

**SAPONIN MODIFIED CLAY FOR CRUDE PALM OIL BLEACHING**

Fahrizal Ayub Kalidikalam, Patricia Grace Dei Evita Tanzil Halili, Suryadi Ismadji, Shella Permatasari Santoso*

Department of Chemical Engineering, Widya Mandala Surabaya Catholic University, Kalijudan 37, Surabaya 60114, East Java, Indonesia

*e-mail : shella@ukwms.ac.id

ABSTRAK

Proses pemucatan minyak sawit mentah (MGS) adalah suatu tahapan penting dalam proses produksi minyak kelapa sawit yang berkualitas food grade. Agen pemucatan, atau yang dikenal sebagai bleaching earth, digunakan sebagai agen dekolorisasi. Bleaching earth bertindak sebagai adsorben untuk menyerap karotenoid dan senyawa organik lainnya dalam MGS. Bentonit adalah agen dekolorisasi yang umum digunakan dalam proses pemucatan. Aktivasi bentonit diperlukan untuk meningkatkan kemampuan adsorptifnya. Dalam studi ini, bentonit dimodifikasi dengan menggunakan surfaktan saponin untuk memperbesar area permukaan, dan dengan demikian, meningkatkan kapasitas adsorpsi bentonit. Aktivasi bentonit dilakukan dengan mencangkokkan partikel saponin ke dalam bentonit pada berbagai rasio massa; khususnya, rasio bentonit banding saponin 100: 1, 200: 1, 300: 1, 400: 1, dan 500: 1. Impregnasi, atau aktivasi, suhu 40 dan 50°C dipilih. Keberhasilan impregnasi saponin dikarakterisasi menggunakan analisis spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR). Perubahan nilai kapasitas pertukaran kation bentonit (CEC) sebelum dan sesudah impregnasi dievaluasi. Kinerja pemucatan dari bentonit termodifikasi saponin dinilai dengan menentukan jumlah senyawa karotenoid yang dihilangkan. Selanjutnya, perubahan nilai asam lemak bebas MGS (setelah pemutihan) juga dinilai. Proses pemucatan dilakukan dengan mencampurkan bentonit ke dalam MGS pada suhu 90°C selama 10 menit. Hasil proses pemutihan menunjukkan bahwa bentasit modifikasi rarasaponin mampu menyerap 310 mg karotenoid per g adsorben

ABSTRACT

Bleaching of crude palm oil (MGS) is a mandatory step for producing edible palm oil. Bleaching agent, known as bleaching earth, is used as the decolorization agent. Bleaching earth acts as adsorbent to adsorb carotenoid and other organic content in MGS. Bentonite is the common decolorization agent used in the bleaching process. Activation of bentonite is needed prior to enhanced the adsorptive ability. In this study, the bentonite was fabricated by using saponin surfactant to enlarge the surface area, and thus, improving the adsorption capacity of bentonite. The activation of bentonite was conducted by impregnating the bentonite particles with saponin solution at various mass ratio; specifically, bentonite to saponin ratios of 100: 1, 200: 1, 300: 1, 400: 1, and 500: 1 were applied. The impregnation, or activation, temperature of 40 and 50°C was chosen. The succeed of the saponin impregnation was characterized using a Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy analysis. The alteration of bentonite cation exchange capacity (CEC) value before and after impregnation was evaluated. The bleaching performance of the saponin modified bentonite was assessed by determining the amount of carotenoid compound removed. Furthermore, the change in free-fatty acid value of MGS (after bleaching) was also assessed. The bleaching process was carried out by mixing the bentonite into MGS at a temperature of 90°C for 10 minutes. The bleaching process result shows that the rarasaponin modified bentonite able to adsorp 310 mg of carotenoid per g of the adsorbent.

