

OPTIMASI PENJUMPATAN KAROTENOID DARI METIL ESTER SAWIT DENGAN PROSES SOLVOLYTIC MICELLIZATION

Meta Rivani, Frisda R. Panjaitan, Hasrul A. Hasibuan
Donald Siahaan dan Tjahjono Herawan

Abstrak Karotenoid merupakan komponen minor minyak sawit yang memiliki keunggulan nutrisi. Pemanfaatan karotenoid sawit dapat membantu program ketahanan pangan dan memberi nilai tambah pada metil ester (biodiesel). Karotenoid dijumpat dari metil ester sawit melalui proses *solvolytic micellization*. Penelitian ini dilakukan untuk mengoptimasi proses *solvolytic micellization* dengan menggunakan metodologi permukaan tanggap rancangan komposit terpusat. Bahan baku yang digunakan adalah metil ester, metanol dan air. Tiga variabel bebas yang dipilih adalah rasio volume metanol terhadap metil ester, rasio volume air terhadap metanol dan jumlah tahap penjumpatan. Interaksi yang diamati adalah pengaruh optimum tiga variabel bebas terhadap konsentrasi dan *recovery* rata-rata karotenoid. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ketiga variabel bebas berpengaruh signifikan ($R-Sq$ 94,9%) terhadap konsentrasi dan *recovery* karotenoid. Titik optimum konsentrasi dan *recovery* rata-rata karotenoid (60.000 ppm dan 30%) tercapai pada kondisi rasio volume metanol lima kali terhadap volume metil ester, rasio volume air 2,8% terhadap volume metanol dan lima kali tahap penjumpatan.

Kata kunci: karotenoid, metil ester, *solvolytic micellization*, optimasi.

Abstract Carotenoids are minor components of palm oil in which have nutritional benefits. Utilization of palm carotenoids can assist the food safety program and convey added value of the methyl ester (biodiesel). Carotenoids can be extracted from palm methyl esters

via *solvolytic micellization* process. The study aimed to optimize the *solvolytic micellization* process, using the response surface methodology on central composite design. The raw materials used are methyl ester, methanol, and water. The three independent variables chosen are the volume ratio of methanol to methyl ester, the volume ratio of water to methanol, and the extraction stages number. The interactions observed are the optimum effect of the three independent variables to the concentration and average recovery of carotenoids. The results showed that the three independent variables significantly affected ($R-Sq$ 94,9%) to the concentration and average recovery of carotenoids. The optimum point of carotenoids concentration and average recovery (60,000 ppm and 30%) was obtained in conditions of five times methanol volume ratio to methyl esters, 2.8% water volume to methanol and five stages extraction.

Keywords : carotenoids, methyl ester, *solvolytic micellization*, optimization.

PENDAHULUAN

Karakteristik warna jingga kemerahan pada minyak sawit berasal dari sejumlah karotenoid. Minyak sawit mentah (CPO, *crude palm oil*) mengandung karotenoid 500-700 ppm. Jenis karotenoid yang paling besar adalah α -karoten dan β -karoten yaitu sekitar 90% dari total karotenoid dalam CPO. α - dan β -karoten memiliki aktifitas provitamin A, dimana masing-masing senilai 0,9 dan 1,67. Nilai ekuivalensi tersebut 15 kali lebih besar dari retinol wortel dan 300 kali lebih besar dari retinol tomat (Sudram dan Chandarsekharan, 2000). Selain itu, karotenoid juga mengandung antioksidan yang dapat mengurangi resiko kanker dan memiliki sifat antiaterosklerotik. Nilai gizi dan karakter warna karotenoid dapat dimanfaatkan sebagai pewarna alami makanan dan produk farmasi.

Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit

Meta Rivani (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamso No 51 Medan, Indonesia
email: meta_rivani@yahoo.com



Selama ini teknologi rafinasi justru mengurangi kandungan karotenoid dalam minyak sawit (Rossi *et al.*, 2001). Karotenoid dijerap oleh adsorben untuk menghasilkan minyak berwarna cerah. Di sisi lain, beberapa metoda penjumlahan karotenoid melalui rute CPO telah dikembangkan seperti membran (Darnoko dan Cheryan, 2006), kristalisasi (Khachik, 2002), adsorpsi (Latip *et al.*, 2001), fluida super kritis (Moraes *et al.*, 2006) dan penyabunan (Nitsche *et al.*, 1999). Namun, penjumlahan karotenoid melalui rute CPO memiliki kelemahan yaitu kemurnian konsentrat karotenoid dan perolehan yang rendah.

Modifikasi proses penjumlahan karotenoid melalui rute ester tengah dikembangkan, dimana penjumlahan karotenoid melalui rute ester lebih efektif daripada rute CPO. Beberapa penelitian yang menggunakan rute ester antara lain ekstraksi pelarut atau *solvolytic micellization* (SM) (Best *et al.*, 2001; Lamria *et al.*, 2006; dan Panjaitan *et al.*, 2008), dan destilasi molekular (Bastiella *et al.*, 2001).

Prinsip SM adalah pemisahan dua komponen melalui pembentukan misela antara karotenoid dan ester oleh pelarut mayor dan minor. Pelarut mayor bersifat non-polar dan pelarut minor bersifat polar. Beberapa penelitian pendahuluan melaporkan bahwa alkohol berantai pendek, seperti metanol dan etanol, paling efektif berperan sebagai pelarut mayor (Best *et al.*, 2001; Lamria *et al.*, 2006; Panjaitan *et al.*, 2008; dan Tan dan Saleh, 1992). Ketika pelarut mayor dicampurkan secara berlebih ke ester maka akan terbentuk misela karotenoid yang menyebar pada lapisan ester. Misela karotenoid terbentuk karena sebagian besar asam lemak dalam ester terlarut dalam pelarut mayor menjadi bagian hidrofilik. Sebagian asam lemak lainnya akan tetap berikatan dengan ester dan membentuk bagian hidrofobik. Kemudian, pelarut minor seperti air, ditambahkan untuk mengurangi kelarutan metanol terhadap ester. Akibatnya, misela karotenoid hidrofobik akan bergabung dan tersuspensi menjadi lapisan kaya karotenoid. Metoda ini menghasilkan 60-75% perolehan dengan kemurnian maksimal 60.000-100.000 ppm (Lamria *et al.*, 2006 dan Tan dan Saleh, 1992). Kelebihan proses SM dibandingkan proses lain yaitu sederhana, mudah dan efektif.

Integrasi metoda penjumlahan karotenoid melalui rute ester juga tengah dikembangkan dengan capaian kemurnian karotenoid 95% dan 70-90% perolehan (Khachik, 2002; Lamria *et al.*, 2006; dan Tan dan

Saleh, 1992). Integrasi metoda tersebut seperti *solvolytic micellization* (SM)-destilasi-saponifikasi-adsorpsi (Tan dan Saleh, 1992) dan integrasi saponifikasi-ekstraksi pelarut-kristalisasi (Khachik, 2002).

Teknologi penjumlahan karotenoid sawit dapat disinambungkan dengan proses metil ester (biodiesel). Teknologi terpadu ini dikembangkan sebagai bentuk diversifikasi produk sawit yang dapat membantu program ketahanan pangan. Di samping itu, konsentrat karotenoid dari rute ester dapat memberikan nilai tambah pada produksi biodiesel. Penelitian dilakukan untuk mendapatkan kondisi optimum (konsentrasi dan *recovery* karotenoid) proses *solvolytic micellization* melalui rute metil ester.

BAHAN DAN METODE

Penyiapan Bahan Baku Metil Ester

CPO diperoleh dari pabrik kelapa sawit dengan kandungan 485 ppm karotenoid dan asam lemak bebas 3,1%. CPO ditransesterifikasi sesuai dengan formulasi dan metoda yang telah dikembangkan oleh PPKS.

