

Pengurangan Kadar Digliserida dan Asam Lemak Bebas dalam Minyak Sawit Kasar Menggunakan Adsorben

Reduction of Diacylglyceride and Free Fatty Acid in Crude Palm Oil Using Adsorbents

Khoerul Bariyah¹, Nuri Andarwulan^{1,2}, Purwiyatno Hariyadi^{1,2}

¹Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor,
Jl. Lingkar Akademik Kampus IPB Darmaga Bogor 16680, Indonesia

²Southeast Asian Food and Agricultural Science and Technology (SEAFAST) Center, Institut Pertanian Bogor,
Jl. Puspa No.1 Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, Indonesia
Email: nuri@seafast.org

Submisi: 15 Oktober 2015; Penerimaan: 19 Februari 2016

ABSTRAK

Indonesia merupakan negara produsen sekaligus konsumen minyak sawit kasar (*Crude Palm Oil/CPO*) terbesar di dunia pada tahun 2014. Salah satu komponen yang mempengaruhi kualitas CPO adalah digliserida (DAG) dan asam lemak bebas (ALB). DAG dalam minyak sawit adalah prekursor pembentuk senyawa karsinogen 3-MCPD ester, sedangkan ALB yang tinggi dapat mempengaruhi stabilitas minyak. Proses kontak adsorben ke dalam CPO akan mempengaruhi keberadaan kedua komponen tersebut. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan jenis adsorben yang paling baik dalam mengadsorp digliserida dan asam lemak bebas dalam CPO dengan menitikberatkan pada karakteristik adsorben dan adsorbant. Penelitian dilakukan terhadap 3 jenis CPO (nilai ALB: 4, 6, dan 14) dan 6 jenis adsorben (arang aktif, MgO, Magnesol R-60, dan 3 jenis *bleaching earth*). Proses kontak dilakukan pada suhu 50 – 60 °C (tanpa vakum) untuk seleksi adsorben dan 90 °C (dengan vakum) selama 30 menit dengan dosis adsorben 1 dan 3 %. Proses kontak adsorben pada CPO dengan kondisi adsorpsi tanpa vakum belum dapat menurunkan DAG dan ALB secara signifikan terhadap ketiga jenis CPO. Kombinasi antara adsorben *bleaching earth* tipe 1 dan MgO dapat menurunkan ALB hingga 70 % pada CPO dengan ALB 14 % pada kondisi vakum, tetapi tidak dapat menurunkan DAG. Karakteristik CPO dan adsorben mempengaruhi proses reduksi ALB dan DAG.

Kata kunci: Adsorben; CPO; digliserida; asam lemak bebas

ABSTRACT

Indonesia is the world's largest crude palm oil (CPO) producer and consumer in 2014. Components that affect the quality of CPO are diglycerides (DAGs) and free fatty acids (FFA). DAGs in palm oil are known as the precursor of 3-MCPD esters, while higher content of FFA could influence the oil stability. The contact of CPO with adsorbent could affect the present of DAG and FFA in CPO. The purpose of this study was to determine the best type of adsorbent in reducing DAGs and FFA in CPO with emphasis on the characteristics of the adsorbent and adsorbate. This study was carried out by using three different types of CPO quality and six different types of adsorbent (carbon active, MgO, Magnesol R-60, and 3 types of bleaching earth). The contact process of CPO with different adsorbents were carried out at a temperature of 50-60 °C (without vacuum) for adsorbents selection and 90 °C (under vacuum) for 30 minutes at a dose of adsorbent 1 and 3 %. The contact process of different adsorbents with CPO have not been able to reduce both DAGs and FFA significantly at the non vacuum condition in three different CPO sample. The combination of MgO and bleaching earth type 1 could reduce FFA up to 70 % reaching the content of 14 % at vacuum conditions, but did not reduce DAGs of CPO. Different CPO quality and adsorbent characteristics will affect the reduction process of FFA and DAGs.

Keywords: Adsorbents; CPO; diacylglyceride; free fatty acid

PENDAHULUAN

Konsumsi minyak nabati dunia didominasi oleh minyak sawit (sebesar 41 %) menurut data *Oil World* 2014 (GAPKI, 2014). Pada tahun 2014, sekitar 55,2 % (32 juta ton) dari total produksi minyak sawit kasar (*Crude Palm Oil/CPO*) dunia dikuasai oleh Indonesia. Selain itu, data *Oil World* dalam GAPKI (2014) juga menunjukkan bahwa Indonesia merupakan negara konsumen minyak sawit terbesar di dunia dalam kurun waktu 2010 – 2014, yaitu sebesar 15,8 %. Karena pentingnya CPO di Indonesia, maka kualitas CPO yang dihasilkan harus sangat dijaga dan diperhatikan sehingga dapat memenuhi kebutuhan domestik maupun internasional.

Kualitas CPO ditentukan oleh besarnya kandungan komponen tertentu, diantaranya kandungan digliserida (DAG) dan kadar asam lemak bebas (ALB). DAG merupakan prekursor pembentuk senyawa karsinogenik 3-MCPD ester. CPO dari Indonesia mengandung kadar 3-MCPD ester tertinggi dibandingkan negara lainnya setelah melalui proses pemanasan standar (Matthäus dkk., 2011). Penelitian Lanovia dkk. (2014) terhadap sebelas sampel minyak goreng sawit menunjukkan bahwa kandungan DAG dalam minyak goreng sawit berkorelasi positif dengan kandungan 3-MCPD ester. Greyt (2010) juga menyatakan jika kadar DAG lebih besar dari 4 %, maka kadar 3-MCPD ester umumnya lebih besar dari 5 ppm. Adapun ALB yang tinggi dalam minyak sawit tidak diinginkan karena dapat menurunkan stabilitas minyak selama penyimpanan karena proses oksidasi maupun reaksi enzimatis (Ketaren, 1986).