Keywords: bentonit; aktivasi saponin; minyak sawit; palm oil; adsorpsi

I. Pendahuluan

Minyak goreng sawit (MGS) merupakan komoditas unggulan Indonesia yang mempunyai nilai strategis dan merupakan kebutuhan pokok. Kebutuhan MGS terus meningkat dari tahun ke tahun seiring bertambahnya jumlah penduduk, berkembangnya pabrik dan industri makanan, serta meningkatnya konsumsi masyarakat

terhadap minyak goreng (Martianto, et al, 2009). Salah satu bahan baku utama dari minyak goreng adalah kelapa sawit dimana minyak kelapa sawit mentah yang dapat diolah menjadi minyak goreng didapatkan dari daging buahnya. MGS mentah harus dimurnikan dulu sebelum digunakan sebagai minyak goreng. Salah satu tahap pemurnian yang penting adalah tahap

pemucatan (*bleaching*), untuk menghilangkan warna merah-oranye pada MGS yang disebabkan oleh β -karoten. Salah satu cara pemucatan MGS yang banyak dipraktikan dalam industri adalah melalui proses adsorpsi dengan menggunakan bentonit.

Penelitian pemucatan minyak dengan menggunakan bentonit telah banyak dilakukan. Penelitian oleh Ismadji (2010) menunjukkan bahwa dengan menggunakan 3% berat bentonit per volume MGS, sebesar 60,2 g β -karoten dapat dihilangkan dalam waktu 10 menit (Ismadji, 2010). Penelitian lain yang dilakukan oleh Hasrul (2017), menunjukkan bahwa dengan bentonit 2% berat MGS dapat menghilangkan β -karoten sebanyak 100 ppm dalam 60 menit (Hasrul, 2017). Penelitian yang dilakukan oleh James (2008) menunjukkan bahwa dengan bentonit 10% berat per volume MGS dapat menghilangkan β -karoten sebesar 96,16% dalam waktu 20 menit (James, 2008).

Bentonit merupakan sejenis tanah liat yang dalam keadaan alami atau setelah aktifasi memiliki kemampuan mengadsorpsi zat warna dan pengotor-pengotor dalam minyak (Suryadi, 2010). Komponen utama dari *bleaching earth* adalah bentonit yang mengandung *montmorillonites* dan tergolong ke dalam kelas mineral smektit (yang terdiri dari kristal aluminium-silikat, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), air terikat, logam alkali (kalsium oksida, CaO; magnesium oksida, MgO) dan logam transisi lainnya (seperti besi oksida, Fe_2O_3) (Ismadji, 2010). Daya pemucat *bleaching earth* disebabkan keberadaan ion Al^{2+} pada permukaan partikel penyerap yang dapat mengadsorpsi zat warna (Ketaren 2008). Saponin adalah deterjen alami yang mempunyai sifat kationik, dimana struktur molekulnya terdiri dari aglikon steroid atau triterpen yang disebut dengan *sapogenin* dan glikon yang mengandung satu atau lebih rantai gula (Osbourm, 2003; Guclu-Ustundag and Mazza, 2007; Vincken et al., 2007). Pada penelitian ini, saponin dari buah larak digunakan untuk proses aktivasi bentonite. Modifikasi bentonit dengan saponin dapat meningkatkan daya serap dari bentonit karena rara-saponin dapat terinterkalasi pada struktur lapisan dalam (*interlayer*) bentonit. Proses interkalasi ini merupakan proses dimana saponin membuka lapisan dalam dari bentonit sehingga menyebabkan pori-pori bentonit membesar.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk meningkatkan kemampuan bentonit untuk pemucatan MGS dengan cara mengaktifasi bentonit menggunakan saponin yang terekstrak dari buah larak. Penelitian dengan menggunakan bentonit sebagai pemucat minyak goreng bekas telah banyak dilakukan. Pada penelitian yang sudah ada, pemucatan MGS dengan bentonit banyak dilakukan dengan

pengaktifator senyawa asam seperti HCl dan H_2SO_4 , sedangkan pada penelitian ini akan digunakan saponin buah larak yang masih sangat jarang dilakukan. Bentonit akan difabrikasi dengan menggunakan saponin, dengan memvariasi rasio berat rara-saponin dan bentonit serta suhunya, kemudian perubahan CEC dari bentonit yang diaktivasi akan dievaluasi. Pengaruh CEC dari bentonit yang diaktivasi tersebut dalam *bleaching* MGS akan dievaluasi berdasarkan kemampuannya menghilangkan β -karoten, serta berdasarkan kadar asam lemak bebas (*Free Fatty Acid*, FFA) setelah proses *bleaching*. Setelah itu hasil adsorbansi β -karoten yang terbaik akan di aplikasikan untuk mencari berat adsorben yang optimal terhadap penyerapan β -karoten dengan memvariasikan berat adsorben dan suhu.