Solvolytic Micellization (SM)

Karotenoid dalam metil ester dijumpit dengan menggunakan metoda SM. Pelarut mayor yang digunakan adalah metanol dan pelarut minor adalah air. Variasi volume metanol teknis adalah 3-7 kali terhadap volume metil ester. Variasi volume air adalah 2,4-3,2% terhadap volume metanol. Proses SM dilakukan pada variasi tahap penjumlahan yaitu 4-7 tahap. Proses SM menggunakan ekstraktor dengan kecepatan pengaduk 500-700 rpm.

Analisa Hasil Penjumlahan

Analisa konsentrat karotenoid menggunakan spektrofotometri UV-1700 SHIMADZU pada panjang gelombang 446 nm. Analisa metil ester menggunakan kromatografi gas GC-14B SHIMADZU dengan kolom DB 5HT dan internal standar metil oleat. Sebelum dianalisa di GC, sampel disilasi menggunakan MSTFA (N-Methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide).

Disain Eksperimen

Metodologi permukaan tanggap (*Response Surface Methodology*, RSM) dipilih untuk



mengoptimalkan proses SM dengan rancangan *Central Composite Design* (CCD). Disain CCD menggunakan 3 variabel bebas (rasio volume metanol, rasio volume air, dan jumlah tahap), 5 level variabel bebas, 20 total percobaan dan 6 pengulangan pada titik pusat. Pengkodean level dan output disain CCD dapat dilihat pada Tabel 1 dan 2. Penentuan titik pusat diperoleh dari percobaan pendahuluan. Analisis CCD menggunakan MINITAB 14.

Tabel 1. Kode level terhadap variabel bebas.

Level	-1,68179	-1	0	1	1,68179
Rasio metanol (v/v)	3	4	5	6	7
Rasio air (v/v)	2,4	2,6	2,8	3	3,2
Tahap	3	4	5	6	7

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_{12} + \beta_{22} X_{22} + \beta_{33} X_{32} + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \dots\dots\dots(a)$$

Y merupakan variabel respon (konsentrasi karotenoid)

β_0 adalah koefisien intersep

β_1 dan β_2 adalah koefisien linier

β_{11} , β_{22} dan β_{33} adalah koefisien kuadratik

X_1 , X_2 dan X_3 adalah variabel bebas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

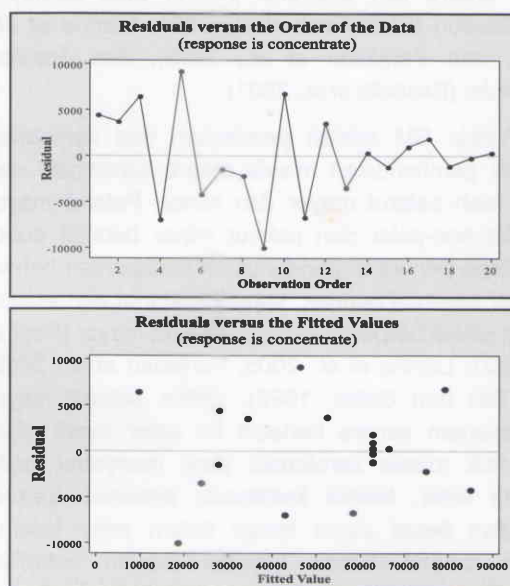
Hasil taksiran parameter menunjukkan bahwa konsentrasi karotenoid yang terjumput dipengaruhi secara signifikan oleh variabel rasio metanol, air dan jumlah tahapan. Hal ini dapat diketahui dari *p-value* pada interaksi regresi kuadratik $\alpha < 0,05$ (Tabel 3) dan kepercayaan disain eksperimen $R\text{-Sq}=94,9\%$ (Tabel 4).

Selain taksiran model, Tabel 4 menunjukkan pula hasil uji parameter variabel respon berdasarkan persamaan (a).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_{12} + \beta_{22} X_{22} + \beta_{33} X_{32} + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

$$Y = 62651,5 + 18000,6 (\text{metanol}) - 7090,1 (\text{air}) + 12670,8 (\text{stage}) - 4876,0 (\text{metanol}^2) - 5766,3 (\text{air}^2) - 6190,7 (\text{stage}^2) + 2149,7 (\text{metanol*air}) + 3551,0 (\text{metanol*stage}) - 124,5 (\text{air*stage})$$

Analisis residual selanjutnya adalah memeriksa plot antara residual dengan model taksiran dan model order. Pada Gambar 1 terlihat bahwa titik-titik membentuk pola acak sehingga disimpulkan bahwa model regresi kuadratik telah sesuai dengan ketersediaan data.



