WARTA PPKS 1996, Vol 4(2) : 67-74

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY DALAM PENELITIAN MINYAK SAWIT

Tri Haryati, Y.B. Che Man, dan Angga Jatmika

ABSTRAK

Differential scanning calorimetry merupakan alat yang dapat digunakan untuk mengetahui perilaku termal suatu bahan. Pengetahuan perilaku termal suatu bahan dapat digunakan sebagai dasar untuk mengoptimalkan pengolahan. Dalam kasus minyak sawit, pengetahuan tentang perilaku termal dapat digunakan untuk mengendalikan proses fraksinasi yang dilakukan dengan metode fraksinasi kering. Hal ini disebabkan perilaku termal dapat mencerminkan perubahan sifat-sifat fisik, seperti titik leleh dan kandungan lemak padat bahkan mungkin sifat kimia, yaitu Bilangan Iod. Penggunaan DSC relatif cepat dan penggunaan sampelnya sedikit, namun alat ini mahal.

Kata kunci : Minyak sawit, fraksinasi, DSC, sifat termal proses kontrol

PENDAHULUAN

Differential scanning calorimeter (DSC) adalah instrumen yang dapat secara langsung mengukur panas jenis dari suatu bahan. Contoh bahan dikendalikan mengikuti program suhu linier, dan aliran panas ke sampel secara kontinu diukur. Oleh karena itu, setiap energi yang dilepas dan/atau yang diserap pada kisaran suhu yang diprogramkan akan dideteksi, dan jumlah energi yang dilepas atau diserap pada setiap titik kejadian dapat dihitung (14). Dalam hal ini, bahan yang berbeda dengan struktur yang berbeda akan memberikan termogram yang berbeda pula. Dengan demikian, DSC dapat digunakan juga untuk menentukan perilaku termal dari minyak sawit, yaitu perubahan sifat bahan karena mendapat perlakuan pemanasan atau pendinginan.

Minyak sawit mentah (MSM) adalah produk dari mesokarp buah kelapa sawit yang dikempa. Untuk kegunaan makanan, MSM umumnya difraksinasi. Tujuan dari fraksinasi adalah memisahkan fraksi minyak cair yang mengandung sebagian besar asam lemak tidak jenuh dari fraksi yang mengandung sebagian besar asam lemak jenuh. Pada fraksinasi kering, fraksinasi didasarkan pada titik kristalisasi dari komponen-komponen dalam minyak. Oleh karena proses kristalisasi berkaitan dengan perubahan suhu maka perilaku termal minyak dapat digunakan sebagai rujukan. Berdasarkan pada perilaku termal minyak, potensi hasil dan sifat-sifatnya dapat diperbaiki dan prosedur yang sesuai dapat ditentukan terlebih dahulu. Selama proses, mekanisme kontrol dapat diaplikasikan untuk mendeteksi penyimpangan aliran proses.

Umumnya, pabrik fraksinasi juga melakukan proses hulunya, seperti penghilangan gum, pemucatan dan pengawabauan. Dengan demikian, pengendalian seharusnya juga dilakukan pada tahapan proses tersebut, sehingga sistem secara keseluruhan dapat mencapai produk-produk yang diinginkan, baik dari segi mutu maupun jumlahnya. Dalam proses fraksinasi, sifat-sifat produk yang diinginkan ada kaitannya dengan titik

leleh, bilangan iod, kandungan lemak padat, titik keruh, warna, asam lemak bebas, komposisi asam lemak dan trigliserida (18). Metode standar untuk menentukan karakter-karakter tersebut salah satunya adalah metode *American Oil Chemist's Society* (3), yang umumnya membutuhkan bahan kimia, waktu serta tenaga. Penggunaan DSC diharapkan dapat menghemat hal-hal tersebut karena perilaku termal minyak dapat menggambarkan perubahan sebagian karakternya seperti titik leleh, kandungan lemak padat, dan mungkin bilangan iodnya.

