	0,028
Rasio pelarut etanol (X ₁), kuadrat	- 967,1	0,028
Pelarut minor (X ₂), kuadrat	- 4683,7	0,000
Jumlah tahapan SM (X ₃), kuadrat	- 897,4	0,038
(X ₂) x (X ₃), interaksi	+ 1903,8	0,018
R-Sq	95,0	

Studi Awal Penjumputan Karoten Sawit Dengan Teknik Solvolytic
Micellization Menggunakan Pelarut Mator Etanol



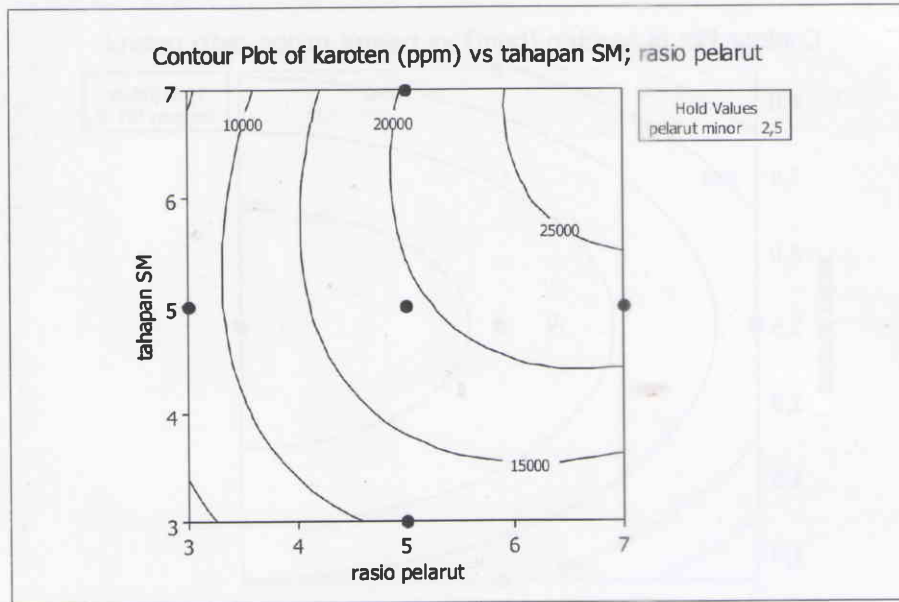
Gambar 1. Plot kontur penjumputan karoten pada tahapan SM 5 kali

(Gambar 1). Konsentrasi karoten awal sebelum SM adalah 532 ppm. Peningkatan jumlah pelarut minor selama proses SM menurunkan capaian konsentrasi yang dapat dijumput (3, 8,9). Pelarut etanol yang bersifat sangat hidrofilik terhadap air dapat mengurangi fungsi kepolaran etanol sebagai pelarut. Kepolaran pelarut etanol menurun, proses solvasi antara etanol dan ester tidak akan berlangsung baik sehingga menyulitkan pemisahan misel karoten. Pada kondisi seperti ini, kandungan ester pada lapisan misel karoten akan relatif tinggi.

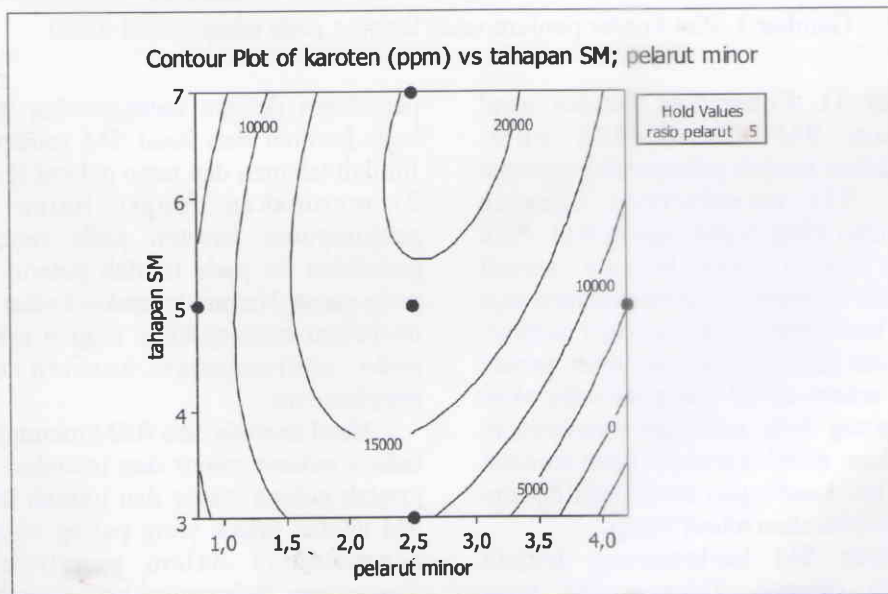
Proses SM berlangsung dengan beberapa tahapan. Tahapan SM yang dilaksanakan pada penelitian ini berada pada interval 3-7 kali tahapan. Proses SM dilakukan berkali-kali sampai pada jumlah yang sudah ditetapkan pada rancangan

