

PEMILIHAN MATRIKS DAN PENENTUAN KONDISI PROSES DESTILASI MOLEKULAR PADA PENJUMPATAN KAROTENOID SAWIT

Meta Rivani, T. Herawan, dan D. Siahaan

Abstrak Karotenoid merupakan pro-vitamin A yang bermanfaat bagi manusia. Karotenoid banyak digunakan pada industri makanan, farmasi dan kosmetik. Karotenoid dapat dijumpat dari bahan baku dengan berbagai teknologi, salah satunya adalah destilasi molekular. Proses destilasi karotenoid dilakukan berdasarkan perbedaan titik didih antara ester merah dan karotenoid. Larutan pelindung (matriks) dibutuhkan dalam proses ini karena karotenoid bersifat termosensitif. Tulisan ini membahas tentang pemilihan matriks, optimasi persentase penambahan matriks dalam ester dan suhu destilasi untuk mendapatkan konsentrasi karotenoid yang tinggi. Bahan baku yang digunakan adalah ester merah sawit dengan kandungan karotenoid sebesar 9.215 ppm dan ester sebesar 89,53%. Penelitian dilakukan dua tahap. Tahap pertama adalah pemilihan matriks. Tahap kedua adalah optimasi persentase penambahan matriks dan suhu proses dengan menggunakan matriks terpilih dari tahap pertama. Hasil pemilihan matriks menunjukkan bahwa RBD Olein adalah matriks yang paling baik melindungi karotenoid selama proses destilasi molekular berlangsung. Adanya RBD Olein dalam ester merah sawit meningkatkan konsentrasi karotenoid minimal 3 kali dari konsentrasi awal. Proses destilasi molekular yang bersuhu 160 hingga 170°C pada 10^{-3} mmBar, kecepatan wiper 375 rpm, dan penambahan RBD Olein sebesar 1 hingga 2% (b/b) menghasilkan karotenoid dengan konsentrasi 30.000 ppm, *recovery* optimum lebih dari 60% dan kandungan

ester optimum kurang dari 2%. Produk karotenoid yang dihasilkan memiliki gugus fungsi kimia yang hampir sama dengan karotenoid komersil.

Kata kunci : karotenoid sawit, ester merah, destilasi molekular, matriks, suhu

Abstract Carotenoids is pro-vitamin A which is beneficial for human body. It is widely used in food, pharmacy, and cosmetic industries. It is able to be extracted from raw material by many technologies, one of them is molecular distillation. It is operated based on the boiling point difference between red ester and carotenoids. However, a matrix is needed in this process since carotenoid is a thermosensitive. This paper discuss about matrix selection, optimization of matrix percentage addition in red ester and distillation temperature in order to obtain high carotenoids concentration. The raw material used is red palm ester which contained 9,215 ppm carotenoid and 89.53% ester. The study was conducted in two steps. The first was selecting the appropriate matrix. The second was optimizing of matrix addition percentage and distillation temperature by applying selected matrix from the first step. Matrix selection results RBD Olein as the best matrix in carotenoids protecting during the molecular distillation process. RBD Olein in red ester is able to rise three times of carotenoids concentration from its initial concentration. Molecular distillation process at temperature 160 to 170°C pada 10^{-3} mmBar, wiper velocity 375 rpm, and RBD Olein addition 1 to 2% (w/w) produces carotenoids with concentration 30,000 ppm, recovery more than 60% and ester residue less than 2%. Carotenoid produced has closely similar chemical functional group with the commercial carotenoids.

Keywords : palm carotenoid, red ester, molecular distillation, matrix, temperature.

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

PENDAHULUAN

Bahan alami mulai diminati untuk menggantikan bahan sintetis karena dipercaya lebih aman daripada bahan sintetis dan memiliki kandungan nutrisi lebih baik. Salah satu bahan alami yang memiliki potensi pasar adalah senyawa karotenoid.

Karotenoid adalah pro-vitamin A yang penting bagi tubuh manusia. Vitamin A berfungsi sebagai antioksidan, anti kanker, anti penyumbatan pembuluh darah, anti pembengkakan, dan membantu perkembangan retinol janin (Edem, 2002; Thurnham, 2007). Karotenoid memiliki 11 ikatan rangkap yang rentan teroksidasi menghasilkan produk degradatif karotenoid, seperti cis-karoten (nilai nutrisi rendah) atau apokarotenoid (nilai nutrisi tidak ada). Oksidasi karotenoid disebabkan suhu, oksigen dan cahaya. Oleh karena itu, diperlukan teknologi penjumlahan karotenoid yang tepat agar tidak mengubah struktur kimia karotenoid.

Karotenoid dapat dijumpai dari ester merah (*red fatty acid methyl ester*). Ester merah sawit adalah ester yang dibuat dari CPO (*crude palm oil*) sehingga ester merah memiliki tampilan warna cairan merah kekuningan dan mengandung 500-800 ppm karotenoid.

Karotenoid dalam ester lebih mudah dijumpai daripada karotenoid dalam CPO (Rivani *et al.*, 2009). Beberapa teknologi penjumlahan karotenoid dari ester yaitu *solvolytic micellization* (Panjaitan *et al.*, 2008; Rivani *et al.*, 2009), dan destilasi molekular (Bastiella *et al.*, 2002; Bastiella *et al.*, 2006; Ito *et al.*, 2006).

Destilasi molekular atau *short path distillation* adalah teknologi pemisahan yang digunakan untuk bahan termosensitif dan volatilitas rendah, seperti karotenoid. Hal ini disebabkan kontak panas pada kolom destilasi berlangsung cepat (*short-path*) (Lutisan *et al.*, 2002; Moares *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2006; dan Martins *et al.*, 2006).

Ada beberapa hal penyebab kontak panas berlangsung cepat. Pertama, ketebalan lapisan umpan di dinding kolom destilasi yang dibentuk oleh *rolling wiper* berpengaruh pada laju perpindahan panas umpan. Lapisan yang tipis dan merata memperbesar luas kontak bahan dengan panas sehingga laju perpindahan panas berlangsung cepat. Kedua, sistem vakum pada destilasi molekular berfungsi menurunkan titik didih. Hal ini mempercepat penguapan umpan bertitik didih rendah pada lapisan film. Ketiga, posisi

kondensor dekat dengan kolom destilasi sehingga bahan yang menguap terkondensasi lebih cepat. Sebaliknya, bahan yang tidak menguap akan tetap di dinding kolom dan perlahan turun masuk ke alur residu (Bastiella *et al.*, 2002; Xubin *et al.*, 2005).