Tulisan ini akan menerangkan kemungkinan-kemungkinan penggunaan DSC untuk mengevaluasi karakter-karakter minyak sawit dan produk-produknya, juga untuk proses kontrol di pabrik fraksinasi.

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Teknik DSC hampir sama dengan teknik *differential thermal analysis* (DTA). Kedua teknik ini mengandung berat pengukuran perubahan energi dari suatu bahan. Dari segi praktek, perbedaan keduanya terletak pada signal instrumen, pada DSC berdasarkan pada perbedaan tenaga termal, sedangkan DTA pada perbedaan suhu.

DSC umumnya dianggap sebagai teknik kuantitatif. Area yang berada di dalam kurva dari signal instrumen terhadap waktu berbanding lurus dengan perubahan energi dalam bahan. Pada *heat flux* DSC, signal instrumen diperoleh dari perbedaan suhu antara contoh dan rujukan. Pada *power compensated* DSC, signal diperoleh dari perbedaan pasokan panas ke contoh dan ke rujukan untuk menjaga suhu konstan (6, 16).

Pada DSC, contoh bahan dikendalikan mengikuti program suhu linier, dan aliran panas ke contoh diukur berkesinambungan. Kecepatan alir panas ini adalah berbanding lurus dengan panas jenis contoh sesaat. Dua pemegang contoh diletakkan secara simetri pada sangkar yang biasanya dijaga pada suhu kamar. Sistem pengendalian suhu primer mengendalikan suhu rerata dari kedua pemegang contoh menggunakan termometer dengan resistor platina (*platinum resistance thermometer*) dan elemen pemanas bersama-sama dalam pemegang contoh. Sistem pengendali suhu kedua mengukur perbedaan suhu kedua pemegang contoh dan mengaturnya menjadi nol dengan mengendalikan suatu komponen pembedaan dari tenaga pemanas total. Perbedaan tenaga ini diukur dan direkam (3).

Keluaran dari DSC berupa termogram pendinginan dan pemanasan yang menggambarkan perilaku termal bahan yang dianalisis. Termogram pendinginan berhubungan dengan transformasi eksotermal, sedangkan termogram pemanasan mewakili transformasi endotermal (16).

Prosedur DSC yang direkomendasikan mencakup penggunaan contoh sesedikit mungkin untuk menjaga kehomogenan, pengkapsulan yang seketat mungkin untuk meminimumkan gradien suhu di dalam contoh dan scan yang selambat-lambatnya untuk mendekati kondisi keseimbangan (9).

APLIKASI DSC PADA FRAKSINASI MINYAK SAWIT MENTAH

Pada dasarnya, fraksinasi adalah memisahkan fraksi cair dan fraksi padat dari minyak pada suhu yang ditentukan. Fraksinasi yang paling banyak digunakan adalah dengan kristalisasi fraksinasi kering. Pada proses ini campuran trigliserida dipisahkan ke dalam dua atau lebih fraksi bertitik leleh yang tidak sama berdasarkan pada bentuk fasa pada suhu yang diberikan. Trigliserida yang ada dalam minyak memiliki titik leleh yang berbeda. Pada suhu tertentu trigliserida

dengan titik leleh rendah akan tetap cair, sedangkan trigliserida dengan titik leleh tinggi akan mengkristal menjadi padat sehingga terjadi fraksinasi minyak menjadi fraksi cair (olein) dan fraksi padat (stearin). Fraksi- fraksi tersebut dapat dipisahkan dengan filtrasi (1).

Pada proses fraksinasi kering, mula-mula minyak sawit mentah dilelehkan dan kemudian didinginkan pada kecepatan pendinginan tertentu dan suhu titik akhir tertentu. Oleh karena itu, akan terjadi perubahan dari bentuk cair ke padat. Minyak yang mengandung lebih banyak asam lemak jenuh akan membentuk padat (stearin), sedangkan minyak yang mengandung banyak asam lemak tidak jenuh akan tetap cair (olein).