II. Metodologi penelitian

Pada penelitian ini, pertama-tama bentonit dibersihkan dari pengotor organik dengan cara dicuci menggunakan hidrogen peroksida 30 %vol. pada suhu 30°C, kemudian bentonit dikeringkan dan dihancurkan untuk mendapatkan ukuran partikel bentonit yang seragam, yaitu -80/+100 mesh. Selanjutnya, rara-saponin diambil dari buah larak dengan cara ekstraksi menggunakan air, lalu dikeringkan menggunakan oven. Bentonit yang telah disiapkan kemudian diaktivasi dengan menggunakan surfaktan dengan cara bubuk saponin kering dicampurkan dengan bentonit dalam berat tertentu (100:1, 200:1, 300:1, 400:1, 500:1) dengan variasi suhu 40 dan 50°C selama 2 jam. Nilai CEC dari bentonit yang telah diaktivasi kemudian dianalisa. Pengaruh CEC terhadap penyerapan β -karoten, kadar asam lemak bebas, dan bilangan peroksida dari MGS dievaluasi melalui proses adsorpsi dengan berat adsorben 3% dan suhu 90°C. Bentonit teraktivasi dengan kemampuan adsorpsi terbaik kemudian akan digunakan lebih lanjut untuk menentukan berat adsorben yang optimal untuk proses adsorpsi; dimana dalam proses adsorpsi ini berat adsorben akan divariasikan 1% -10% berat dan suhu 90°C. Setelah itu, karakteristik minyak sebelum dan sesudah adsorpsi diamati kembali dengan penganalisaan asam lemak bebas, bilangan peroksida dan adsorbansi β -karoten.

III. Hasil dan pembahasan

Dalam pembahasan ini, sampel bentonit disingkat sebagai B, B Aktivasi menunjukkan sampel bentonit yang diaktivasi dengan asam kuat, dan bentonite yang dimodifikasi dengan saponin disingkat sebagai BRS. Selanjutnya, sampel BRS *n.X* menunjukkan sampel yang dimodifikasi dengan saponin pada rasio dan suhu tertentu, dimana $n=10, 20, 30, 40, \text{ dan } 50$, untuk rasio bentonit terhadap saponin 100:1,

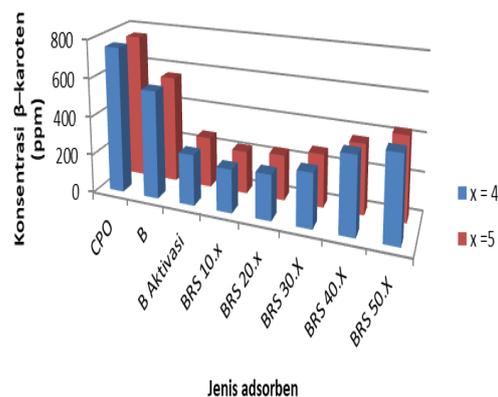
200:1, 300:1, 400:1, 500:1; sedangkan X = 4 atau 5 yang menunjukkan suhu aktivasi 40 dan 50 °C. Pemberian kode nama sampel ini bertujuan untuk menyederhanakan penyebutan sampel dan mempermudah pembahasan.