Meskipun destilasi molekular dapat digunakan untuk bahan termosensitif, seperti karotenoid, namun dibutuhkan matriks sebagai pelindung panas. Karotenoid mulai rusak 1% pada 100°C (1 atm) selama 30 menit dan semakin rusak dengan bertambahnya waktu dan suhu (Alyas *et al.*, 2006). Panas mendegradasi 20%-30% karotenoid selama 20 menit pada 170°C (1 atm) dan mendegradasi 85-90% karotenoid pada 210°C (1 atm) selama 20 menit (Sampaio *et al.*, 2012).

Pemilihan matriks pada proses destilasi molekular didekati dari sifat fisika kimianya. Sifat fisika matriks seperti titik didih dan viskositas. Sifat kimia matriks seperti komposisi asam lemak, kelarutan dan stabilitas oksidasi.

Penggunaan matriks pada proses destilasi berfungsi melindungi karotenoid dari suhu ketika ester diuapkan. Matriks harus bertitik didih lebih tinggi dari ester (310°C, 1 atm) tetapi lebih rendah daripada karotenoid (630°C, 1 atm) sebab titik didih matriks yang tinggi akan menurunkan laju evaporasi matriks. Laju evaporasi matriks yang rendah mengurangi resiko kerusakan karotenoid.

Penambahan matriks dalam umpan mempengaruhi viskositas fluida. Viskositas berbanding terbalik dengan laju alir umpan dan berbanding lurus dengan ketebalan lapisan film (Bastiella *et al.*, 2002; Lutisan *et al.*, 2002; dan Xubin *et al.*, 2005). Viskositas tinggi menurunkan laju alir umpan dan menyebabkan lapisan film tebal. Laju alir rendah dan film tebal meningkatkan waktu kontak panas dengan karotenoid. Hal ini dapat menurunkan efektifitas destilasi dan beresiko merusak karotenoid.

Matriks harus larut dalam umpan agar perlindungan matriks merata di molekul karotenoid. Karotenoid larut dalam lemak dan kelarutannya semakin tinggi pada asam lemak tidak jenuh. Monde *et al.* (2009), melaporkan bahwa karotenoid tertinggi (3.575 ppm) diperoleh pada minyak sawit yang mengandung 57% asam lemak tidak jenuh dan 43% asam lemak jenuh. Sebaliknya, karotenoid terendah (832 ppm) diperoleh pada minyak sawit yang



Tabel 1. Sifat fisika kimia matriks, ester merah sawit, beta karoten.

Karakter	Matriks		Bahan baku		Komponen minor
	Minyak jagung	RBD Olein	Gliserol	Ester merah sawit	Beta karoten
Asam/ester palmitat (C16:0) (%)	11-13	38-42	-	37-43	-
Asam/ester oleat (C18:1) (%)	20-30	40-45	-	39-44	-
Asam/ester linoleat (C18:2) (%)	50-60	10-13	-	9-12	-
Berat molekul	270	280	92	275	537
Viskositas (cP) (20°C)	44	40	1.400	5 (40°C)	-
Titik didih (°C) (1 atm)	235	360	290	310	630

*data sekunder

mengandung 48% asam lemak tidak jenuh dan 52% asam lemak jenuh.

Huo *et al.*, 2007, melakukan uji miselisasi kelarutan karotenoid pada asam lemak. Hasil uji menunjukkan bahwa alfa dan beta karoten termiselisasi dengan baik (>13%) pada asam lemak tidak jenuh (C18:1 dan C18:2) daripada asam lemak jenuh. Miselisasi kelarutan berhubungan dengan kemampuannya melarut tapi mudah dipisahkan (akibat pembentukan misel) dari asam lemak pelarutnya.

Selain berpengaruh pada kelarutan, komposisi asam lemak juga berpengaruh pada stabilitas oksidasi. Zeb (2011) melaporkan bahwa asam palmitat dan stearat lebih stabil melindungi karotenoid daripada asam lemak jenuh lain. Asam oleat lebih stabil melindungi karotenoid daripada asam lemak tidak jenuh lain. Namun, karotenoid lebih mudah teroksidasi (degradasi 9%) dalam asam oleat daripada dalam asam palmitat (degradasi 1%) selama 14 jam, 110°C dan laju alir udara 20 l/jam. Hal ini disebabkan asam oleat memiliki ikatan rangkap yang juga rentan teroksidasi oleh panas.

Pemilihan matriks yang tepat dan kondisi proses destilasi yang sesuai mempengaruhi konsentrasi produk karotenoid. Ada tiga jenis matriks yang akan diseleksi berdasarkan uraian literatur di atas, yaitu minyak jagung, RBD Olein dan gliserol. Karakter matriks, ester merah sawit dan karotenoid tersaji pada Tabel 1. Tulisan ini akan menjelaskan pengaruh karakteristik fisika kimia tiga jenis matrik terhadap peningkatan konsentrasi karotenoid pada proses destilasi molekular. Dari tiga jenis matriks yang diseleksi maka matriks yang menunjukkan performa terbaik (dengan indikator peningkatan konsentrasi

karotenoid dan *recover*) akan digunakan pada tahap optimasi. Selain itu, tulisan ini juga membahas titik-titik optimum proses destilasi molekular yang dapat menghasilkan konsentrasi karotenoid tinggi.