Pada termogram DSC, titik kristal digambarkan oleh puncak-puncak. Jika puncak-puncak berbeda dan berjarak jauh, pemisahannya relatif mudah. Penanganan yang tidak benar selama atau sebelum proses, kemungkinan akan memendekkan dan melebarkan puncak-puncak. Tentunya dengan puncak- puncak seperti ini tidaklah mudah dibedakan dibandingkan dengan puncak-puncak yang tajam dan konsekuensinya membuat fraksinasi menjadi lebih sulit.

Pabrik fraksinasi minyak sawit biasanya melakukan proses hulunya, seperti penghilangan gum, pemucatan, dan pengawabauan. Masing-masing proses mempunyai tujuan tertentu. Tahapan proses ini kemungkinan juga dapat mengubah perilaku termal ke arah yang tidak menguntungkan fraksinasi sehingga menghambat pencapaian potensi hasil dan mutu. Oleh karena itu, pada pabrik fraksinasi, perilaku termal sebaiknya selalu digunakan sebagai rujukan dari setiap tahapan proses.

PELUANG PERUBAHAN SIFAT TERMAL PADA RAFINASI

Proses rafinasi diperlukan untuk mengurangi kandungan asam lemak bebas dan menghilangkan komponen non-gliserida, seperti fosfolipida, logam-logam, karoten, tokoferol, hasil oksidasi,dan sterol. Sebagian dari komponen tersebut merupakan kontaminan. Komponen-komponen ini dapat mempengaruhi kualitas produk akhir dan efisiensi proses fraksinasi. Fosfatida-fosfatida dari sejumlah kecil glukosida, karbohidrat dan pektin sebagai gum yang terkandung dalam minyak sawit mentah akan berpengaruh pada kualitas produk dan hasil rafinasi minyak sawit. Jika fosfatida tidak dihilangkan sebelum rafinasi pada suhu tinggi akan memberikan warna coklat pada minyak. Penghilangan fosfatida dan bahan-bahan tertentu lainnya dari minyak sawit mentah dilakukan selama proses penghilangan gum pada suhu sekitar 80-100^{o}C (1). Hasil dari proses tersebut dikenal dengan nama *pretreated palm oil* (PTPO).

Pada proses rafinasi secara fisik, asam lemak bebas dihilangkan dengan cara distilasi. PTPO dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi masuk ke dalam *deodorizer* yang dioperasikan pada suhu tinggi (250-270^{o}C), dan pada kondisi vakum. Asam lemak bebas akan terdistilasi, terkondensasi dan terkumpulkan, sedangkan minyak akan keluar sebagai minyak sawit yang sudah dimurnikan, dipucatkan, dan dihilangkan baunya (MSDDD).

Suhu tinggi yang digunakan selama proses rafinasi kemungkinan dapat merubah perilaku termal dari minyak sawit mentah. Menurut Haryati *dkk.* (11), pemanasan berulang minyak sawit pada suhu 80^{o}C setelah empat kali ulangan dapat merubah termogram pendinginan dan pemanasannya. Puncak pada suhu tinggi (S-tinggi) dari termogram pendinginannya terpecah menjadi dua puncak, dan puncak-puncaknya

menjadi lebar. Che Man dan Swe (7) juga menemukan bahwa termogram pendinginan minyak sawit yang berasal dari batch yang gagal berbeda dengan termogram yang dihasilkan dari kristalisasi yang baik.

SIFAT TERMAL MINYAK SAWIT MENTAH DAN PRODUK-PRODUKNYA

Asam lemak yang terikat pada molekul trigliserida menentukan sifat termal dari trigliseridanya. Berkaitan dengan komponen asam lemak dalam minyak sawit mentah (MSM) umumnya termogram pemanasan dari MSM mengandung tiga puncak pada suhu yang lebih rendah (S-rendah) dan dua puncak pada suhu yang lebih tinggi (S-tinggi) (Gambar 1) . Puncak S-tinggi mencerminkan fraksi stearin, sedangkan puncak S-rendah mencerminkan fraksi olein. Termogram pendinginan dari MSM menunjukkan tiga puncak, satu puncak pada grup S-tinggi, dan dua puncak pada grup S-rendah. Suhu puncak puncak tersebut disajikan pada Tabel 1. Suhu puncak-puncak tersebut kemungkinan berbeda dari satu *batch* dengan *bacth* lainya, hal ini tergantung pada komposisi asam lemak yang terikat pada molekul trigliserida.