CPO mengandung DAG dan ALB dengan kadar yang tinggi. Proses kontak beberapa jenis adsorben (dengan pemisahan kembali adsorben pada akhir reaksi) ke dalam CPO dapat mereduksi kedua senyawa tersebut, diantaranya lempung teraktifasi seperti zeolit dan *bleaching earth* (Strijowski dkk., 2011) dan material sintetik berbahan dasar silika (Clowutimon dkk., 2011; Ermacora dan Hrcicirik, 2014). Penelitian Clowutimon dkk. (2011) menunjukkan bahwa magnesium silikat sintetik dari abu sekam padi dapat mengadsorp ALB dalam CPO hingga 130 – 140 mg/g adsorben pada suhu 50 °C selama 2 jam. Strijowski dkk. (2011) menambahkan beberapa adsorben ke dalam minyak sawit hasil pemurnian dan menunjukkan bahwa magnesium silikat (kadar 70 %) dan zeolit terkalsinasi dapat menurunkan DAG hingga 25 % pada suhu 80 °C, tetapi adsorben lain tidak bisa mereduksi secara signifikan. Sedangkan Ermacora dan Hrcicirik (2014) dapat menurunkan kadar DAG pada CPO yang dilarutkan dalam pelarut organik hingga 99 % dengan kolom silika gel. Data *Global Specialty Ingredient* (materi promosi komersial) juga menunjukkan magnesium silikat sintetik (Magnesol R60) dapat menurunkan asam lemak bebas hingga 80 % (dari 0,09 menjadi 0,012 %) dan menurunkan

DAG 20 % (dari 4 menjadi 2,8 %) pada fraksi olein minyak goreng sawit. Reduksi DAG hasil penelitian – penelitian tersebut umumnya dilakukan terhadap minyak sawit hasil pemurnian dengan kandungan ALB yang rendah, padahal umumnya CPO mengandung ALB yang tinggi (> 3 %).

Hingga saat ini belum ada penelitian mengenai reduksi DAG dengan kadar ALB yang cukup tinggi dalam CPO. Proses kontak beberapa adsorben (terutama persenyawaan magnesium silikat) ke dalam CPO kemungkinan dapat menurunkan kadar DAG dan ALB sehingga meningkatkan kualitas CPO. Oleh karena itu, perlu dipelajari pengaruh proses kontak adsorben pada CPO sebelum pemurnian untuk menurunkan kadar DAG dan ALB. Menurut Strijowski dkk. (2011) tidak semua adsorben dapat menurunkan komponen polar (seperti DAG) dalam minyak sawit. Hal tersebut dikarenakan karakteristik dari adsorben sangat menentukan proses adsorpsi yang terjadi. Adsorben yang memiliki keasaman tinggi akan memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar (Ahmadi dan Mushollaeni, 2007; Silva dkk., 2014). Sehingga tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan jenis adsorben (dengan sifat kepolaran yang berbeda-beda) yang paling baik dalam mengadsorp DAG dan ALB dengan menitikberatkan pada karakteristik adsorben dan adsorbant. Modifikasi proses kontak berbagai jenis adsorben sebelum pemurnian diharapkan dapat meningkatkan kualitas CPO.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan baku utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak sawit kasar (*CPO/ Crude Palm Oil*) dengan 3 tingkat mutu berdasarkan nilai ALB dari pabrik pengolahan kelapa sawit di Kalimantan Selatan. Beberapa adsorben yang digunakan adalah Magnesol R60, MgO p.a (Merck), tiga jenis *bleaching earth* (tipe 1, 2 dan 3) komersial (dengan karakteristik adsorben pada Tabel 1) dan arang aktif p.a (Merck).

Alat

Peralatan utama yang digunakan untuk analisis adalah sentrifuse (IKA®C-MAG HS7), pompa vakum (Precision), GC-FID (HP 6890 Version A.01.11), *X-ray Diffractometer*(XRD Emma GBC), spektrofotometer UV-Vis (SHIMADZU 2450), spektroskopi FTIR (SHIMADZU IRPrestige-21), dan spektroskopi serapan atom (HITACHI Z-2000). Instrumen penunjang yang digunakan antara lain penangas air, stirrer, kertas saring, termometer, dan peralatan gelas.

Persiapan dan Karakterisasi Bahan Baku

Karakterisasi CPO

Bahan baku CPO yang digunakan terdiri dari 3 tingkat mutu berdasarkan nilai ALB (4, 6 dan 14%). Sampel diuji kualitasnya berdasarkan metode pengujian standar untuk mengetahui kondisi awal sampel meliputi kadar air, total karoten, kadar ALB dan gliserida.

Kadar karoten CPO diukur berdasarkan metode spektrofotometri (PORIM, 2005). Sebanyak 0,1 g sampel dilarutkan sampai homogen dengan pelarut heksana dalam labu ukur 25 mL. Selanjutnya, absorbansi larutan diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 446 nm. Kadar karoten dihitung menggunakan rumus:

$$\text{Kadar karoten (mg/kg)} = \frac{25 \times \text{absorbansi} \times 383}{100 \times \text{berat sampel (g)}}$$

Profil asam lemak bebas dan kandungan gliserida CPO diukur dengan kromatografi gas (GC-FID) (AOCS Official Method Cd 11b-91, 2003). Sampel CPO sebanyak 25 mg dimasukkan dalam vial kemudian ditambahkan 10 μL tetra hidroksifuran dan 50 μL N-Trimetilsilan, divorteks dengan kecepatan 2.400 rpm selama 1,5 menit kemudian disimpan dalam ruang gelap selama 10 menit. Selanjutnya sampel ditambahkan 2 mL heptana melalui pinggir tabung dan divorteks kembali dengan kecepatan 2.000 rpm selama 30 detik kemudian ditutup rapat dengan parafilm dan didiamkan selama minimum 30 menit. Setelah itu sampel siap diinjeksikan ke dalam GC-FID sebanyak 1 μL . Kromatografi gas yang digunakan dilengkapi dengan *split* injeksi dan FID dengan kondisi sebagai berikut, suhu kolom awal 50 °C dinaikkan menjadi 180 °C dengan kenaikan 15 °C/menit, kemudian dinaikkan lagi menjadi 230 °C dengan kenaikan 7 °C/menit dan dinaikkan lagi menjadi 380 °C, suhu detektor 390 °C, suhu injektor 390 °C, kecepatan gas pembawa 0,7 mL N_2 /menit, kecepatan aliran udara 450 mL/menit dan volume injeksi 1 μL . Perhitungan kadar gliserida dan ALB dilakukan dengan menjumlahkan persentase luas area pada puncak kromatogram dan selang waktu retensi ALB, MAG, DAG, dan TAG.

Karakterisasi Adsorben

Adsorben sintetik (Magnesol R60, MgO, dan arang aktif) dikarakterisasi berdasarkan spesifikasi bahan pada label (Table 1), sedangkan tiga jenis *bleaching earth* dilakukan karakterisasi sifat fisikokimianya meliputi pH, kadar air, kandungan oksida logam, pola difraksi X-Ray, dan pola spektra infra merah.