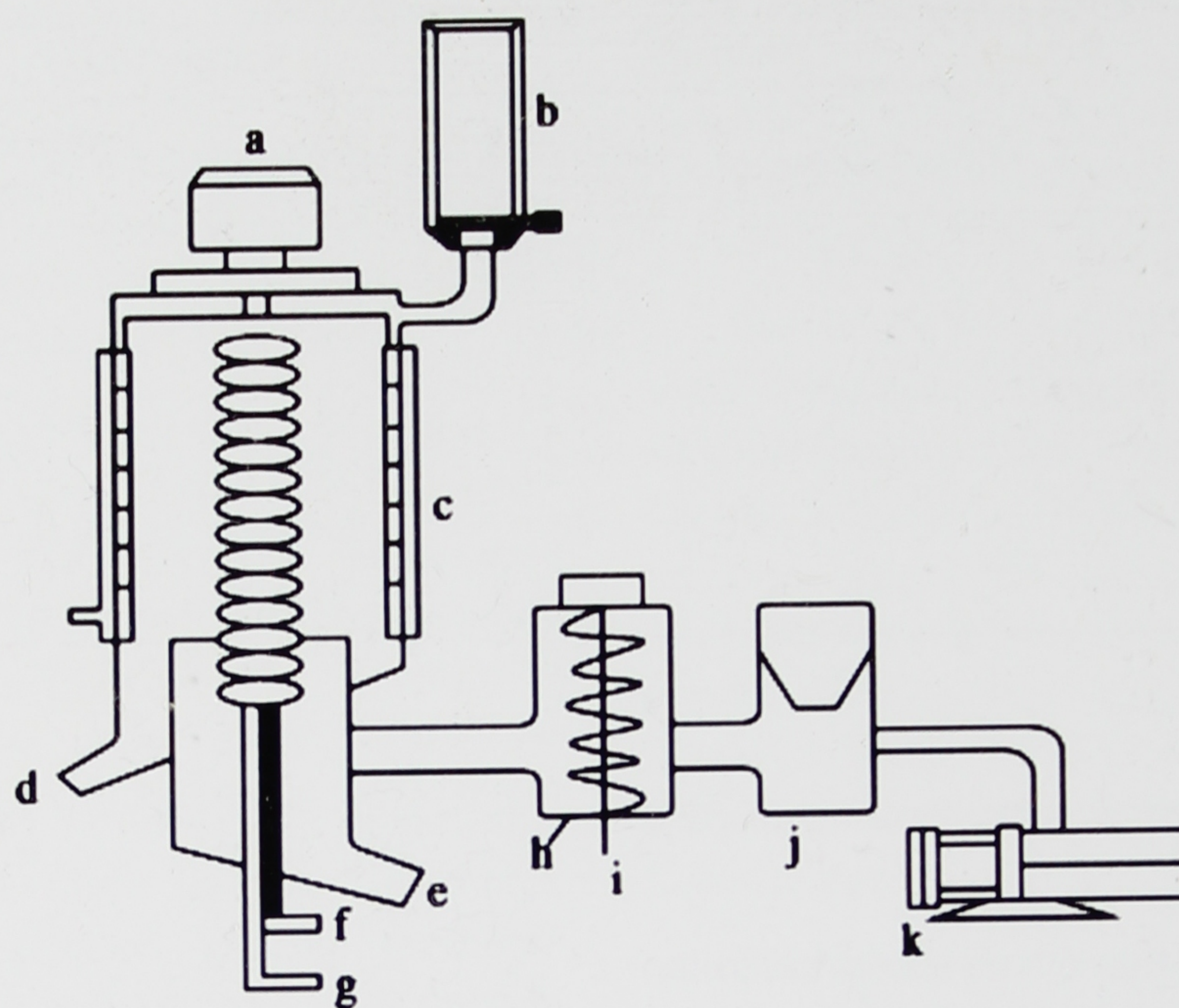
BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan baku adalah ester merah sawit yang diperoleh dari proses transesterifikasi CPO. Kemudian, konsentrasi karotenoid dalam ester merah dipekatkan dengan proses solvolitik miselisasi (Rivani *et al.*, 2009). Kandungan karotenoid dalam ester merah sawit yang telah mengalami proses pemekatan adalah 9.215 ppm dan kandungan ester 89,53%. Matriks yang dipemilihan adalah minyak jagung, *Refined Bleached Deodorized Palm Olein* (RBD Olein) dan gliserol. Standar metil ester oleat dan *mixed-carotene* diperoleh dari Sigma Aldrich. Peralatan yang digunakan adalah destilator molekular (*Short part distillator*), bertipe *falling film* SPD KDL 5 dari UIC Gmbh, Jerman (Gambar 1).

Metode

Penelitian dilakukan dua tahap yaitu pemilihan matriks dan optimasi destilasi. Pada tahap pertama, 1% (b/b) matriks dan ester merah dicampurkan secara homogen. Campuran tersebut didestilasi pada kolom destilasi dengan suhu 160 dan 180°C, suhu internal kondensor 20°C, kecepatan *wiper* 375 rpm dan tekanan 10⁻³ mmBar. Prosedur yang sama dilakukan pada semua matriks. Matriks yang menghasilkan konsentrasi dan *recovery* karotenoid tertinggi digunakan sebagai matriks pada tahap kedua.



Gambar 1. Skema alat destilasi molekular (KDL 5) (Jiang et al., 2006).

Keterangan :

a. motor pengaduk; b. penampung umpan; c. rolling wiper; d. penampung residu; e. penampung destilat; f. Inlet kondensor; g. Outlet kondensor; h. Inlet kondensor; i. Outlet kondensor; j. Cold trap; k. rotary vacuum pump

Tabel 2. Pengkodean level.

Kode Level	Matriks (%b/b)	Suhu kolom (°C)
-1,4142	0,5	145
-1	1	150
0	2	160
1	3	170
1,4142	3,5	175

Tabel 3. Disain CCD.

Kode Level	Matriks (%b/b)	Suhu kolom (°C)
1	-1,00000	-1,00000
2	-1,00000	1,00000
3	1,00000	-1,00000
4	1,00000	1,00000
5	-1,41421	0,00000
6	1,41421	0,00000
7	0,00000	-1,41421
8	0,00000	1,41421
9	0,00000	0,00000
10	0,00000	0,00000
11	0,00000	0,00000
12	0,00000	0,00000

Tahap kedua, optimasi menggunakan rancangan komposit terpusat (*Central Composite Design, CCD*). CCD terdiri dari 2 variabel bebas (% b/b matriks dan suhu kolom) dan 5 level variasi. Variabel tetap adalah matriks terpilih, suhu internal kondenser 20°C, kecepatan *wiper* 375 rpm dan tekanan 10⁻³ mmBar. Variabel yang diamati adalah konsentrasi karotenoid (ppm), konsentrasi ester (%), dan *recovery* (%). Pengkodean level, disain CCD, dan persamaan tersedia pada Tabel 2, Tabel 3 dan persamaan (1). CCD dianalisis dengan Statistica 8, Statsoft Inc.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \dots \dots \dots (1)$$

Keterangan : Y merupakan variabel respon (konsentrasi karotenoid)

β_0 adalah koefisien intersep

β_1 and β_2 adalah koefisien linier

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

X_1 , X_2 and X_3 adalah variabel bebas.



Analisa sampel

Kadar karotenoid (ppm) dianalisa dengan spektrofotometri UV-1700 Shimadzu pada panjang gelombang 446 nm. Kadar ester (%) dianalisa dengan kromatografi gas GC-14B Shimadzu yang dilengkapi *flame ionization detector* (FID), kolom DB 5HT dan suhu detektor 370°C. Identifikasi spektra infra merah karotenoid dilakukan dengan *Fourier transform infra red* FTIR ALPHA T Bruker.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemilihan Matriks