Gambar 1. Grafik analisis residual.

Tabel 2. Output disain CCD.

Run No.	Rasio metanol	Rasio air	Tahap	Run No.	Rasio metanol	Rasio air	Tahap
1	-1	-1	-1	11	0	-1,68179	0
2	1	-1	-1	12	0	1,68179	0
3	-1	1	-1	13	0	0	-1,68179
4	1	1	-1	14	0	0	1,68179
5	-1	-1	1	15	0	0	0
6	1	-1	1	16	0	0	0
7	-1	1	1	17	0	0	0
8	1	1	1	18	0	0	0
9	-1,68179	0	0	19	0	0	0
10	1,68179	0	0	20	0	0	0

Tabel 3. Tabel analisis varian.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	9	8.592.243.719	8.592.243.719	954.693.747	20,76	0,000
Linear	3	7.304.230.761	7.304.230.761	2.434.743.587	52,94	0,000
Square	3	1.150.040.747	1.150.040.747	383.346.916	8,34	0,004 *
Interaction	3	137.972.210	137.972.211	45.990.737	1,00	0,432
Residual Error	10	459.890.636	459.890.636	45.989.064		
Lack-of-Fit	5	452.794.804	452.794.804	90.558.961	63,81	0,000
Pure Error	5	7.095.832	7.095.832	1.419.166		
Total	19	9052134355				

* Nilai interaksi signifikan ($\alpha < 0,05$)

Tabel 4. Hasil taksiran model.

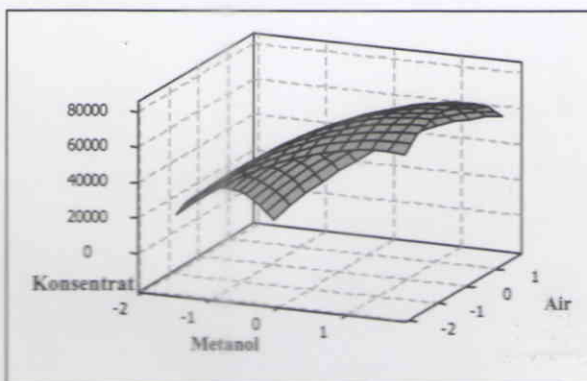
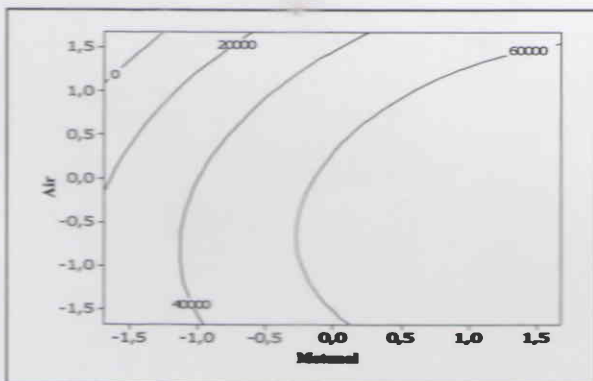
Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	62.651,5	2.766	22,652	0,000
Metanol	18.000,6	1.835	9,809	0,000
Air	-7.090,1	1.835	-3,864	0,003
Stage	12.670,8	1.835	6,905	0,000
Metanol	-4.876,0	1.786	-2,730	0,021
Air	-5.766,3	1.786	-3,228	0,009
Stage	-6.190,7	1.786	-3,466	0,006
Metanol	2.149,7	2.398	0,897	0,391
Metanol	3.551,0	2.398	1,481	0,169
Air	-124,5	2.398	-0,052	0,960

S = 6782 R-Sq = 94,9% R-Sq(adj) = 90,3%

Grafik permukaan tanggap (Gambar 2) menunjukkan bahwa rasio volume metanol dan air sangat berpengaruh signifikan terhadap konsentrasi karotenoid sawit. Pada titik pusat tahap penjumlahan (stage=5, kode=0) diperoleh konsentrasi karotenoid 60.000 ppm. Konsentrasi optimum (>60.000 ppm) diperoleh pada kondisi rasio volume metanol 6-7 terhadap volume metil ester dan rasio volume air 2,6-2,8% terhadap volume metanol. Oleh karena itu,

konsentrasi karotenoid optimal akan tercapai jika rasio volume metanol seimbang dengan rasio volume air.