Nilai pH *bleaching earth* diukur menggunakan pH meter (Usman dkk., 2012). Sebanyak 5 g sampel direndam dalam 100 mL akuades selama kurang lebih 12 jam kemudian

Tabel 1. Karakteristik kimia adsorben yang digunakan berdasarkan informasi label kemasan dan analisis spektroskopi serapan atom

Lambang	Jenis adsorben	Karakteristik	Rasio mol MgO :SiO ₂
Arang aktif	Arang aktif p.a	> 99 % karbon ^a	0 : 0
<i>Bleaching earth</i> tipe 1	<i>Bleaching earth</i> alami	86 % SiO ₂ ^c 1,1 % MgO	1 : 57
<i>Bleaching earth</i> tipe 2	<i>Bleaching earth</i> alami	94 % SiO ₂ ^c 0,2 % MgO	1 : 223
<i>Bleaching earth</i> tipe 3	<i>Bleaching earth</i> alami	89 % SiO ₂ ^c 0,7 % MgO	1 : 86
Magnesol R-60	Magnesium silikat sintetik	65 % SiO ₂ ^b 15 % MgO	1 : 3
MgO	Magnesium oksida p.a	> 99 % MgO ^a	-

^a Data pada label kemasan; ^b Data Global Speciality Ingredient (2014); ^c Data hasil analisis spektroskopi atom

disaring dan diambil 25 mL untuk diukur nilai derajat keasamannya menggunakan pH meter.

Kadar air *bleaching earth* diukur berdasarkan berat kering (Sulaeman dkk., 2005). Sebanyak 5,00 g sampel ditimbang dalam cawan porselen yang telah diketahui bobotnya, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 3 jam. Cawan diangkat dengan penjepit dan dimasukkan ke dalam desikator hingga dingin kemudian ditimbang.

Kandungan oksida logam *bleaching earth* diukur menggunakan metode spektroskopi serapan atom (Sulaeman dkk., 2005) melalui pengabuan basah dan diubah konsentrasi logam yang terukur ke dalam bentuk oksidanya berdasarkan Hukum Dalton.

Pola spektra infra merah *bleaching earth* diukur menggunakan spektroskopi FTIR (Djomgoue dan Njopwouo, 2013) pada range panjang gelombang 400 – 4.000/cm dengan resolusi 4/cm.

Pola difraksi *bleaching earth* diukur menggunakan X-ray Diffractometer (Moore dan Reynolds, 1997) dengan sumber radiasi monokromator Cu-K α 1,54056 Å (35kV dan 28,4 mA). Pola difraksi dicatat antara 10° – 80° 2θ dengan kecepatan 3 °/menit.

Proses Kontak CPO dengan Adsorben tanpa Kondisi Vakum

Sebanyak 100 mL sampel CPO dipanaskan hingga mencapai suhu 50 °C, kemudian ditambahkan 1 % (b/v) adsorben, diaduk menggunakan stirer (selama 30 dan 60 menit) dan didiamkan selama 10 menit. Setelah itu dilakukan pemisahan adsorben menggunakan sentrifuse (2500 rpm selama 15 menit). Selanjutnya CPO dikemas dalam botol gelap dan disimpan dalam refrigerator hingga siap untuk

Tabel 2. Formulasi adsorben pada kondisi tanpa vakum

Kombinasi adsorben	Konsentrasi (% dalam b/v)	Suhu proses (°C)	Waktu (menit)
Bleaching earth tipe 1	1 dan 3	50 dan 60	30 dan 60
Bleaching earth tipe 2	1 dan 3	60	30
Bleaching earth tipe 3	1 dan 3	60	30
Arang aktif	1 dan 3	60	30
MgO	1	60	30
MgO + Bleaching earth tipe 1	1	60	30

dianalisis (Strijowski dkk., 2011). Kontak juga dilakukan pada suhu 60 °C selama 30 menit dan variasi konsentrasi adsorben (1 dan 3 % b/v). Kombinasi suhu pada proses kontak dilakukan di atas suhu titik leleh CPO (Franke dkk., 2009; Zulkurnain dkk., 2013), sedangkan konsentrasi adsorben didasarkan pada aturan maksimum penggunaan adsorben untuk proses pemurnian CPO (sebesar 1 %) dengan sedikit modifikasi (Tabel 2). Dari setiap perlakuan kemudian dilakukan analisis kualitas minyak yang dihasilkan meliputi kadar total karoten, kadar asam lemak bebas, dan kadar digliserol. Hasil yang diperoleh dijadikan acuan untuk proses kontak dengan kondisi vakum.

Proses Kontak CPO dengan Adsorben pada Kondisi Vakum

Adsorben hasil kontak paling baik dengan kondisi tanpa vakum digunakan untuk proses ini dengan ditambahkan Magnesol R-60 sebagai pembanding. Proses kontak dilakukan sesuai dengan tahap *bleaching* pada proses pemurnian CPO secara umum, yaitu dilakukan pada suhu 90 °C selama 30 menit, diaduk menggunakan stirer dan didiamkan selama 10 menit (Zulkurnain dkk., 2013). Pemisahan sampel menggunakan centrifuge (2.500 rpm, 15 menit) dan selanjutnya CPO dikemas dalam botol gelap dan disimpan dalam refrigerator hingga siap untuk dianalisis. Proses kontak dilakukan pada suhu yang lebih tinggi dari proses sebelumnya

Tabel 4. Karakteristik bahan baku minyak sawit kasar (CPO)

Karakteristik kualitas	CPO1	CPO2	CPO3	Standar mutu		
				SNI ^a	Ordinary ^b	MS ^c
Kadar air (%)	0,084	0,135	0,731	2	0,1	Maks.0,25
Total karoten (mg/kg)	610,98	584,09	565,73	500	500 – 700	474 – 689
Asam lemak bebas (%)	4,03	6,19	14,00	Maks.5	3 – 5	Maks. 5
Digliserida (%)	6,97	8,28	5,59	-	-	-
Trigliserida (%)	89,00	85,53	80,41	-	-	-

^aSNI (Standar Nasional Indonesia) nomor 01-2901-1995^bKetaren (1986)^cMS (Malaysian Standard MS814:2007)

Tabel 3. Formulasi adsorben pada kondisi vakum

Kombinasi adsorben	Konsentrasi (% dalam b/v)	Suhu proses (°C)	Waktu (menit)
Magnesol (R-60)	1 dan 3	90	30
MgO	1	90	30
Bleaching earth tipe 1	1	90	30
R-60 + Bleaching earth tipe 1*	1	90	30
MgO + Bleaching earth tipe 1*	1	90	30

* menggunakan variasi perbandingan kombinasi adsorben 1:1; 1:2; dan 2:1 (% dalam b/v)

(tanpa kondisi vakum) dengan beberapa kombinasi adsorben (Tabel 2).