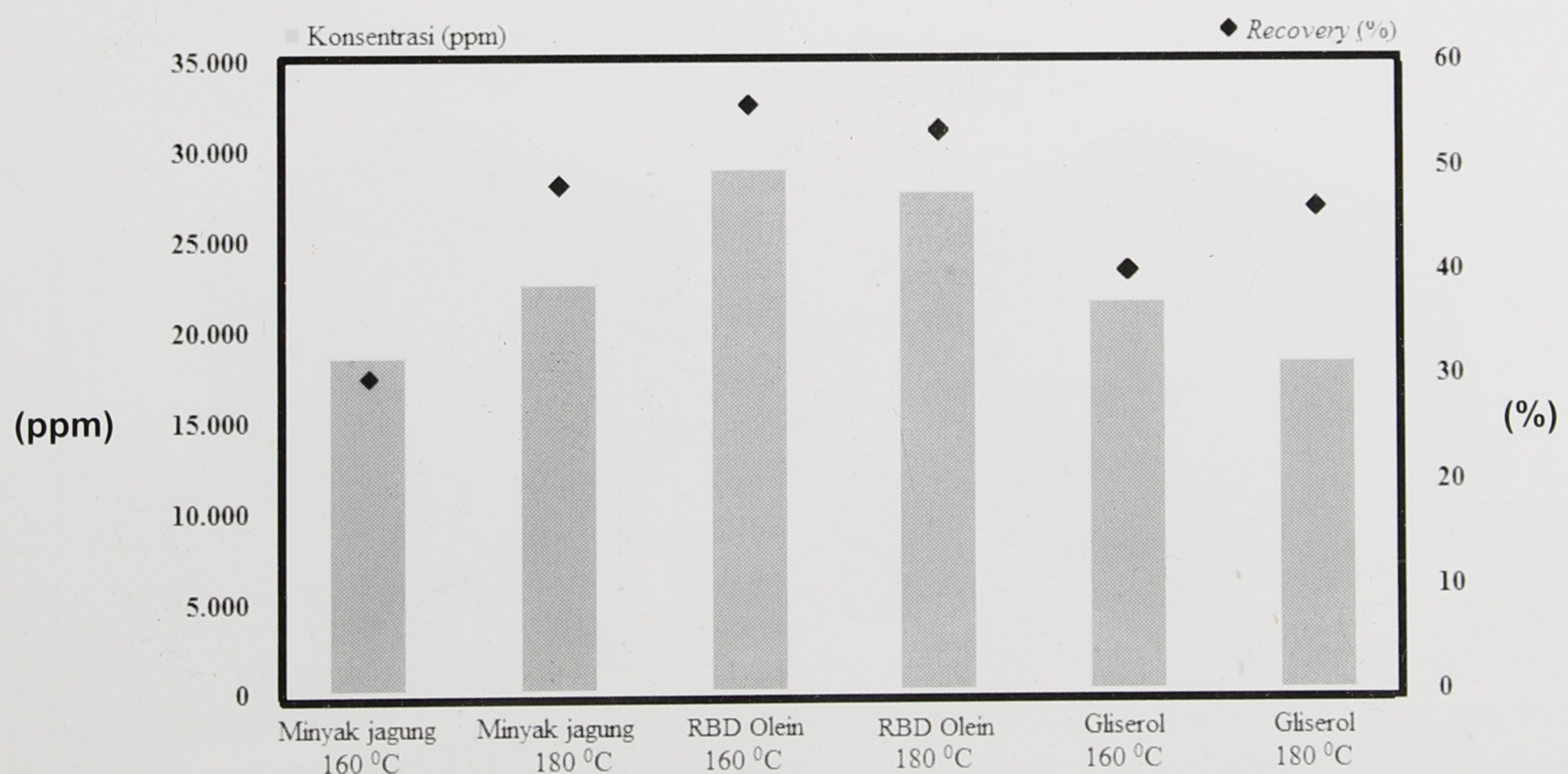
Proses destilasi molekular dapat digunakan untuk menjumpat karotenoid dari ester merah. Penggunaan matriks dalam larutan ester merah dapat melindungi karotenoid dari resiko panas. Hal ini diketahui dari peningkatan konsentrasi karotenoid sebesar dua kali lipat dari konsentrasi awalnya (Gambar 2). Di antara matriks yang diseleksi, RBD Olein adalah matriks yang paling baik melindungi karotenoid, dimana dihasilkan konsentrasi karotenoid tiga kali lebih besar daripada konsentrasi karotenoid awal (Gambar 2).

Matriks RBD Olein mampu melindungi karotenoid secara optimal karena sifat fisika kimianya memenuhi syarat matriks seperti yang sudah dijelaskan di pendahuluan. RBD Olein memiliki titik didih lebih tinggi daripada ester merah sawit dan matriks lain (Tabel 1). Titik didih tinggi mengurangi laju evaporasi sehingga

perlindungan karotenoid optimal. Selain itu, viskositasnya yang rendah menyebabkan laju alir tinggi dan tebal film tipis (Tabel 1). Hal ini mempersingkat kontak panas dengan fluida sehingga kerusakan karotenoid dapat diminimalkan.

Komposisi asam oleat pada RBD Olein lebih tinggi dari matriks lain (Tabel 1). Adanya asam oleat yang tinggi menyebabkan karotenoid semakin mudah termiselisasi dari asam lemak pelarutnya sehingga konsentrasi karotenoid meningkat. Namun, pada suhu destilasi lebih tinggi (180°C) konsentrasi karotenoid turun (Gambar 2). Hal ini disebabkan ikatan rangkap pada RBD Olein mulai mengalami oksidasi sehingga kemampuannya melindungi karotenoid dari panas menurun. Oleh karena itu, matriks RBD Olein hanya akan efektif menjumpat karotenoid pada suhu tidak lebih dari 180°C.

Peningkatan suhu tidak menurunkan konsentrasi karotenoid pada penggunaan matriks minyak jagung meskipun konsentrasi karotenoid yang dihasilkan tidak lebih tinggi dari penggunaan RBD Olein (Gambar 2). Karotenoid dalam minyak jagung mudah termiselisasi karena kandungan asam lemak tidak jenuh yang tinggi (Tabel 1). Oleh karena itu, konsentrasi karotenoid dalam matriks minyak jagung meningkat seiring bertambah suhu. Namun di sisi lain, minyak jagung memiliki asam lemak jenuh yang rendah sehingga meskipun kemampuan miselisasinya baik tetapi stabilitas oksidasi justru rendah. Sebaliknya, RBD



Gambar 2. Konsentrasi dan *recovery* karotenoid pada variasi matriks dan suhu.

Olein memiliki komposisi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh yang hampir seimbang sehingga laju oksidasi asam oleat dapat dikurangi oleh asam palmitat.

Penggunaan matriks gliserol tidak banyak meningkatkan konsentrasi karotenoid. Hal ini dikarenakan viskositas gliserol tinggi sehingga laju alir menurun dan film yang terbentuk menjadi tebal, akibatnya ester sulit menguap (Tabel 1). Selain itu, gliserol tidak memiliki asam lemak sehingga kelarutan, miselisasi dan stabilitas dari asam lemak tidak ada.

Hasil pemilihan matriks menunjukkan bahwa penggunaan RBD Olein mampu melindungi karotenoid paling baik daripada matriks lain. Oleh karena itu, RBD Olein digunakan sebagai matriks pada tahap optimasi. Tahap optimasi difokuskan pada pengaruh suhu destilasi dan komposisi matriks RBD Olein terhadap konsentrasi karotenoid.