Profil termogram pendinginan dan pemanasan dari MSDDD (Gambar 2) hampir sama dengan termogram MSM dengan sedikit perbedaan pada suhu puncak endotermiknya. Perbedaan yang tidak nyata ini kemungkinan disebabkan adanya kotoran yang terkandung dalam MSM (Tabel 1).

Profil termogram pendinginan dan pemanasan dari minyak olein (Gambar 3) berbeda dengan termogram MSM, MSDDD dan stearin. Termogram pendinginan dari olein hanya mempunyai satu puncak S-rendah, sedangkan yang lainnya mempunyai puncak S-rendah dan S-tinggi. Termogram pendinginan olein mempunyai dua puncak pada grup S-rendah, sedangkan termogram pemanasan mempunyai empat puncak pada grup S-rendah (Tabel 1).

Table 1. Suhu puncak dari MSM, MSDDD, Olein dan Stearin (^{o}C)[2] pada kurva pemanasan dan pendinginan

Termogram DSC		Angka[b]				Bentuk polimorpik
		1	2	3	4	
Pemanasan	S-tinggi	35,67	38,52	-	56,57	β_1
		18,88	23,32	-	39,78	β_1'
	S-rendah	7,27	8,75	17,30	8,75	α
		5,27	5,90	11,28	3,05	α'
		1,15	-2,97	8,12	-14,05	β_2'
Pendinginan	S-tinggi	17,30	18,88	-	31,55	β_1'
	S-rendah	1,78	2,41	5,26	3,04	β_1'
		-5,50	-7,09	2,41	-	β_2'
		-		-	-	
				4,24		

Angka dibaca dari kiri ke kanan
[b]1 = MSM, 2 = MSDDD, 3 = Olein, 4 = Stearin

Profil termogram pendinginan dan pemanasan dari stearin disajikan pada Gambar 4. Termogram pendinginan menunjukkan satu puncak pada grup S-tinggi dan satu puncak pada grup S-rendah, sedangkan termogram pemanasan menunjukkan dua puncak pada grup S-tinggi dan dua puncak pada grup S-rendah (12).

DETEKSI KARAKTER MINYAK SAWIT DENGAN DSC

Di samping untuk menentukan sifat termal MSM dan produk-produknya, perubahan perilaku termal kemungkinan juga dapat mencerminkan karakter-karakter minyak sawit seperti titik leleh, kandungan lemak padat, dan kemungkinan Bilangan Iod.

Identifikasi titik leleh

Titik leleh merupakan karakter fisik yang penting dari minyak dan erat hubungannya dengan komposisi asam lemak dari minyak. Titik leleh asam lemak, menaik dengan menaiknya panjang rantai dan menurun jika asam lemak menjadi tidak jenuh. Keteraturan ini hanya berlaku untuk isomer *cis*. Isomer *trans* mempunyai titik leleh yang lebih tinggi. Contohnya asam oleat mempunyai titik leleh 15°C, linoleat -5°C, tetapi dalam bentuk isomer *trans*, seperti asam elaidat mempunyai titik leleh 47°C (17, 8).

Senyawa murni dikarekterisasikan dengan titik leleh yang tajam. Lemak bukan merupakan senyawa murni. Lemak terdiri dari berbagai macam trigliserida, yang masing-masing mengandung komposisi asam lemak jenuh dan tidak jenuh yang berbeda. Oleh karena itu, lemak tidak pernah mempunyai titik leleh yang tajam, tetapi cenderung merupakan kisaran titik leleh. Akhir dari titik leleh dapat ditentukan dengan berbagai cara seperti *slip melting point, Wiley melting point, softening point, dropping point* dan sebagainya. Cara yang mudah untuk mendapatkan titik akhir dari pelelehan adalah DSC (8).