Analisis Data

Data dianalisis menggunakan metode analisis statistika korelasi Pearson untuk mengetahui pengaruh karakteristik adsorben terhadap reduksi DAG dan ALB.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi CPO

Bahan baku utama yang digunakan adalah tiga jenis CPO dengan kualitas yang berbeda berdasarkan nilai ALB. Kadar air dan total karoten CPO yang digunakan dalam penelitian ini masih memenuhi standar kualitas CPO menurut Standar Nasional Indonesia (SNI), akan tetapi kadar asam lemak bebas dua CPO (dengan nilai ALB 6 dan 14) tidak memenuhi standar SNI maupun Malaysia Standar (MS). Perbedaan kadar awal dari setiap komponen akan mempengaruhi proses adsorpsi apabila dikontakkan dengan adsorben (Moreno-Castilla 2004). Hasil karakterisasi ketiga jenis CPO disajikan pada Tabel 3.

Karakterisasi Adsorben

Adsorben merupakan bahan yang dapat mengadsorp bahan lain baik berupa padatan maupun cairan. Proses

adsorpsi dapat terjadi karena adanya interaksi atau gaya tarik menarik antara adsorbat dengan sisi-sisi aktif di permukaan adsorben baik secara fisika maupun kimia (Atkins, 1999). Pemilihan adsorben dilakukan berdasarkan polaritas adsorben dan ketersediaannya secara komersial untuk digunakan dalam proses pemurnian minyak sawit.

Rasio mol MgO/SiO₂ (Tabel 4) menunjukkan bahwa magnesol R-60 mempunyai rasio mol MgO/SiO₂ terkecil. Rasio perbandingan jumlah antar logam menentukan ukuran pori sebagai media interaksi dengan adsorbat. Penelitian Clowutimon dkk. (2011) menunjukkan bahwa semakin kecil rasio mol MgO/SiO₂ maka diameter pori adsorben akan semakin besar dan mempengaruhi kemampuan adsorpsi. Sehingga urutan kenaikan diameter pori berdasarkan rasio mol MgO/SiO₂ adalah *bleaching earth* tipe 2 < *bleaching earth* tipe 3 < *bleaching earth* tipe 1 < Magnesol R-60. Karakteristik fisikokimia ketiga tipe *bleaching earth* disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Karakteristik fisik dan kimia *bleaching earth* komersial

Karakteristik	<i>Bleaching earth</i> tipe 1	<i>Bleaching earth</i> tipe 2	<i>Bleaching earth</i> tipe 3
Warna	Putih kecoklatan	Coklat muda	Coklat agak gelap
Kadar air (%)	13,43	13,86	15,40
pH	3,10	3,50	5,00
Kandungan oksida logam (%):			
SiO ₂	85,67	94,35	88,69
MgO	1,11	0,28	0,69
Al ₂ O ₃	3,14	1,96	4,40
Fe ₂ O ₃	0,51	0,50	0,50
CaO	9,57	2,92	5,72

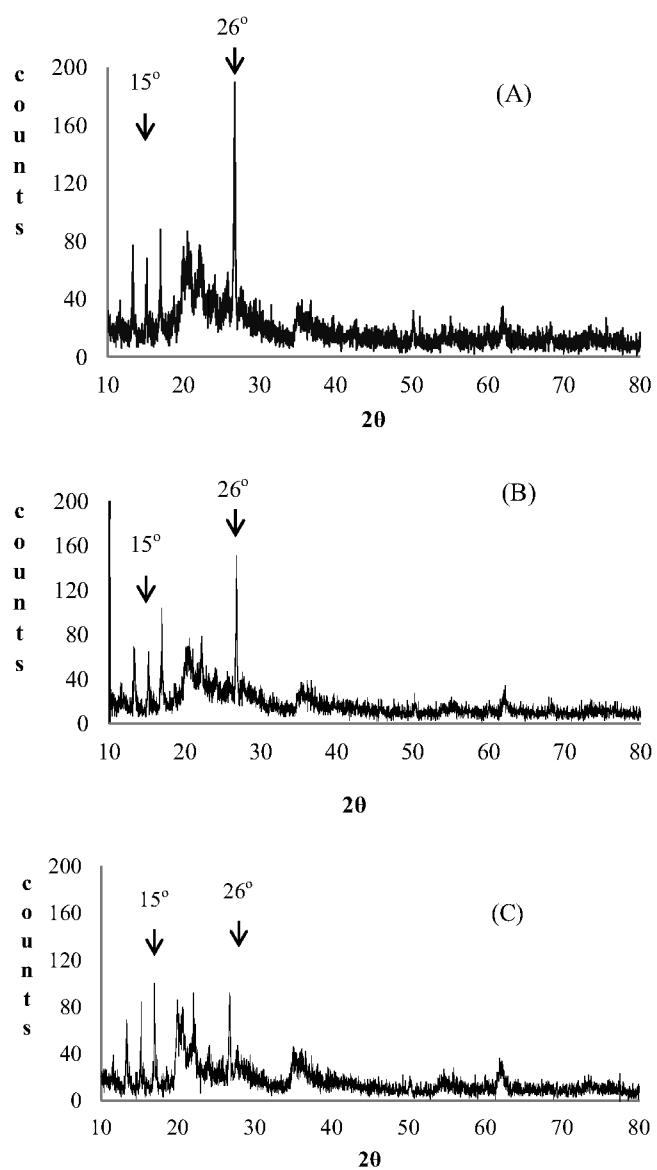
Tabel 6. Spektra FTIR ketiga tipe *bleaching earth* komersial

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		
	<i>Bleaching earth</i> tipe 1	<i>Bleaching earth</i> tipe 2	<i>Bleaching earth</i> tipe 3
Vibrasi ulur –OH terikat logam	3.641,66	3.616,53	3.643,53
Vibrasi ulur O-H dari (=Si-OH)	3.440,94	3.439,08	3.441,01
Vibrasi ulur C=O	1.634,46	1.631,78	1.614,42
Vibrasi ulur asimetris =Si-O dari (=Si-O-Si=)	1.047,74	1.055,91	1.039,63
Vibrasi ulur simetris =Si-O dari (=Si-O-Si=)	800,70	798,53	796,60
Deformasi Al-O-Si=	522; 692	522; 692	514; 694
Vibrasi tekuk =Si-O dari (=Si-O-Si=)	476,46	455,20	470,63