Pengaruh dari komposisi RBD Olein dan suhu destilasi terhadap konsentrasi karotenoid

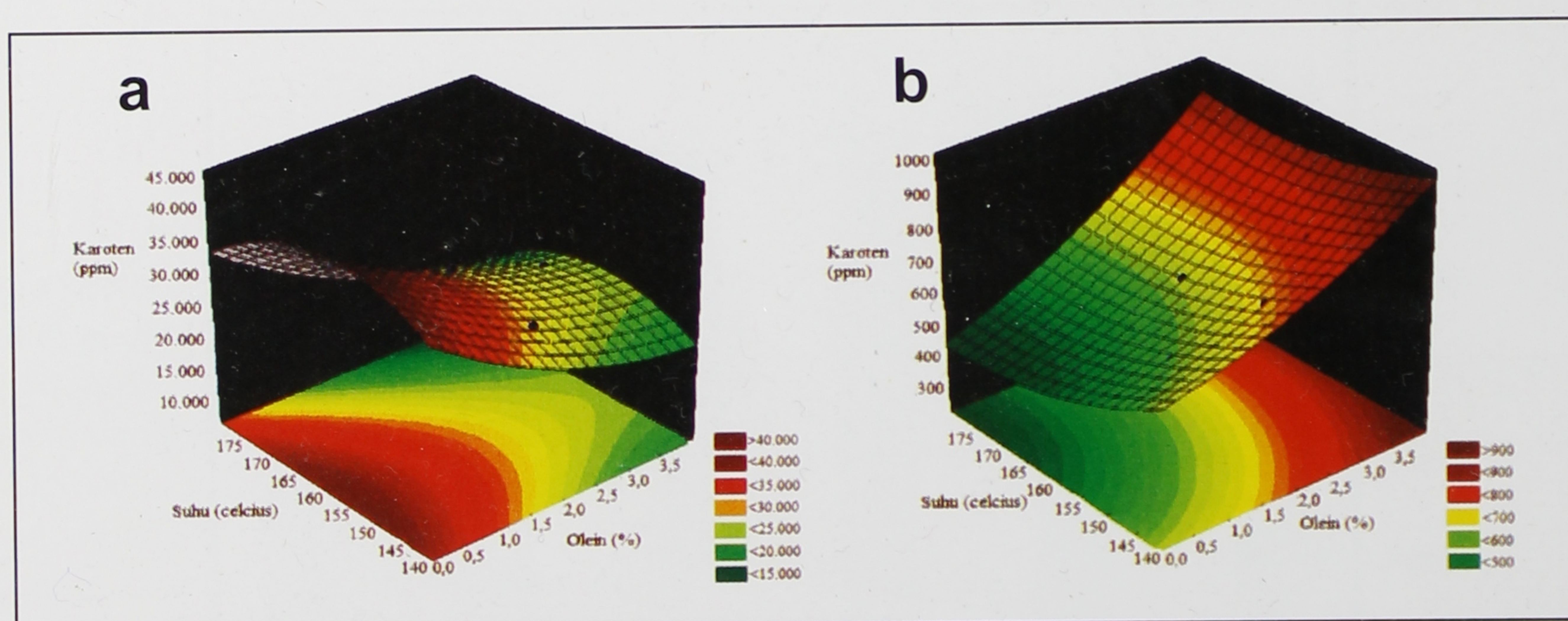
Hasil analisis varian menunjukkan bahwa komposisi RBD Olein dan suhu destilasi berpengaruh secara kuadratik terhadap konsentrasi karotenoid di residu (*R-squared* 0,96) dan destilat (*R-squared* 0,97). Estimasi efek tersebut diformulasikan pada persamaan (2) untuk konsentrasi karotenoid di residu dan persamaan (3) untuk konsentrasi karotenoid di destilat.

$$Y = 2958 - 4327,74(\text{RBD Olein}) - 1443,41(\text{suhu}) + 878,88 (\text{RBD Olein})^2 - 1724,37(\text{suhu})^2 - 13,25(\text{RBD Olein})(\text{suhu}) \dots\dots\dots (2)$$

$$Y = 625 + 100.97(\text{RBD Olein}) - 36.73(\text{suhu}) + 11,75(\text{RBD Olein})^2 + 14.25(\text{suhu})^2 + 8.50(\text{RBD Olein})(\text{suhu}) \dots\dots\dots (3)$$

Permukaan tanggap dari pengaruh komposisi RBD Olein dan suhu terhadap konsentrasi karotenoid pada residu tersaji pada Gambar 3a. Pada gambar tersebut terlihat bahwa titik optimum konsentrasi karotenoid (>40.000 ppm) diperoleh pada penambahan 1,5-2% RBD Olein dan suhu destilasi 140-170°C (10⁻³ mmBar). Penambahan RBD Olein terlalu besar (>2%) justru meningkatkan viskositas umpan sehingga efektifitas penguapan menurun. Selain itu, RBD Olein yang berlebih menyulitkan penguapan ester (Bastiella *et al.*, 2002).

Konsentrasi karotenoid di destilat dapat dilihat pada Gambar 3b. Kebalikan dari residu, permukaan tanggap di destilat menunjukkan bahwa titik minimum konsentrasi karotenoid. Titik minimum (<500 ppm karotenoid) diperoleh pada penambahan 0-1% RBD Olein dan 150-170°C (10⁻³ mmBar). Pada destilat, titik minimum karotenoid memang diharapkan karena idealnya tidak ada karotenoid yang ikut menguap bersama ester. Adapun sejumlah karotenoid dalam destilat ester dikarenakan ada sebagian komponen minor jenis lain, seperti tokoferol, yang terlarut dalam ester dan ikut menguap bersama ester.



Gambar 3. Permukaan tanggap dari pengaruh komposisi RBD Olein dan suhu terhadap konsentrasi karotenoid pada (a) residu dan (b) destilat.



Berdasarkan kedua gambar tersebut (Gambar 3a dan 3b) maka diketahui bahwa penambahan 1,5-2% RBD Olein dalam ester merah sawit, suhu 160-170°C dan tekanan 10^{-3} mmBar adalah kondisi molekular destilasi yang dapat meningkatkan 4,3 kali konsentrasi karotenoid. Jika 1,5% RBD Olein dan 170°C digunakan sebagai variabel pada persamaan optimasi (2) maka diperoleh karotenoid sekitar 50.000 ppm.