Beberapa literatur melaporkan bahwa metanol membentuk misela karotenoid pada lapisan ester. Air sebagai air mengurangi kelarutan metanol sehingga terbentuk dua lapisan yaitu kaya ester (lapisan atas) dan kaya karotenoid (lapisan bawah) (Lamria *et al.*, 2006; Panjaitan *et al.*, 2008; dan Tan dan Saleh, 1992).



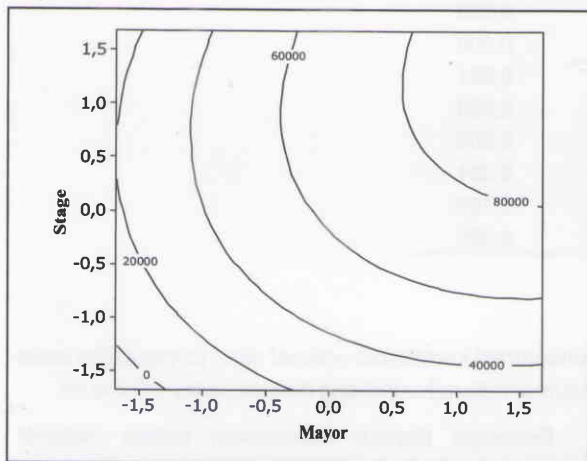
Gambar 2. Grafik permukaan tanggap terhadap variasi rasio volume metanol dan air pada titik pusat tahap (stage 5).



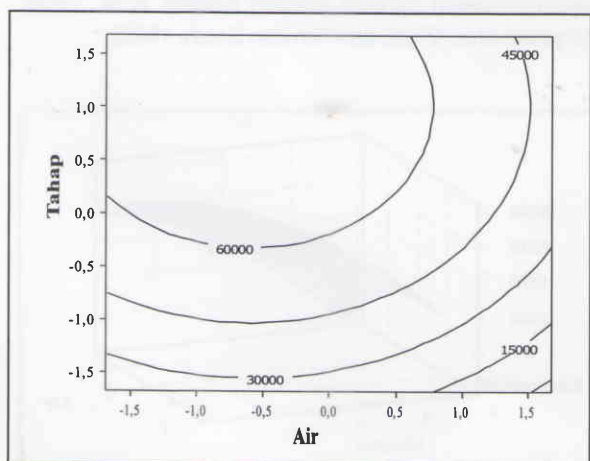
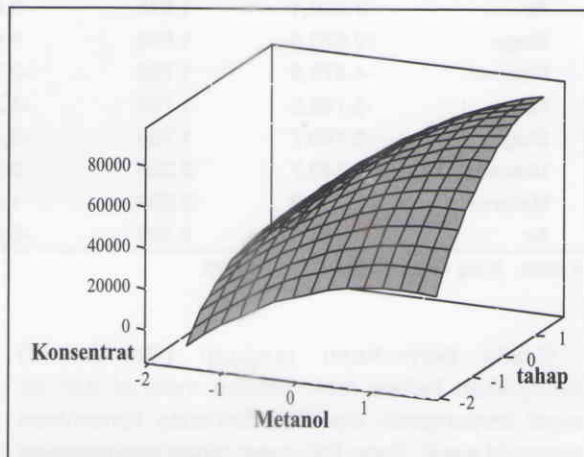
Grafik permukaan tanggap pada Gambar 3 menunjukkan rasio volume metanol dan jumlah tahap penjemputan berpengaruh terhadap konsentrasi karotenoid. Pada titik pusat rasio volume air (air=2,8%, kode=0) diperoleh konsentrasi karotenoid 60.000 ppm. Konsentrasi optimum (>60.000 ppm) diperoleh pada kondisi rasio volume metanol 6-7 terhadap volume metil ester dan lebih dari 5 kali tahap penjemputan. Artinya, untuk mendapatkan konsentrat optimal maka penjemputan harus dilakukan berulang dengan rasio volume metanol dan jumlah tahap penjemputan yang efektif. Berdasarkan teori diketahui bahwa penjemputan berulang menghasilkan konsentrat lebih tinggi. Penjemputan tidak efektif ketika metanol lewat jenuh terhadap ester sehingga misela karotenoid sulit terbentuk (Tan dan Saleh, 1992).