percobaan dengan menggunakan lapisan kaya karoten dari hasil SM sebelumnya. Jumlah tahapan dan rasio pelarut (Gambar 2) merupakan fungsi linier untuk penjumputan karoten pada rancangan penelitian ini pada jumlah pelarut minor yang sama. Namun interaksi kedua faktor ini belum menunjukkan tingkat optimum pada penjumputan karoten dalam penelitian ini.

Hasil analisis data RSM menunjukkan bahwa pelarut minor dan interaksi antara jumlah pelarut minor dan jumlah tahapan SM adalah faktor yang paling signifikan pengaruhnya dalam penelitian ini (Persamaan 2). Interaksi kedua faktor juga menunjukkan hasil optimum pada interval tahapan SM 6-7 kali dan jumlah pelarut minor 2,5-3%.



Gambar 2. Plot kontur penjumlahan karoten pada jumlah pelarut 2,5%



Gambar 3. Plot kontur penjumlahan karoten pada rasio pelarut etanol 5

**Studi Awal Penjumputan Karoten Sawit Dengan Teknik Solvolytic
Micellization Menggunakan Pelarut Mator Etanol**

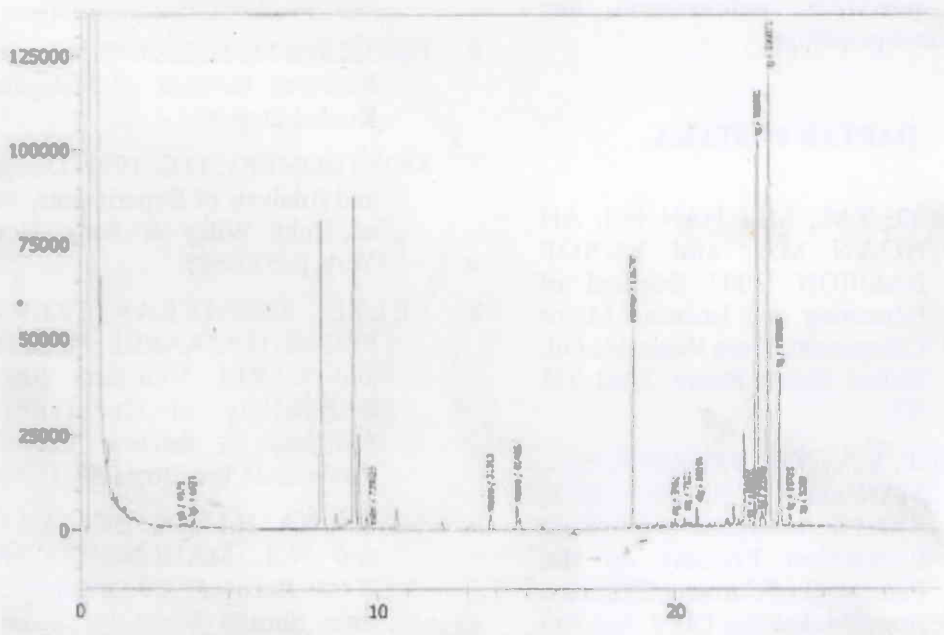
Jumlah pelarut minor air dalam proses SM merupakan faktor positif yang paling berpengaruh pada penjumputan karoten dalam penelitian ini (Persamaan 2). Interaksinya dengan jumlah tahapan SM juga signifikan. Penambahan pelarut minor air berfungsi sebagai pemutus kelarutan asam lemak dengan pelarut mayor etanol sehingga miselisasi antara karoten dan ester dapat terjadi. Konsentrasi optimum yang dapat dijumput pada penelitian ini adalah 23.094 ppm yang diperoleh pada kondisi SM: penggunaan rasio pelarut etanol adalah 5, jumlah pelarut air 2,5% dan jumlah tahapan SM 7 kali.

Konsentrasi karoten hasil teknik SM dianalisa menggunakan metode MPOB

c2. 11 (6). Penjumputan mecanpai kondisi optimum pada run percobaan ke 14. Konsentrasi karoten yang dijumput adalah 23.094 ppm (atau setara dengan terkonsentrasi 43,3 kali), sisa ester yang masih tinggal dalam karoten adalah 32,86%, gliserol 0,5%, monogliserida 2,79% dan digliserida 1,04%. Hasil karoten yang diperoleh setara dengan 34,6% dari karoten awal dalam CPO.