Pengaruh dari Komposisi Matriks RBD Olein dan Suhu Destilasi terhadap Konsentrasi Ester

Analisis varian menyatakan bahwa komposisi RBD Olein dan suhu mempengaruhi konsentrasi ester, dimana diperoleh *R-squared* 0,90 pada residu dan *R-squared* 0,97 pada destilat. Estimasi efek variabel tersebut diformulasikan pada persamaan (4) untuk konsentrasi ester di residu dan persamaan (5) untuk konsentrasi ester di destilat.

$$Y = 2,10 + 0,61(\text{RBD Olein}) - 0,95(\text{suhu}) + 0,44(\text{RBD Olein}^2) - 0,95(\text{suhu}^2) - 0,45(\text{RBD Olein})(\text{suhu}) \dots\dots\dots (4).$$

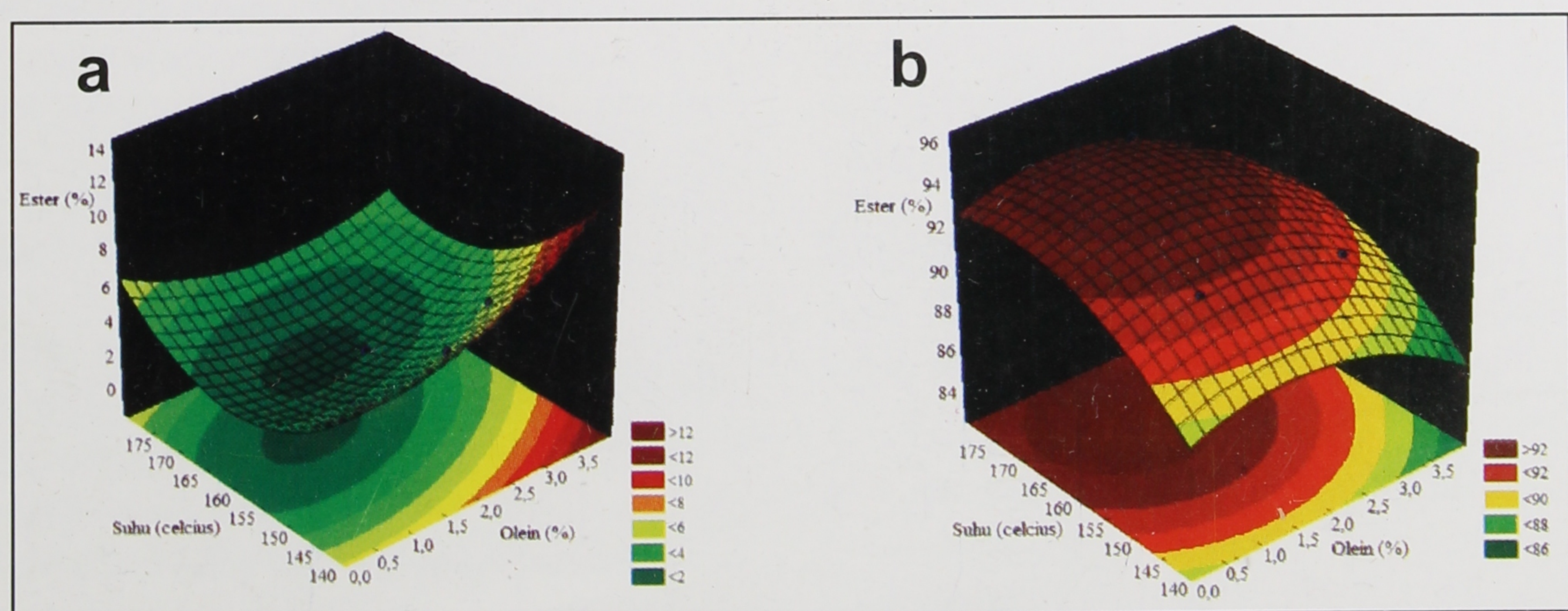
$$Y = 93 - 0,60(\text{RBD Olein}) + 0,95(\text{suhu}) - 0,50(\text{RBD Olein}^2) - 0,50(\text{suhu}^2) \dots\dots\dots (5).$$

Minimum konsentrasi ester (<2%) pada residu diperoleh ketika suhu destilasi 160-180°C, tekanan 10^{-3} mmBar dan penambahan 1-2% RBD Olein (Gambar 4). Secara teori, ester dalam umpan menguap dengan baik selama proses destilasi berlangsung. Sejumlah kecil ester yang terdeteksi pada residu menunjukkan bahwa proses pembentukan film di kolom

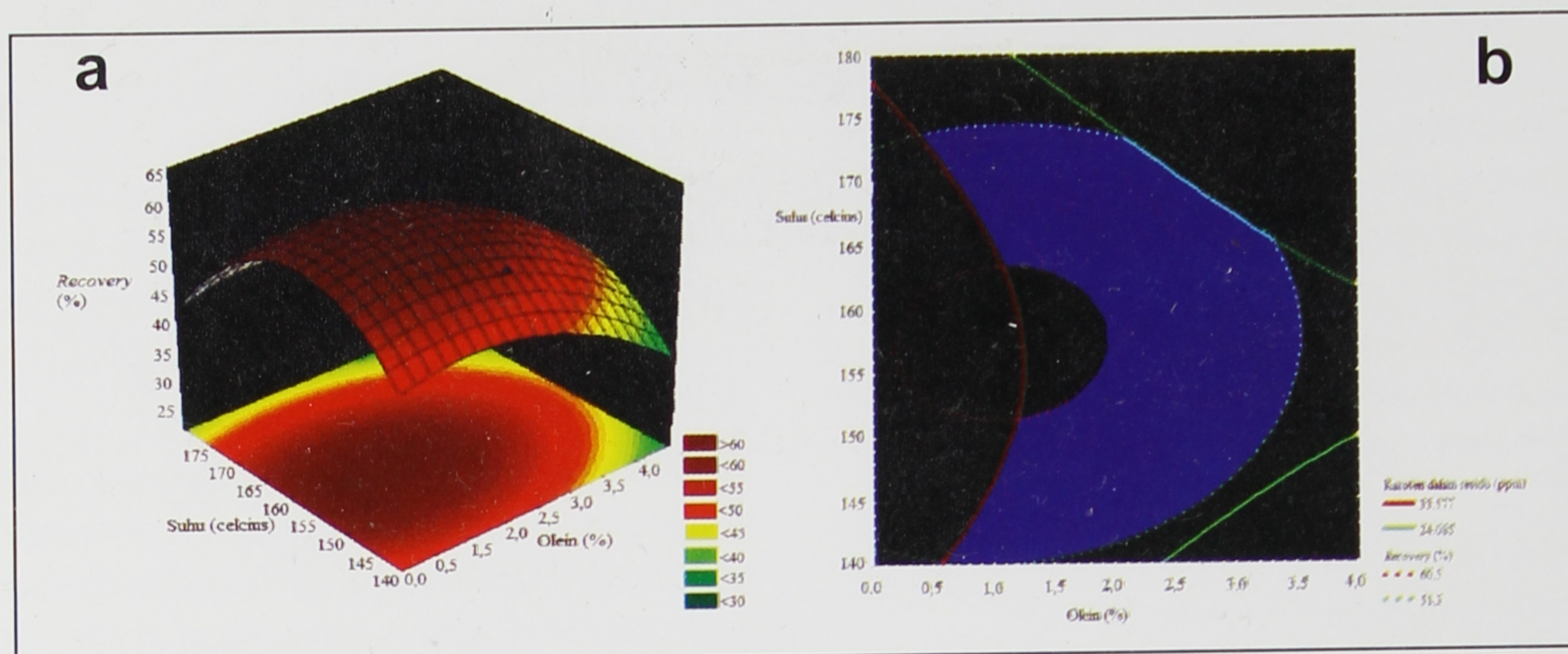
destilasi belum sempurna sehingga tidak semua ester menguap dengan baik. Selain itu, viskositas dan kecepatan *wiper* juga variabel penting pada pembentukan film. Meskipun masih terdapat sedikit ester di residu, sebenarnya ester sudah cukup banyak teruapkan, dimana sejumlah >92% ester terkumpul di destilat (Gambar 4b).