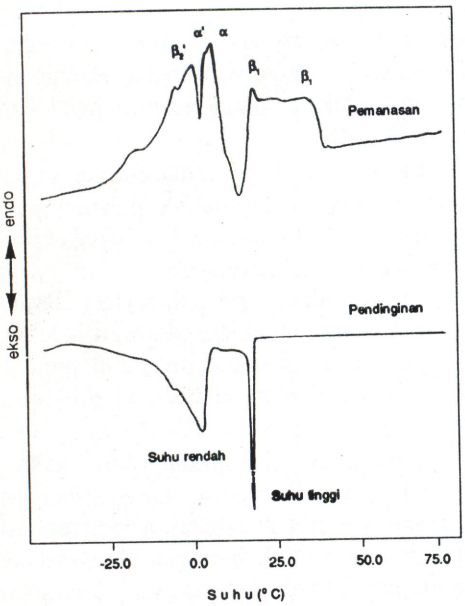
DSC memasukkan sejumlah perangkat lunak yang dapat memudahkan dan mempercepat penetapan titik leleh. Tanda *onset* memungkinkan penghitungan suhu *onset* yang merupakan prosedur yang umum digunakan untuk mengidentifikasi titik leleh. Pada beberapa laboratorium, suhu puncak digunakan untuk mengidentifikasi titik leleh (2).

Termogram pemanasan dari MSM, MSDDD, olein, dan stearin menggambarkan perubahan beberapa trigliserida yang terkandung dalam minyak dari bentuk padat ke bentuk cair. Oleh karena itu, senyawa-senyawa tersebut mempunyai titik leleh yang berkisaran lebar (Gambar 1, 2, 3, dan 4).

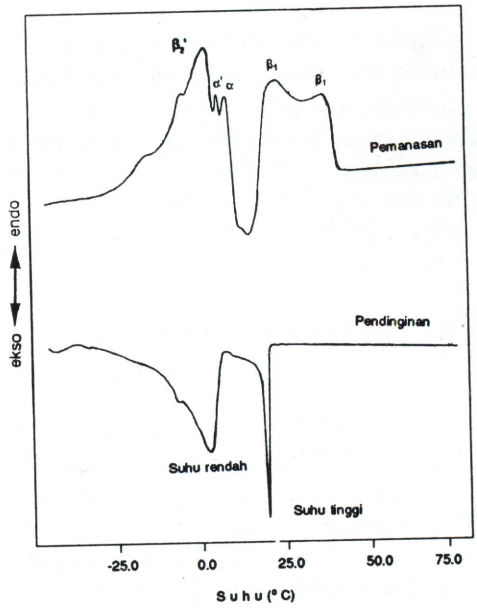
Identifikasi kandungan lemak padat

Kandungan lemak padat merupakan karakter mutu yang penting dalam pengolahan minyak makan. Profil kandungan lemak padat dari lemak menentukan penggunaannya pada produk akhir. Sekarang ini, kandungan lemak padat ditetapkan dengan *wideline nulcear magnetic resonance* (NMR) spectrometer. Teknik DSC telah digunakan sebagai metode alternatif untuk menetapkan rasio padat-cair dari lemak dan teknik tersebut sama baiknya dengan *wideline* NMR dan dilatometry (SFI), di samping itu teknik DSC lebih cepat. Metode ini didasarkan pada pengukuran fusi panas dari bagian lemak yang padat (5, 10)