Tabel 5 menunjukkan bahwa ketiga tipe *bleaching earth* memiliki karakteristik yang berbeda. Secara fisik, ketiga tipe *bleaching earth* memiliki kenampakan warna yang berbeda. *Bleaching earth* tipe 1 berwarna coklat paling muda, sedangkan *bleaching earth* tipe 3 berwarna coklat paling gelap. Perbedaan karakteristik akan mempengaruhi kemampuannya dalam mengadsorp adsorbat. Tingkat keasaman *bleaching earth* tipe 1 lebih tinggi dibandingkan yang lainnya. Secara umum semakin asam suatu adsorben, maka semakin tinggi tingkat adsorptivitas adsorben (Ahmadi dan Mushollaeni, 2007; Silva dkk., 2014). Adapun besarnya kandungan logam dalam *bleaching earth* akan mempengaruhi kristalinitasnya.

Analisis menggunakan spektroskopi FTIR terhadap ketiga tipe *bleaching earth* (Tabel 6) menunjukkan nilai bilangan gelombang puncak masing-masing gugus fungsi yang terdeteksi oleh alat FTIR. Spektrum tersebut menunjukkan gugus fungsi dari adsorben maupun pengotor yang ada dalam sampel. Puncak utama yang memberikan informasi adanya silika quartz (SiO₂) adalah munculnya spektra khusus yang menunjukkan vibrasi dari gugus siloksan (=Si-O-Si=) dan silanol (=Si-OH). Deformasi unsur aluminium dan silikat pada spektrum tersebut menunjukkan adanya mineral monmorilonitte yang diperkuat dengan munculnya puncak spektra XRD pada 62° 20.

Analisis XRD terhadap ketiga tipe *bleaching earth* (Gambar 1) memperlihatkan pola difraksi yang hampir sama dengan intensitas puncak berbeda. Puncak utama terlihat pada 26° 20 adalah Quartz (SiO₂). Perbedaan intensitas puncak terlihat pada 26° 20 dengan intensitas puncak tertinggi pada *bleaching earth* tipe 1. Perbedaan intensitas puncak tersebut akan mempengaruhi kemampuan adsorpsi dari ketiganya. Adanya bukit agak lebar pada 15° 20 hingga 35° 20 menunjukkan karakteristik dari mineral yang amorf sehingga mineral ini memiliki kemampuan adsorbsi,



Gambar 1. Spektra XRD *bleaching earth* (A) tipe 1, (B) tipe 2, (C) tipe 3

sesuai dengan penelitian Kim dkk. (2008). Adapun derajat kristalinitas dari SiO_2 dalam ketiga *bleaching earth* berturut-turut 21,12 %, 10,73 % dan 10,65 %. Derajat kristalinitas tersebut menunjukkan banyaknya kandungan kristal SiO_2 dalam *bleaching earth*.

Proses Kontak CPO dengan Adsorben tanpa Kondisi Vakum

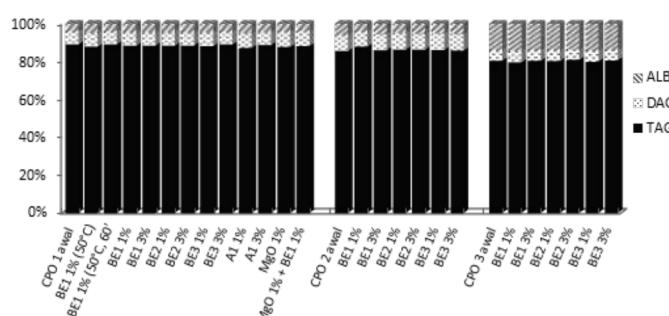
Proses ini dilakukan dengan melakukan kontak ketiga jenis CPO tanpa kondisi vakum dengan beberapa adsorben (Tabel 1). Secara umum terjadi penurunan baik kadar DAG maupun ALB (Gambar 2), tetapi penurunannya tidak signifikan sesuai dengan hasil penelitian Strijowski dkk. (2011).

Perlakuan waktu dan suhu kontak tetap tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Rendahnya reduksi DAG dan ALB diduga karena masih banyaknya pengotor dalam CPO dan viskositas yang tinggi sehingga mempengaruhi proses adsorpsi (Huang dan Sathiviel, 2010).

Hasil reduksi DAG dan ALB pada kondisi tanpa vakum dibandingkan dengan beberapa penelitian lainnya (Tabel 7). Hasil kontak CPO (dengan nilai awal ALB 6,19 dan DAG 8,28) terlihat bahwa nilai ALB dan DAG mengalami perubahan, namun tidak signifikan. Beberapa data menunjukkan bahwa kadar DAG bahkan mengalami kenaikan. Hal tersebut dikarenakan ALB lebih mudah terjerap oleh adsorben karena ukuran molekulnya lebih kecil daripada DAG sehingga lebih mudah mengisi ruang kosong pori dalam adsorben dan jumlahnya menjadi berkurang. Sedangkan DAG susah terjerap oleh adsorben (jumlahnya tetap dalam larutan) sehingga persentasenya menjadi lebih besar.

Hasil penelitian ini didukung oleh beberapa data penelitian lain (Tabel 7) yang menunjukkan bahwa tidak semua adsorben dapat menurunkan kadar senyawa DAG dengan baik. Pada penelitian oleh Ermacora dan Hrcncirk (2014) adsorben dapat menurunkan DAG hingga 99 %, akan tetapi dilakukan pelarutan CPO terlebih dahulu dan jumlah adsorben yang digunakan lebih banyak dari sampel. Pelarutan CPO akan menurunkan viskositas larutan sehingga mempermudah proses adsorpsi melalui interaksi kepolaran (Huang dan Sathiviel, 2010). Sedangkan Strijowski dkk. (2011) melaporkan bahwa adsorben dapat menurunkan DAG hingga 18 %, akan tetapi sampel yang digunakan adalah minyak goreng sawit dengan kadar ALB sangat rendah (0,12 %) dibandingkan sampel CPO (> 3 %). Selain itu, jumlah adsorben yang digunakan juga lebih besar dibandingkan dengan jumlah adsorben pada penelitian ini.