Karotenoid alami yang akan diaplikasikan sebagai obat dan makanan harus memenuhi standar spesifikasi FDA (*Food and Drug Administration*). FDA tidak menstandarkan kandungan ester pada produk farmasi tapi peraturan Eropa membatasi kandungan alkohol minimum 50 ppm (EU Committee, 2001). Pada residu karotenoid yang dihasilkan, kandungan alkohol tidak ada tapi ester bisa terdekomposisi menjadi alkohol bebas. Oleh karena itu, diperlukan penelitian optimasi proses destilasi lebih lanjut agar tidak terdapat ester di residu.

Kedua permukaan tanggap dari ester tersebut (Gambar 4a dan 4b) menunjukkan bahwa penambahan 1-2% RBD Olein, suhu 160-180°C dan tekanan 10^{-3} mmBar menurunkan 45 kali konsentrasi ester pada residu karotenoid. Dari empat permukaan tanggap yang telah disajikan (Gambar 3a, 3b, 4a, dan 4b) maka diperoleh informasi tentang titik optimum dan minimum proses destilasi molekular. Pada bagian residu terdapat lebih banyak karotenoid daripada ester sehingga diperoleh titik optimum karotenoid dan titik minimum ester. Sebaliknya, pada destilat terdapat lebih banyak ester daripada karotenoid sehingga diperoleh titik minimum karotenoid dan titik optimum ester.



Gambar 4. Permukaan tanggap dari pengaruh komposisi RBD Olein dan suhu terhadap konsentrasi ester pada (a) residu dan (b) destilat.



Gambar 5. (a) Permukaan tanggap dari pengaruh komposisi RBD Olein dan suhu terhadap *recovery* (b) *Overlay* permukaan tanggap konsentrasi, ester dan *recovery*.

Pengaruh dari Komposisi RBD Olein dan Suhu Destilasi terhadap *Recovery* Karotenoid.

Selain konsentrasi karotenoid dan ester, analisis varian juga dilakukan terhadap *recovery* (perolehan) karotenoid. Hasil analisis varian menunjukkan bahwa komposisi RBD Olein dan suhu destilasi mempengaruhi *recovery* karotenoid secara kuadratik, dimana diperoleh *R-squared* 0,85. Estimasi efek variabel terhadap *recovery* dituliskan secara matematis pada persamaan (6).

$$Y = 60,10 - 3,17(\text{RBD Olein}) - 1,76(\text{suhu}) + 1,71(\text{RBD Olein}^2) - 3,54(\text{suhu}^2) + 0,17(\text{RBD Olein})(\text{suhu}) \dots\dots\dots (6)$$

Permukaan tanggap dari pengaruh komposisi RBD Olein dan suhu terhadap *recovery* karotenoid tersaji pada Gambar 5a. Gambar tersebut menunjukkan bahwa titik optimum *recovery* karotenoid (>60%) diperoleh pada suhu destilasi 150-170°C (10⁻³ mmBar) dan penambahan 1-2% RBD Olein. Suhu yang semakin tinggi akan menurunkan konsentrasi karotenoid (karotenoid teroksidasi) sehingga *recovery* yang diperoleh kecil. *Recovery* karotenoid juga kecil jika persentase RBD Olein yang digunakan semakin banyak karena ester akan sulit menguap dari karotenoid.

Kelima grafik permukaan tanggap (Gambar 3a, 3b, 4a, 4b, dan 5a) dapat di-*overlay* seperti yang terlihat pada Gambar 5b. Grafik *overlay* tersebut menjelaskan bahwa destilasi molekular menjumpat karotenoid dari ester merah dengan hasil konsentrasi >33.000 ppm, *recovery* >50%, dan kandungan ester

<2% pada suhu 165-175°C dan penambahan 1-1,5% RBD Olein.

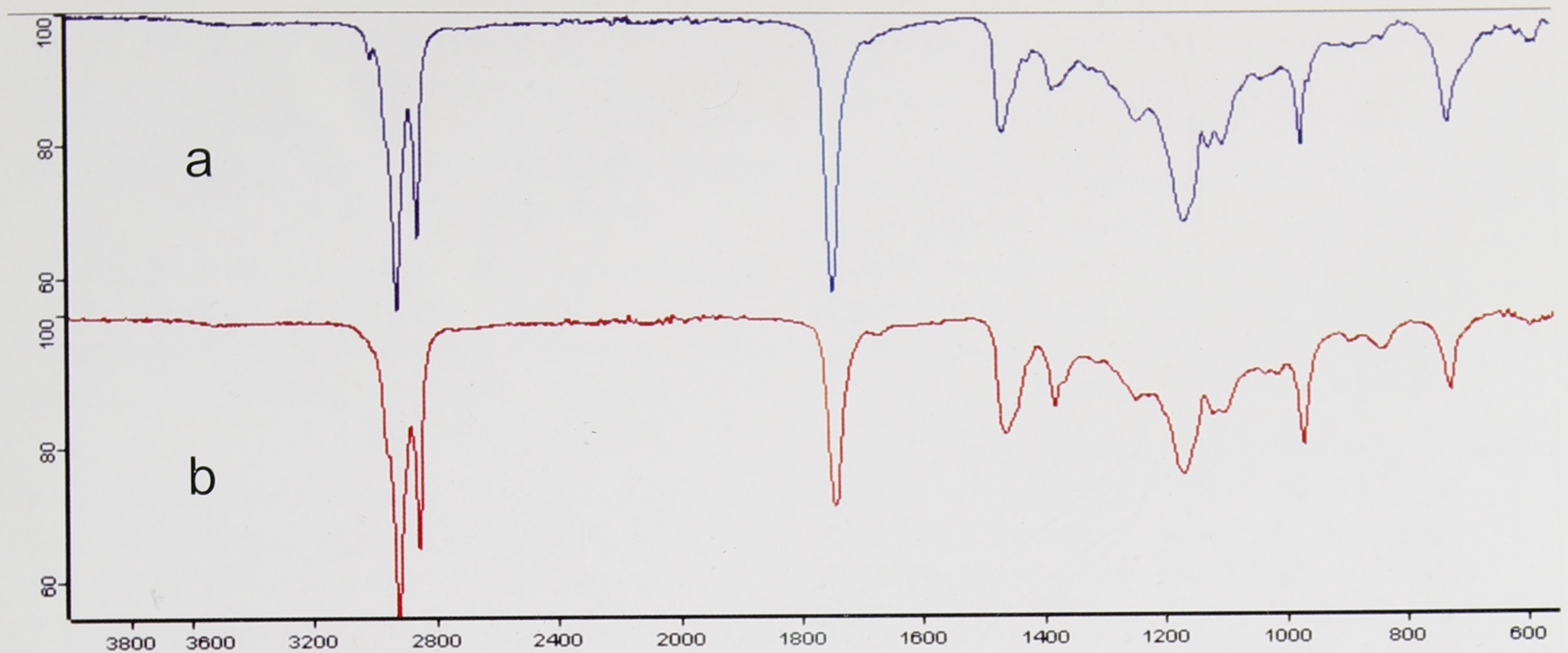
Spektra Infra Merah Konsentrat Karotenoid