Grafik permukaan tanggap (Gambar 4) menunjukkan bahwa rasio volume air dan jumlah tahap penjemputan berpengaruh terhadap konsentrasi karotenoid sawit. Pada titik pusat rasio volume metanol (metil ester : metanol= 1 : 6, kode=0) diperoleh konsentrasi karotenoid 60.000 ppm. Konsentrasi optimum (>60.000 ppm) diperoleh pada kondisi rasio volume air 2,6-2,8% terhadap volume metanol dan lebih dari 5 kali tahap penjemputan.

Konsentrasi karotenoid akan optimal jika penjemputan dilakukan berulang dengan rasio volume pelarut air dan jumlah tahap penjemputan efektif. Akan tetapi, penambahan air yang berlebihan akan menyebabkan misela karotenoid menjadi tidak terkonsentratkan (Tan dan Saleh, 1992).



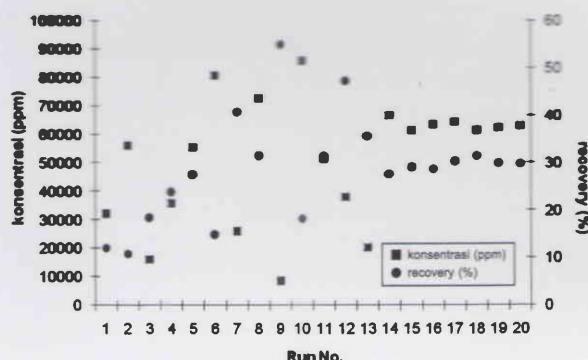
Gambar 3. Grafik permukaan konsentrat terhadap variasi rasio volume metanol dan jumlah tahap penjemputan pada titik pusat rasio volume air (2,8%).



Gambar 4. Grafik permukaan konsentrat terhadap variasi rasio volume air dan jumlah tahap penjemputan pada titik pusat rasio volume metanol (ester:metanol=1:6).

Selektivitas pelarut terhadap zat yang dijumpit diinterpretasikan dengan *recovery*. Pada penelitian ini *recovery* diperoleh dari perbandingan antara konsentrasi karotenoid yang terjumpt terhadap konsentrasi karotenoid dalam bahan baku metil ester. Idealnya, *recovery* harus memberikan efektifitas dan efisiensi penggunaan pelarut dan jumlah tahap penjumpitan.

Pada Gambar 5 diketahui bahwa tiap variasi (metanol, pelarut air dan tahap) sangat mempengaruhi *recovery*. Pada variabel titik pusat (0, 5, 2,8%) diperoleh *recovery* rata-rata 30% konsentrat karotenoid. *Recovery* akan tetap pada nilai yang sama meskipun jumlah tahap bertambah. Hal ini disebabkan pelarut telah jenuh terhadap karotenoid yang dijumpit.



Gambar 5. *Recovery* karotenoid pada tiap run percobaan.

Komposisi asam lemak dan kadar ester pada bahan baku metil ester menentukan efektifitas penjumpitan karotenoid. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi bahan baku metil ester yang digunakan. Pada Tabel 5 dapat diketahui bahwa karakteristik bahan baku berpengaruh terhadap *recovery* dan konsentrasi penjumpitan karotenoid.

Tabel 5. Karakterisasi bahan baku metil ester dan konsentrat karotenoid.