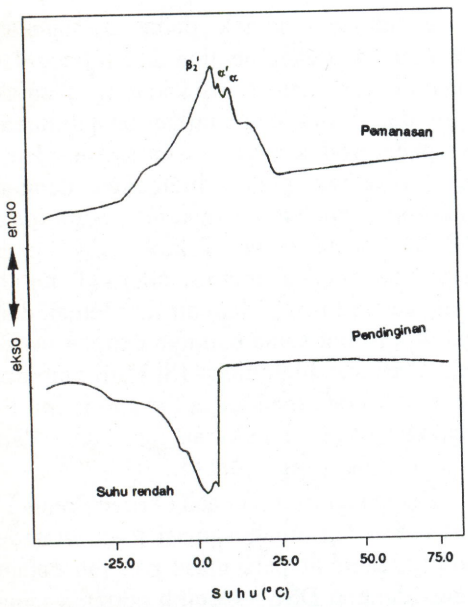
Bentz and Breidenbach (4) dan Prendergast (15) telah mengevaluasi suatu metode untuk mengukur persentase padatan dalam lemak dengan DSC. Contoh pertama-tama dicairkan untuk menghilangkan semua sifat-



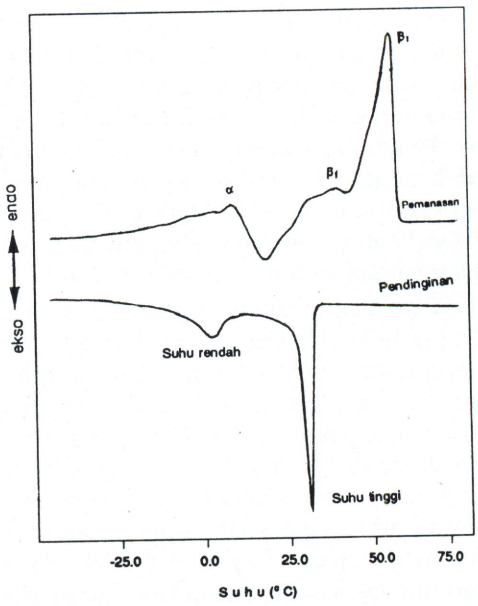
Gambar 1. Termogram pemanasan minyak sawit mentah.



Gambar 2. Termogram pemanasan minyak sawit yang dimurnikan, dipucatkan, dan diawabaukan.



Gambar 3. Termogram pemanasan olein.



Gambar 4. Termogram pemanasan stearin.

sifat termal sebelumnya, dan dikondisikan dengan waktu penahan selama 5 menit pada suhu yang sesuai dengan standar AOAC. Lemak kemudian dipanaskan dalam kisaran leleh pada laju 5 atau 10 C/menit. Luas kurva dari masing-masing suhu yang melalui pelelehan adalah menggambarkan ukuran langsung dari kandungan lemak padat dan energi yang dibutuhkan untuk meleleh. Luasan-luasan tersebut dinormalisasikan terhadap berat dan dihubungkan dengan nilai indeks lemak padat dari contoh sama yang diukur dengan cara standar. Melalui kurva standar yang dibentuk dapat digunakan untuk menentukan contoh yang tidak diketahui indeks lemak padatnya. Pengukuran dengan cara ini, dikenal dengan pengukuran indeks lemak padat. Dengan menggunakan DSC, pengukuran indeks lemak padat menjadi lebih sederhana dan dapat mengurangi waktu analisis 30-40 menit dibandingkan dengan teknik dilatometer. Moran dan Rajah juga mendiskusikan tentang penggunaan DSC untuk menentukan kandungan lemak padat dari lemak susu (13).

Identifikasi Bilangan Iod

Bilangan Iod merupakan ukuran sejumlah ikatan rangkap dalam struktur minyak. Lebih banyak ikatan rangkap terkandung dalam minyak, minyak akan menjadi lebih cair. Bentuk cair atau padat berhubungan dengan titik leleh dari senyawa tersebut. Contohnya, asam stearat yang tidak mempunyai ikatan rangkap titik lelehnya 69,6 °C, asam oleat dengan satu ikatan rangkap mempunyai titik leleh 15 °C, sedangkan asam linoleat dengan dua ikatan rangkap mempunyai titik leleh 5 °C.