Konsentrat karotenoid dikarakterisasi dengan FT-IR berdasarkan panjang gelombang dari gugus fungsi. Karakter gugus fungsi karotenoid adalah C-O pada panjang gelombang 1000-1200 cm⁻¹, C=O pada 1700-1800 cm⁻¹, C=C 1600 cm⁻¹ dan C-H 3000-3100 cm⁻¹.

Spektra karotenoid standar Sigma dalam matriks minyak kedelai dan spektra konsentrat karotenoid produk dari proses destilasi molekular dapat dilihat pada Gambar 6a dan 6b. Kedua spektra menunjukkan kemiripan karakter gugus fungsi hampir 90%. Hal ini menunjukkan bahwa produk karotenoid yang dihasilkan sudah mendekati karakter karotenoid komersil yaitu standar Sigma. Perbedaan kedua spektra terlihat pada besar atau kecil persentase transmitan. Persentasi transmitan konsentrat karotenoid produk lebih rendah daripada karotenoid standar karena konsentrasi karotenoid produk lebih rendah (30.000 ppm) dari konsentrasi karotenoid standar (100.000 ppm).

KESIMPULAN

RBD Olein adalah jenis matriks yang paling baik diantara matriks yang diseleksi untuk digunakan pada penjumlahan karotenoid dari ester merah sawit dengan proses destilasi molekular. Konsentrasi karotenoid >33.000 ppm, *recovery* karotenoid >50%, dan kandungan ester <2% diperoleh pada proses destilasi molekular dengan suhu 165-175°C dan penambahan 1-



Gambar 6. (a) Spektra karotenoid standar Sigma (atas); (b) Spektra karotenoid produk destilasi molekular (bawah).

1,5% RBD Olein. Produk karotenoid yang dihasilkan memiliki kemiripan gugus fungsi dengan gugus fungsi karotenoid komersil (standar Sigma).

DAFTAR PUSTAKA

- Alyas, S.A., A. Abdullah, and N.A. Idris. 2006. Changes of β -carotene content during heating of red palm olein. *Journal of Oil Palm Research*. Special Issue: 99-102.
- Bastiella, C.B., E.B. Moares, R.M. Filho, and M.R.W. Maciel. 2002. Molecular distillation process for recovering biodiesel and carotenoids from palm oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 98-100: 1149-1159.
- Bastiella, C.B., E.B. Moares, R.M. Filho, and M.R.W. Maciel. 2006. Mathematical development for scaling up of molecular distillators: strategy and test with recovering carotenoids from palm oil. In: W. Marquardt, C. Pantelides (eds). *Proc. 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering*. Elsevier. 1113-1118.
- Edem, D.O. 2002. Palm oil : Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects : a review. *Plant Foods for Human Nutrition*. 57: 319-341.
- EU Committee, 2001. Amending directive laying down specific criteria concerning colours for use in foodstuff. *Official Journal of the European Communities*.
- Huo, T., M.G. Ferruzzi, S.J. Schwartz, and M.L. Failla. 2007. Impact of fatty acyl composition and quantity of triglycerides on bioaccessibility of dietary carotenoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(22):8950-8957.
- Ito, M.V., P.F. Martins, C.B. Bastiella, R.M. Filho, and M.R.W. Maciel. 2006. Natural compounds obtained through centrifugal molecular distillation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 129-132:716-726.
- Jiang, S.T., P. Shao, L.J. Pan, and Y.Y. Zhao. 2006. Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate. *Biosystem Engineering Journal*. 93(4): 383-391.
- Lutisan, J., J. Cvangros, and M. Micov. 2002. Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*. 85: 225-234.
- Martins, P.F., C.B. Bastiella, R.M. Filho, and M.R.W. Maciel. 2006. Comparison of two different strategies for tocopherols

- enrichment using a molecular distillation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45: 753-758.
- Moares, E.B., C.B. Batistella, M.E.T. Alvarez, R.M. Filho, and M.R.W. Maciel. 2004. Evaluation of tocopherol recovery through simulation of molecular distillation process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 114: 689-711.
- Monde, A.A., F. Michel, M.A. Carbonneau, G. Tiahou, M.H. Vernet, S.E. Duvernay, S. Badiou, B. Adon, E. Konan, D. Sess, and J.P. Cristol. 2009. Comparative study of fatty acid composition, vitamin E and carotenoid contents of palm oils from four varieties of oil palm from Cote d'Ivoire. *Journal Science Food Agriculture*. 89: 2535-2540.
- 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.
- Rivani, M., F.R. Panjaitan, H.A. Hasibuan, D. Siahaan, dan T. Herawan. 2009. Optimasi penjumlahan karotenoid dari metil ester sawit dengan proses solvolytic micellization. *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*. 17(1): 30-36.
- Sampaio, K.A., J.V. Ayala, S.M. Silva, R. Ceriani, R. Verhe, and A.J.A. Meirelles. 2012. Thermal degradation kinetics of carotenoids in palm oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*. 90: 191-198.
- Thurnham, D.I. 2007. Bioequivalence of β -carotene and retinol. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 87:13-39.
- Xubin, Z., X. Chunjian, and Z. Ming. 2005. Modelling of falling film molecular distillator. *Separation Science and Technology*. 40: 1371-1386.
- Zeb, A. 2011. Effect of β -carotene on thermal oxidation of fatty acids. *African Journal of Biotechnology*. 10(68): 15346-15352.