III.1. Karakterisasi bentonit sebelum dan sesudah modifikasi

Hasil spektra FTIR menunjukkan bahwa ada beberapa grup fungsional muncul dan/atau menghilang setelah proses modifikasi dengan menggunakan saponin. Sebelum dilakukan modifikasi, terdeteksi puncak pita spektral pada panjang gelombang 673,11 dan 674,07 cm^{-1} pada bentonit. Pita spektral pada posisi yang serupa juga teramati untuk sample bentonit yang termodifikasi. Pita spektral tersebut mewakili gugus fungsional Al–O–Si yang terkandung pada lapisan. Gugus fungsional Si–O pada lapisan tetrahedral terdeteksi pada 692,40 cm^{-1} untuk bentonit alami dan bergeser ke 694,33 cm^{-1} untuk bentonit yang termodifikasi dengan saponin. Untuk saponin-bentonite, suatu pita spektral baru yang diamati pada 1639,38 cm^{-1} dan 1045,35 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C = C yang berasal dari saponin buah lerak.

III.2. Pengaruh proses pemucatan terhadap kadar karoten

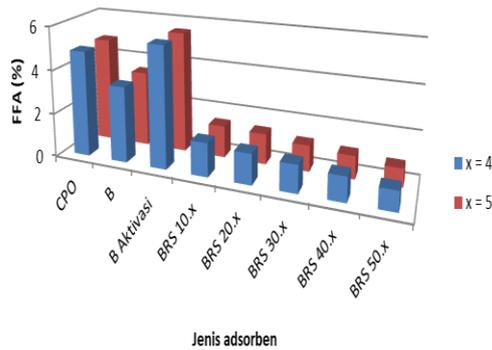
Berdasarkan Gambar 1, terlihat bahwa MGS mentah memiliki nilai konsentrasi β -karoten yang paling tinggi dibandingkan dengan MGS yang telah diadsorpsi menggunakan bentonite yang belum dan sudah dimodifikasi dengan saponin. Hasil ini menunjukkan bahwa telah terjadi proses adsorpsi. Penurunan kadar karoten yang lebih tinggi oleh sampel BRS menunjukkan bahwa modifikasi bentonit menggunakan saponin memberikan peningkatan kapasitas adsorpsi. Hal ini disebabkan karena pada saat aktivasi terjadi pertukaran ion-ion dari bentonit dengan ion dari surfaktan yang akan meningkatkan luas permukaan bentonit, sehingga kemampuan penyerapan dari B semakin meningkat (Raymond, 2010). Minyak kelapa sawit mentah yang dipucatkan menggunakan BRS 10.X, baik X = 4 dan 5 memiliki nilai konsentrasi terendah (Gambar 1) dikarenakan jumlah saponin yang ditambahkan pada bentonit banyak sehingga menyebabkan *interlayer* menjadi lebih besar yang mengakibatkan kemampuan adsorpsi β -karoten menjadi lebih besar dari pada minyak kelapa sawit mentah yang diolah menggunakan BRS 50.X.



Gambar 1. Kadar karotenoid setelah proses pemucatan pada suhu 90 °C selama 10 menit. Kadar karotenoid awal ditunjukkan oleh sampel dengan kode CPO.

III.3. Pengaruh proses pemucatan terhadap perubahan nilai FFA

Perubahan nilai FFA dari MGS sebelum dan setelah proses pemucatan ditunjukkan di Gambar 2. Dari hasil yang diperoleh terlihat B lebih banyak mengadsorpsi FFA dari pada B Aktivasi. Hal ini dikarenakan B Aktivasi cenderung memiliki pH yang bersuasa asam atau kelebihan kation H^+ ; sehingga menyebabkan reaksi hidrolisis terjadi dengan sangat cepat pada saat dilakukan proses *bleaching* dengan suhu 90°C. Penggunaan bentonit yang diaktivasi dengan asam akan mempercepat proses hidrolisis minyak, sehingga minyak terurai menjadi asam lemak bebas (omar, 2013). Modifikasi bentonit dengan rara-saponin memberikan hasil penyerapan yang lebih bagus dibandingkan dengan B dan B Aktifasi. Hal tersebut dikarenakan struktur *interlayer* bentonit termodifikasi dengan rara-saponin lebih besar dibanding B dan B Aktivasi. Sedangkan, BRS 10.x hingga BRS 50.x, baik x = 4 dan 5 ditunjukkan kadar FFA menurun. Karena BRS 10.x mengandung gugus karbonil terdeasilasi yang bermuatan negatif lebih banyak daripada BRS 50.x yang menyebabkan tidak dapat menyerap asam lemak bebas yang memiliki radikal bebas bermuatan negatif.