Hasil analisis korelasi Pearson terhadap ketiga sampel CPO pada kondisi tanpa vakum juga menunjukkan tidak ada pengaruh yang signifikan antara kandungan oksida adsorben



Gambar 2. Perubahan kadar DAG dan ALB proses kontak CPO dengan beberapa adsorben tanpa kondisi vakum

Tabel 7. Perbandingan reduksi ALB dan DAG pada kondisi tanpa vakum

Sampel	Kondisi			Hasil			Referensi
	T (°C)	T (s)	ALB	% *	DAG	% *	
500 g CPO dalam 400 mL eter dilewatkan dalam 600 g silika	-	-	-	-	-	-	Ermacora dan Hrcicirk (2014)
- Sebelum					9,60	-	
- Setelah					<0,1	99	
CPO + adsorben	60	30					Hasil penelitian
- Awal			6,19	-	8,28	-	
- BE1 1 %			4,22	31,8	8,03	3,02	
- BE1 3 %			5,56	10,2	8,56	(+)3,4	
- BE2 1 %			5,07	18,1	8,61	(+)3,9	
- BE2 3 %			5,40	12,8	8,33	(+)0,6	
- BE3 1 %			5,29	14,6	8,69	(+)5,0	
- BE3 3 %			5,43	12,3	8,85	(+)6,9	
Fraksi olein CPO + adsorben (3:1)	60	171			-	-	Sirait (2007)
- Awal			5,06	-	-	-	
- atapulgit			3,67	27,5	-	-	
- arang aktif			2,97	41,3	-	-	
180 g minyak goreng sawit + 20 g adsorben persenyawaan silikat	80	30					Strijowski dkk. (2011)
- Awal			0,12	-	8,85	-	
- AMS 97 %					8,00	10	
- AMS 70 %					7,25	18	
- AMS 40 %					8,25	7	
- Zeolit (20 % air)					8,50	4	
- Zeolit terkalsinasi					7,25	18	
- Silikon oksida					8,50	4	
- SAS (Al)					8,65	3	
- SCS (Ca)					8,25	7	
- SMS (Mg)					8,75	2	

BE1, BE2 dan BE3 = *bleaching earth* tipe 1, tipe 2 dan tipe 3AMS = *Amorphous magnesium silicate*, SAS = *Sodium aluminium silicate*,SCS = *Synthetic calcium silicate*, SMS = *Synthetic magnesium ssilcate*

* persentase penurunan, (+) terjadi kenaikan, (-) tidak dilakukan analisis

Tabel 8. Pengaruh jenis adsorben terhadap kadar karoten CPO dengan ALB 4 % pada kondisi adsorpsi tanpa vakum dengan dosis adsorben 1 % pada suhu 60 °C selama 30 menit

Jenis adsorben	Kadar karoten (mg/kg)	% Penurunan
Tanpa adsorben	610,98	-
<i>Bleaching earth</i> tipe 1	457,19	25,17
<i>Bleaching earth</i> tipe 2	495,68	18,87
<i>Bleaching earth</i> tipe 3	604,08	1,13
Arang aktif p.a (Merck)	594,31	2,73
MgO p.a (Merck)	606,24	0,78
MgO+ <i>bleaching earth</i> tipe 1	508,43	16,78

terhadap reduksi DAG maupun ALB. Keenam adsorben yang digunakan pada kondisi tanpa vakum belum menurunkan kedua komponen secara signifikan, tetapi dapat menurunkan kadar total karoten (Tabel 8).

Secara umum semakin tinggi suhu dan lama waktu kontak, total karoten yang terjerap semakin besar ditunjukkan dengan nilai kadarnya yang makin menurun. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Nwabanne dkk. (2007) yang menunjukkan bahwa peningkatan efisiensi *bleaching* sebanding dengan peningkatan ukuran partikel, suhu, waktu dan dosis yang digunakan. Interaksi yang terjadi antara karoten dengan adsorben tidak hanya adsorpsi fisik, tetapi merupakan interaksi adsorpsi kimia sehingga diperlukan kesamaan sifat kepolaran atau energi yang lebih besar untuk terjadinya reaksi (Silva dkk., 2013; Nwabanne dkk., 2013). Urutan daya serap terhadap karoten secara berturut-turut MgO < *bleaching*

earth type 3 < arang aktif < (MgO+ bleaching earth type 1) < bleaching earth type 2 < bleaching earth type 1 (Tabel 8).

Pada perlakuan menggunakan kombinasi MgO dan *bleaching earth* tipe 1 kemampuan adsorpsi karoten meningkat dibandingkan dengan MgO tunggal. Hal tersebut menunjukkan bahwa terjadi efek sinergis antara kedua adsorben tersebut sesuai dengan hasil penelitian Rossi dkk. (2003) yang telah mengkombinasikan silika sintetik dengan lempung pemucat yang juga berdampak sinergis. Akan tetapi efek sinergis yang terjadi pada penelitian ini masih perlu dipelajari lebih lanjut.

Hasil karakterisasi *bleaching earth* (keasaman, rasio mol MgO:SiO₂, dan spektra XRD) juga menunjukkan bahwa *bleaching earth* tipe 1 lebih tinggi kemampuan adsorpsinya sebagai adsorben dalam mengadsorp suatu senyawa dibandingkan tipe lainnya. Kedua adsorben ini kemudian digunakan untuk melakukan kontak CPO pada kondisi vakum yang diharapkan dapat menurunkan ALB dan DAG secara signifikan.

Tabel 9. Perbandingan reduksi ALB dan DAG pada kondisi vakum

Sampel	Kondisi		Hasil		Referensi
	T (°C)	t (s)	ALB	% *	
CPO + asam sitrat + 2 % adsorben	105	30		-	Silva dkk. (2014)
- Awal			4,6	-	
- ABE ^a + 0,09% sitrat			5,0	(+9)	
- ABE ^a + 0,27% sitrat			5,0	(+9)	
- NBE ^a + 0,09% sitrat			4,7	(+2)	
- NBE ^a + 0,27% sitrat			4,8	(+4)	
Minyak sawit <i>pre-refined</i> dan RDPO + Tonsil 0,8%	90	20	-	-	Franke dkk. (2009)
- <i>pre-refined</i> Sebelum				6,03	-
- <i>pre-refined</i> Setelah				5,98	1
- CPO Sebelum				5,29	-
- CPO Setelah				5,23	1
CPO + adsorben	90	30			Hasil penelitian
- Awal			6,19	-	
- BE1 1%			5,27	15	7,35 11
- Magnesol (Mgs)1%			5,81	6	7,59 8,3
- (Mgs+BE1) 1 %			6,42	(+4)	7,76 6,3
- (MgO+BE1) 1%			4,79	22,4	7,90 4,6
CPO + adsorben					
- Awal			14,0	-	5,59 -
- BE1 1%			12,9	7,5	6,15 (+)10
- Magnesol(Mgs)1%			12,8	8,4	5,79 (+)4
- (Mgs+BE1) 1 %			12,3	11,6	5,46 2,3
- (MgO+BE1) 1%			4,15	70,4	6,62 (+)18
Minyak goreng sawit + Magnesol 1%	90	20			Global Speciality Ingredient (2014)
Awal			0,090	-	4,00 -
Akhir			0,012	80	2,80 30