Metil ester	Satuan	Sampel A	Sampel B	Sampel B
Karotenoid metil ester	ppm	559	589	525
Rasio metanol	% vol	1:6	1:6	1:6
Rasio air	% vol	2,6	2,8	3,5
Jumlah tahap	tahap	6	6	6
Karotenoid konsentrat	ppm	63316	57950	58564
Recovery	%	30	28	28

KESIMPULAN

Penjumpitan karotenoid dari metil ester sawit menghasilkan konsentrasi optimum 60.000 ppm dan *recovery* rata-rata 30% pada kondisi rasio volume metanol; air; tahap = 5; 2,8%; 5. Karakteristik bahan baku metil ester mempengaruhi konsentrasi dan *recovery* karotenoid, dimana kadar ester yang baik untuk proses *solvolytic micellization* adalah 92-95 % ester.

Konsentrat karotenoid yang dihasilkan masih mengandung sejumlah ester. Oleh karena itu, karotenoid perlu dipurifikasi untuk memenuhi kriteria pangan. Selain itu, perlu diteliti lebih lanjut secara farmakologi bagaimana pengaruh pro aktivitas vitamin A jika proses penjumpitan karotenoid dilakukan melalui rute ester CPO.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada PT. Perkebunan Nusantara IV sebagai penyandang dana penelitian melalui Penelitian Kerjasama 2008-2010. Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada seluruh teknisi Kelompok Peneliti Pengolahan Hasil dan Mutu yaitu Juwita Arida, Wamoto, Mariadi, Alida Lubis dan Andri Sahputra.

DAFTAR PUSTAKA

- Bastiella C.B., E.B. Moares., R.M. Filho, and M.R. Wolf Maciel. 2001. Molecular distillation process for recovering biodiesel and carotenoids from palm oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 98-100(1-9): 1149-1159.
- Best, B., H. Katja, F. Rainer, O. Barbara, and S. Joachim. 2001. Process for solvent extraction of hydrophobic compounds. US Patent. 6265593.
- Darnoko, D. and M. Cheryan. 2006. Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration. *Journal of American Oil Chemist Society*. 83: 365-370.
- Khachik, F. 2002. Process for purification and crystallization of palm oil carotenoids. International application published under The Patent Cooperation Treaty (PCT) No. WO0204415.

- Lamria, M., T.H. Soerawidjaja, and D., Siahaan. 2006. Solvolytic Micellization in carotene recovery from palm biodiesel. Proceeding International Oil Palm Conference. Bali, Indonesia. 330-338.
- Latip, R.A., Y.B. Baharin, Che Man, and R.A. Rahman. 2001. Effect of adsorption and solvent extraction process on the percentage of carotene extracted from crude palm oil. Journal of American Oil Chemist Society. 78:83-87.
- Moraes, E.B., E.T.A. Mario, R.W.M. Maria, and M.F. Rubens. 2006. Simulation and optimization of supercritical extraction process for recovering vitamin A. Applied Biochemistry and Biotechnology. 132(1-3): 1041-1050.
- Nitsche, M., J. Wilhelm, and J. Volkmar. 1999. Process for obtaining carotene from palm oil. U.S. Patent No. 5902890.
- Panjaitan, F.R., D. Siahaan, T. Herawan, M. Rivani, dan H. A. Hasibuan. 2008. Studi awal penjumlahan karoten sawit dengan teknik solvolytic micellization menggunakan etanol. Jurnal Penelitian Kelapa Sawit. 16(3) : 163-170.
- Rossi, M., M. Gianazza, C. Alamprese, and F. Stagna. 2001. The effect of bleaching and physical refining on color and minor component of palm oil. Journal of American Oil Chemist Society. 78 (10): 1051-1055.
- Sudram, K. and N. Chandarsekharan. 2000. Nutritional properties of palm oil and its components. In B.S. Baharin, Y.B. Man, dan R.A. Rahman (Eds.). Advances in Palm Oil Research. Malaysia Palm Oil Board. 1061-1090.
- Tan, B. and M.H. Saleh. 1992. Integrated process for recovery of carotenoids and tocotrienols from oil. U.S. Patent No. 5157132.