KESIMPULAN DAN SARAN

Pelarut minor air merupakan faktor yang paling mempengaruhi pada proses SM pada penelitian ini. Perlu diteliti, penggunaan alkohol primer lain yang relatif tidak peka terhadap kehadiran air.



Penelitian ini juga perlu dilanjutkan untuk mempertajam interval variabel jumlah pelarut minor air, dengan demikian fungsi pengaruh rasio pelarut mayor dengan jumlah tahapan dapat mencapai titik optimum.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Pusat Penelitian Kelapa Sawit untuk dukungan dana dan fasilitas yang memungkinkan penelitian ini diselesaikan. Peneliti juga mengucapkan terima kasih yang tulus untuk bantuan para teknisi di Laboratorium Pengolahan Hasil dan Mutu, PPKS, selama pelaksanaan penelitian ini: Sabarida, Warnoto, Mariadi, Idjah, Juwita Arida, Alida and Andri selama persiapan, pelaksanaan, dan analisa hasil penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

1. CHOO, Y.M., MEI HAN NG, AH NGAN MA, and YUSOF BASIRON. 2007. Method of Extracting and Isolating Minor Components from Vegetable Oil, United States Patent 7,161,055 B2.
2. LATIP, R.A., Y.B. BAHARIN, CHE MAN, and R.A. RAHMA. 2001. Effect of Adsorption and Solvent Extraction Process on the Percentage of Carotene Extracted from Crude Palm Oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 78:83-87.
3. TAN, B., MOHAMMED H. SALEH, AMHERS, and MASS. 1992. Integrated Process For Recovery of Carotenoids and Tocotrienols From Oil, United States Patent 5,157,132.
4. BAHARIN, B.S., R.A. LATIP, Y.B. CHE MAN, and R. ABDUL RAHMAN. 2001. The Effect of Carotene Extraction System on Crude Palm Oil Quality, Carotene Composition, and Carotene Stability During Storage, J. Am. Oil Chem. Soc. 78:851-855.
5. DARNOKO, D and MUNIR CHERYAN. 2006. Carotenoids from Red Palm Methyl Esters by Nanofiltration, J. Am. Oil Chem. Soc. 83: 365-370.
6. PORIM Test Methods. 2005. Palm Oil Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur.
7. MONTGOMERY, D.C. 1997. Design and Analysis of Experiments, 4th ed. John Wiley & Sons, New York, p: 575-625.
8. FELTL, LADISLAV, VERA PACAKOVA, KAREL, STULIK and KAREL VOLKA. 2005. Reliability of Carotenoid Analyses; A Review, Current Analytical Chemistry 1:93-102.
9. SACHINDRA, N.M., N. BHASKAR, and N.S. MAHENDRAKAR. 2000. Recovery of Carotenoids from Shrimp Waste in Organic Solvents, Waste Management 26:1092-1098.

INDEKS PENGARANG

Alfian, Z	147	Rahutomo, S	27, 37, 119, 127
Andarwulan, N	13	Rivani, M	163
Elisabeth, J	13, 101	Santoso, H	37, 119
Ginting, E.N	37, 127	Sembiring, S. B	147
Ginting, P. A	135	Siahaan, D	1, 13, 101, 163
Harahap, I. Y	47, 67	Sinaga, J	1
Haryati, T	101	Surianto	135
Hasibuan, H. A	163	Susanto, A	77, 135
Herawan, T	147, 163	Sutarta, E.S	37, 55
Hidayat, T.C	67	Tumanggor, A	1
Masyithah, Z	147	Utomo, C	77
Pangaribuan, Y	67	Widiastuti, H	87
Panjaitan, F. R	163	Winarna	27, 55, 119
Prasetyo, A. E	77, 135	Wiratmoko, D	37, 55, 119

INDEKS SUBYEK

aborsi	47	lubang tanam besar	77
amidifikasi	147	mikoriza arbuskula	87
asam laurat	147	mikroenkapsulasi	13
bibit kelapa sawit	87	minyak sawit merah	1, 13, 101
biokatalis	101	olein sawit kasar	1
bunga jantan	47	olein	101
cendawan	87	ombrogen	119
deodorizer	1	pedoagroklimat	37
dietanolamina	147	pirit	55
diferensiasi jenis kelamin	47	RBDPO	101
etanol	163	Response Surface Methodology	147, 163
gambut	27, 119, 135	sex-ratio	47
<i>Ganoderma boninense</i>	77, 135	solvoliytic micellization	163
kacang kedelai	67	tanah sulfat masam	55
karakteristik lahan	27	tanaman sela	67
karoten	1, 13, 163	topogen	119
kompos TKS	127	vitamin E	13
lauril-dietanolamida	147	wilayah perbatasan	37
lipida terstruktur	101		