* persentase penurunan

(+) terjadi kenaikan

- tidak dilakukan analisis

^a ABE dan NBE adalah *activated* dan *natural bleaching earth*

Proses Kontak CPO dengan Adsorben pada Kondisi Vakum

Proses kontak beberapa adsorben pada kondisi tanpa vakum belum menunjukkan pengurangan kadar DAG dan ALB yang signifikan. Oleh karena itu, dilakukan perubahan proses dengan menggunakan kondisi vakum pada suhu yang lebih tinggi. Suhu dan tekanan yang tinggi akan meningkatkan proses adsorpsi (Atkins, 1999). Adsorben yang digunakan adalah adsorben yang memberikan pengaruh besar terhadap penurunan karoten pada kondisi tanpa vakum dan ditambahkan Magnesol R-60 sebagai pembanding. Walaupun menggunakan suhu proses yang lebih tinggi dibandingkan kondisi tanpa vakum, ternyata proses reduksi DAG dan ALB memiliki pola yang hampir sama dengan proses kontak tanpa vakum. Kadar DAG dan ALB ada yang mengalami kenaikan, tetapi juga ada yang mengalami penurunan. Kemungkinan yang terjadi seperti pada kondisi tanpa vakum, yaitu ukuran ALB yang lebih kecil dari DAG juga mempengaruhi proses adsorpsi. Selain itu, adanya hidrolisis triasilglicerol menjadi

diasilglicerol dan asam lemak bebas yang justru dikatalisis oleh adsorben dapat menyebabkan kadar kedua senyawa naik. Hal tersebut karena sifat keasaman adsorben yang tinggi mempercepat proses hidrolisis. Hasil penelitian ini (Tabel 9) mendukung beberapa penelitian lain mengenai pengurangan kadar DAG dan ALB.

Hasil penelitian yang diperoleh sesuai dengan hasil penelitian Silva dkk. (2014) yang menambahkan *bleaching earth* teraktivasi asam maupun alami dan terjadi kenaikan ALB ($\pm 9\%$) dengan kadar awal 4,6 %. Franke dkk. (2009) juga mengaplikasikan adsorben Tonsil OPT FF dalam CPO dan diperoleh penurunan diasilglicerol yang sangat kecil (tidak signifikan). Perbedaan terjadi dengan data *Global Speciality Ingredient* yang menunjukkan penurunan ALB hingga 80 % (dari 0,09 % menjadi 0,012 %) dan DAG 30 % (dari 4 % menjadi 2,8 %) menggunakan Magnesol R-60. Pada hasil penelitian ini hanya menurunkan ALB sebesar 4 % pada CPO (ALB 6) dan 8,4 % pada CPO (ALB 14), sedangkan DAG pada CPO (ALB 14) justru bertambah. Perbedaan tersebut kemungkinan terjadi karena jumlah kadar awal ALB dan DAG dari kedua jenis CPO berbeda sehingga mempengaruhi proses adsorpsi. Selain itu, viskositas kedua sampel juga berbeda karena jenis sampel yang digunakan berbeda. *Global Speciality Ingredient* menggunakan sampel minyak goreng sawit (ALB rendah), sedangkan penelitian ini menggunakan CPO (ALB tinggi).

Hasil kontak kombinasi *bleaching earth* tipe 1 dan MgO (1:1) pada kedua CPO menunjukkan penurunan ALB yang lebih besar jika dibandingkan dengan hasil kontak kombinasi *bleaching earth* tipe 1 dan Magnesol R-60 (1:1). Kemungkinan yang terjadi adalah bahwa kombinasi *bleaching earth* tipe 1 dan MgO dapat meningkatkan kadar MgO dalam adsorben lebih tinggi dibandingkan dengan Magnesol R-60. Kenaikan kadar MgO dalam adsorben akan meningkatkan sifat kepolaran adsorben sehingga kemampuan adsorpsinya juga meningkat. Reduksi terbesar yang terjadi yaitu dengan adsorben kombinasi *bleaching earth* tipe 1 dan MgO (1:1) sebesar 70 % pada CPO dengan ALB 14. Kombinasi tersebut dapat menurunkan kadar ALB hingga menjadi 4,15 % yang memenuhi standar CPO, akan tetapi karoten juga berkurang (di bawah 500 mg/kg) yang justru tidak memenuhi standar kualitas CPO.

Hasil analisis korelasi Pearson terhadap kedua jenis CPO (ALB 6 dan 14) menunjukkan bahwa tidak terjadi pengaruh signifikan antara kandungan adsorben terhadap reduksi DAG pada kedua jenis CPO, akan tetapi berpengaruh signifikan terhadap reduksi ALB pada CPO dengan ALB 14. Berdasarkan korelasi Pearson (Tabel 10), kadar MgO adsorben berkorelasi negatif dengan kadar ALB pada taraf nyata 5 %. Artinya bahwa semakin tinggi kadar MgO, maka

Tabel 10. Korelasi matriks Pearson kandungan adsorben dan kadar ALB-DAG pada CPO dengan ALB 14

Variabel	SiO ₂	MgO	DAG
SiO ₂	1		
MgO	-0,107	1	
DAG	-0,479	0,372	1
ALB	0,049	-0,617^a	-0,685^a

^aterdapat perbedaan yang signifikan pada taraf nyata 5 % ($\alpha=0,05$)

kadar ALB semakin kecil dan persentase penurunan ALB nya semakin besar.