Gambar 2. Perubahan kadar FFA setelah proses pemucatan pada suhu 90 °C selama 10 menit. Kadar karotenoid awal ditunjukkan oleh sampel dengan kode CPO.

IV. Kesimpulan

Bentonit yang termodifikasi dengan saponin mampu menyerap senyawa karoten yang terkandung didalam MGS. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi karotene didalam MGS antara lain aktivasi asam, modifikasi dengan rara-saponin, dan penambahan jumlah adsorben pada proses adsorpsi. Faktor-faktor yang mempengaruhi kadar FFA didalam MGS adalah pemanasan pada suhu tinggi, aktivasi asam, kadar air / hidrolisis, dan waktu penyimpanan.

Daftar pustaka

1. Kumiawan, A., Sutiono, H., Ju, Y. H., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Yudha, A. dan Ismadji, S. (2010). Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: Application for methylene blue removal from aqueous effluent. *Microporous and Mesoporous Materials* 142, pages 184-193.
2. Tanjaya, A., Sudono., Indraswati, N., dan Ismadji, S., (2010). Pembuatan Bleaching Earth dari Bentonit Pacitan dengan Aktivasi Asam : Karakterisasi dan Kemampuan Bleaching.
3. Tamba, D., Hasibuan, H. A., Afriana L. (2017). Pengaruh Dosis Bleaching Earth dan Waktu Pemucatan Crude Pulm Oil yang

Bervariasi Deterioration of Bleaching Index (DOBI) Terhadap Mutu Produk. *Teknologi Industri Pertanian* 27, hal69-75.

4. Humbarsono, A. Y., (2007). Lempung Serap Tanjung Harjo Sebagai Pencampur Lempung G.Pare Godean Untuk Bahan Keramik Melalui Kajian Mineralogi di Pundong Bantul Yogyakarta. Surabaya, Teknik Geologi UPN Veteran. *Scientific Research Journal* hal 700-708.
5. Ketaren, S. (2008). Minyak dan Lemak Pangan.
6. Zhu, L., REN, X., and Yu, S. (1998). Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite To Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water. *Environmental Science Technology* 32, page 3374-3378.
7. Murray, H. (2006). *APPLIED CLAY MINERALOGY Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, PalygorskiteSepiolite, and Common Clays.* Elsevier, pages 188.
8. Myers, D. (2006). *Surfactant Science And Technology.* Wiley Interscience, pages 220-245.
9. Naibaho, P. M. (1996). *Teknologi Pengolahan Kelapa Sawit.* Pusat Penelitian Kelapa Sawit, Medan.
10. James I, O. O., Mesubi I, M. A., Adekola, F. A., Odebunmi, E. O., Adekeye J. I. D. and Bale, R. B. (2008). Bleaching performance of a nigerian (Yola) bentonite. *Latin American Applied Research*, pages 327-093.
11. Krisnandi, Y. K., Sihombing, R. Dan Sunu M. O. (2013). Bentonit Alam Tapanuli Diinterkalasi Surfaktan Kationik Benzil Trimetilammonium Klorida (BTMA-CI).
12. Prasetiowati, Y., dan Koestari, T. (2014). Kapasitas Adsorpsi Bentonit Teknis Sebagai Adsorben Ion Cd²⁺. *UNESA Journal of Chemistry* 3, hal 3.
13. I. K. Chandra, Y.-H. Ju, A. Ayucitra dan S. Ismadji (2013). Evans blue removal from wastewater by rarasaponin-bentonite.
14. Dohrmann, R. (2006). Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 38-46. doi:10.1016/j.clay.2006.02.009