Pada dasarnya, termogram pemanasan MSM MSDDD, olein, dan stearin menceminkan kisaran titik lelehnya. Gambar 1, 2, 3, dan 4 menunjukkan bahwa semua termogram terdiri dari grup S-tinggi dan grup S-rendah, kecuali untuk olein yang hanya mempunyai grup S-rendah. Grup S-rendah merupakan gambaran dari komponen yang mempunyai titik leleh rendah, yang mencerminkan group komponen ikatan rangkap.

Seperti halnya dengan penentuan kandungan lemak padat menggunakan DSC, penentuan bilangan iod kemungkinan juga dapat ditentukan dengan DSC. Dengan memformulasikan hubungan antara bilangan iod yang diperoleh dengan prosedur standar dan termogram pemanasannya, bilangan iod dari senyawa lain dapat diperkirakan dengan menggunakan termogram pemanasan dan kurva standar sebagai referensi.

KESIMPULAN

Sebagian karakter minyak sawit, seperti titik leleh, kandungan lemak padat dan mungkin Bilangan Iod berkaitan dengan perilaku termalnya. Kenyataan ini membuka peluang untuk memanfaatkan peralatan *differential scanning calorimetry* (DSC) untuk mengendalikan proses fraksinasi kering yang sudah umum dipergunakan untuk memisahkan minyak sawit menjadi fraksi padat dan cair.

DAFTAR PUSTAKA

1. AFFANDI, M.S, 1994. Refining and Downstreaming Processing of Palm and Palm Kernel Oils. Selected Reading on Palm Oil and Its Uses, Palm Oil Familiarization Programme, PORIK 35-49

2. ANONIM. 1994. Melting point and percent crystallinity of semicrystalfine polymers, Perkin Elmer Corp., Norwalk

3. AOCS. 1989. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, Commercial Fats and Oils, 4th ed., vol. 1

4. BENTZ, A. P. and B. G. BREIDENBACH. Evaluation of the differential scanning calorimetric methods for fat solids, JAOCS, 46: 60-63

5. BILIADERIS, C. G. 1985. Differential scanning calorimetry in food research-A review. Food Chemistry, 10 : 239- 265

6. CHARSLEY, E. L. and S. B. WARFINGTON. 1992. Thermal Analysis Techniques and Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 296p

7. CHE MAN, Y.B., and P.Z. SWE. 1995. Thermal analysis of failed-batch palm oil by differential scanning calorimetry. *Ibid.*. 72: 1529-1532

8. de MAN, J.M. 1966. Physical properties of fats and oils, MOSTA , Short course I Chemistry, Technology, and End-Uses of oils and fats, April, 1966, 12p

9. GRAY, A. P. 1994. Some comments and calculations on a method of purity determination by stepwise melting. Perkin-Elmer Corp., Norwalk

10. HAMILTON, R. J. 1995. Developments in Oils and Fats, Blackie Academic and Profesional, London, 269p

11. HARYATI, T., Y.B. CHE MAN, and P.Z. SWE. 1996. Effect of repeated heating on thermal behavior of crude palm oil, JAOCS., in press.

12. HARYATI, T., Y. B. CHE MAN, P. Z. SWE, H. M. GHAZALI, and A. B. ASBI. 1996. Thermal analysis of crude palm oil, RBDPO, palm olein, and palm stearine, *Ibid*, In press.

13. MORAN, P. P. J. and K. K. RAJAH. 1995. Fats in Food Products, Blackie Academic and Profesional, London, 415p

14. O'NEILL, M. J. 1966. Measurement of specific heat functions by differential scanning calorimetry, Analytical Chemistry, 38: 1331-1336.

15. PRENDERGAST, J. A. The rapid determination of solid fat index with a scanning calorimeter. *in* H.G. Wiedemann. (ed.). Thermal Analysis, vol. 1, Advances in instrumentation, Stuttgart, p. 1317-1323.

16. SPEYER, R.F. 1994. Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker, Inc., New York, 285p

17. SWERN, D. 1979. Balley's Industrial Oil and Fat Products. 4th ed., vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 841p

18. SWERN, D. 1982. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 4th ed., vol.2, John Wiley & Sons, New York, 603p

ooOoo