Kenaikan kadar MgO tidak berpengaruh terhadap reduksi DAG dalam sampel CPO dengan ALB 14 karena kadar DAG awalnya rendah (sebesar 5,59), sedangkan kadar ALB awal tinggi (sebesar 14,00) sehingga kemungkinan ALB untuk terjerap lebih besar. Ukuran berat molekul ALB yang lebih kecil dibandingkan DAG juga menyebabkan ALB lebih mudah terjerap oleh adsorben. Hasil tersebut sesuai dengan data *Global Speciality Ingredient*(2014) yang menunjukkan penurunan DAG akan besar (hingga 30 %) apabila kadar ALB dalam sampel kecil (yaitu 0,012 %). Persentase penurunan DAG juga lebih kecil dibandingkan persentase penurunan ALB sesuai dengan hasil penelitian. Oleh karena itu, karakteristik awal dari minyak sawit yang dikontakkan (adsorbat) kemungkinan mempengaruhi persentase penurunan DAG dan ALB pada CPO tersebut.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Keenam adsorben yang digunakan (dari non polar hingga polar) belum dapat mengurangi kadar DAG dan ALB secara signifikan pada ketiga jenis CPO, baik dengan kondisi vakum maupun tanpa vakum. Berdasarkan penelitian ini belum dapat diketahui karakteristik khusus adsorben yang dapat menurunkan DAG dan ALB. Pengurangan kadar terbesar, yaitu kombinasi antara adsorben *bleaching earth* tipe 1 dan MgO (1:1) sebanyak 1 %, dapat menurunkan ALB hingga 70 % pada CPO dengan ALB 14 pada kondisi vakum.

Saran

Untuk mendukung hasil penelitian ini, maka perlu dilakukan analisis rasio perbandingan DAG : ALB awal dalam berbagai CPO agar diketahui pola reduksi keduanya. Analisis pengaruh kandungan logam lainnya dalam adsorben (seperti Al dan Ca) terhadap reduksi DAG dan ALB juga perlu diketahui untuk mengetahui karakteristik khusus adsorben yang dapat mereduksi kedua senyawa tersebut secara efektif.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Pola Kahuripan Inti Sawit Tanah Laut Kalimantan Selatan yang telah memberi dukungan dana untuk pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- AOCS (2003). American Oil Chemist's Society, Official Method. AOCS official method Cd 11b-91: Determination of mono-and diglycerides by capillary gas chromatography. Sampling and analysis of commercial fats and oils. Hal. 1-5.
- Ahmadi, Kgs. dan Mushollaeni, W. (2007). Aktivasi kimiawi zeolit alam untuk pemurnian minyak ikan dari hasil samping penepungan ikan lemuru (*Sardinella longiceps*). *Jurnal Teknologi Pertanian* **8**: 71-79.
- Atkins, P.W. (1999). *Kimia fisika edisi kedua*. Diterjemahkan oleh: Kartodadiprojo I, Erlangga. Jakarta.
- Clowutimon, W., Kitchaiya, P. dan Assawasaengrat, P. (2011). Adsorption of free fatty acid from crude palm oil on magnesium silicate derived from rice husk. *Engineering Journal* **15**: 15-26.
- Djomgue, P. dan Njopwouo, D. (2013). FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* **3**: 275-282.
- Ermacora, A. dan Hrcicirik, K. (2014). Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils. *Food Chemistry* **150**: 158-163.
- Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G., dan Pudel, F. (2009). Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *LWT-Food Science Technology* **42**: 1751-1754.
- GAPKI (2014). Industri minyak sawit Indonesia menuju 100 tahun NKRI. Edisi pertama. Bogor, 2014. <http://www.gapki.or.id/page/news/e-book>. [26 Mei 2015].
- Global Specialty Ingredient (2014). The power of Magnesol R60 in purification of vegetable oil, 2014. http://www.gsi-worldwide.com/downloads/product/fun_ing_pro_aid_abs-082014.pdf. [28 Januari 2015].
- Greyt (2010). Development in edible oil refining for the production of high quality food oils, 2010. http://www.aocs.org/files/ResourcesPDF/refining_desmet_ballestra.pdf. [15 September 2015].
- Huang, J. dan Sathivel, S. (2010). Purifying salmon oil using adsorption, neutralization, and a combined neutralization and adsorption process. *Journal of Food Engineering* **96**: 51-58.
- Ketaren, S. (1986). *Pengantar teknologi minyak dan lemak pangan*. Universitas Indonesia. Jakarta.
- Kim, M., Yoon, S.H., Choi, E. dan Gil, B. (2008). Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. *LWT, Swiss Society of Food Science and Technology* **41**: 701-706.
- Lanovia, T., Andarwulan, N. dan Hariyadi, P. (2014). Validasi metode weißhaar untuk analisis 3-MCPD ester dalam minyak goreng sawit. *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan* **25**: 200-208.
- Matthäus, B., Pudel, F., Fehling, P., Vosmann, K. dan Freudenstein, A. (2011). Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils. *Europe Journal Lipid Science and Technology* **113**: 380-386.
- Moore, D.M. dan Reynolds, R.C., Jr. (1997). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd ed. Oxford University Press. New York.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **42**: 83-94.
- Nwabanne, J.T. dan Ekwu, F.C. (2013). Decolourization of palm oil by Nigerian local clay: A study of adsorption isotherms and bleaching kinetics. *International Journal Multidiscipline Science Engineering* **4**: 20-25.
- PORIM. (2005). *PORIM Test Methods Malaysia: Palm Oil Research Institute of Malaysia*. Ministry of Primary Industries. Malaysia.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C. dan Stanga, F. (2003). The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry* **82**: 291-296.
- Silva, S., Sampaio, A.K., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., Greyt, W. dan Meirelles, A.J.. (2013). Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid. *Journal of Food Engineering* **118**: 341-349.
- Silva, S., Sampaio, A.K., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., Greyt, W. dan Meirelles, A.J. (2014). Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT-Food Science and Technology* **59**: 1-7.

- Sirait, K.E.E. (2007). *Kinetika adsorpsi isotermal β-karoten olein sawit kasar dengan menggunakan atapulgit*. Tesis. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Strijowski, U., Heinz, V. dan Franke, K. (2011). Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *Europe Journal Lipid Science and Technology* **113**: 387-390.
- Sulaeman, Suparto dan Eviyati. (2005). *Petunjuk teknis analisis kimia tanah, tanaman, air dan pupuk*. Balai Penelitian Tanah Departemen Pertanian. Bogor.
- Usman, M.A., Ekwueme, V.I., Alaje, T.O. dan Mohammed, A.O. (2012) Characterization, acid activation, and bleaching performance of ibeshe clay, Lagos, Nigeria, ISRN Ceramics, 2012. <http://www.hindawi.com/> doi:10.5402/2012/658508. [30 April 2015].
- Zulkurnain, M., Lai, O.M., Tan, S.C., Abdul, L.R., Tan, C.P. (2013). Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) ester formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **61**: 3341-3349.