

PENGEMBANGAN PROSES THERMOKIMIA UNTUK PENINGKATAN KONVERSI ASAM LEMAK MELALUI *INTERFACIAL ACTIVATION* LIPASE BUAH SEGAR KELAPA SAWIT DENGAN *TUNING UP* MENGGUNAKAN GELOMBANG MIKRO

Deddy Kurniawan Wikanta¹⁾, Mohamad Endy Y¹⁾, Erlangga¹⁾, Hermawan Dwi A¹⁾

¹⁾ Jurusan Teknik Kimia PSD III Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Semarang
Jl. Prof Sudarto SH, Pedalangan Tembalang, Semarang 50239
E-mail : dwikanta@gmail.com

ABSTRACT

Nowadays, Indonesia fulfill the demand of fatty acid by importing it, through Indonesia is one of major producer of Crude Palm Oil (CPO), one of vegetable oil beside Palm Kernel Oil (PKO) and Coconut Oil (CNO) that can be used as the raw material for the production of fatty acid. In order to increase the added value of palm oil and to fulfill the country demand of fatty acid, it is necessary, finding a new fatty acid production process which is more efficient and more economical. Because palm oil has a lipase enzyme that can hydrolyze the triglyceride of palm oil, it is urge to study the technology of fatty acid production by utilize the lipase of palm oil. The thermal protonation of microwave toward the fatty acid chain in enzyme is the important matter, because enzyme will memorize the ionization condition from aquatic solution before the dehydration process (enzyme's pH memory). Because of that, "the tuning" towards pH will fasten the hydrolysis rate. The parameters of the research were reaction temperature, pH, power, ratio of water-fruit, mechanical treatment and the milling of the palm oil as time function.

Keywords : *fatty acid, lipase enzyme, interfacial activation, microwave*

PENDAHULUAN

Produksi minyak sawit mentah (*crude palm oil/CPO*) nasional tahun ini diprediksi bisa mencapai 22,5 juta ton atau mengalami peningkatan sekitar satu juta ton jika dibandingkan dengan produksi tahun 2009 yang mencapai 21,5 juta ton (Majalah Ekonomi&Bisnis, Edisi April 2010). Di Indonesia, produk utama dari kelapa sawit ini digunakan untuk minyak makan, dan para produsen minyak sawit biasanya menjual produknya dalam bentuk minyak sawit mentah (CPO) atau langsung menjualnya dalam bentuk tandan buah segar (TBS). Mengingat persaingan perdagangan dunia semakin ketat, upaya ini memiliki kelemahan sehingga perlu pengembangan lebih lanjut. Upaya yang dilakukan adalah meningkatkan nilai tambah minyak sawit dengan mengubah menjadi oleopangan dan oleokimia. Hidrolisis minyak nabati menghasilkan asam lemak dan gliserol, merupakan bahan dasar bagi industri oleopangan maupun oleokimia. Kebutuhan dunia akan asam lemak tidak kurang dari 1.000.000 ton per tahun. Oleh karenanya, selain dapat memberikan nilai tambah, hidrolisis minyak nabati menjadi asam lemak

dan gliserol akan dapat menjaga stabilitas harga dan memacu perkembangan industri oleokimia dan oleopangan di Indonesia.

Metode konvensional lain yang digunakan adalah dengan menghidrolisa minyak nabati secara enzimatik, yaitu dengan menggunakan enzim lipase. Akan tetapi, harga enzim yang tersedia secara komersial masih mahal. Ditinjau dari segi ekonomi dan teknik, kedua cara ini dinilai kurang efisien, karena untuk pembuatan asam lemak diperlukan terlebih dahulu satu pabrik pengolahan minyak nabati sebagai bahan bakunya. Untuk mengatasi hal ini, maka perlu dikaji suatu alternatif lain proses pembuatan asam lemak yang lebih murah. Alternatif proses yang akan ditela'ah adalah dengan memproduksi secara langsung asam lemak dari buah segar kelapa sawit secara enzimatik, yaitu dengan cara mengaktifkan enzim lipase yang terdapat pada kelapa sawit dalam bioreaktor hidrolisis enzimatik. Adapun keunggulan utama proses yang diusulkan adalah tidak dibutuhkan pabrik minyak sawit sebagai bahan bakunya. Selain itu, bioreaktor ini memiliki keunggulan seperti keseragaman waktu tinggalnya, intensitas

pengaduk, perpindahan panas dan massa dapat divariasikan, dan mudah dalam mengendalikan suhu, pH serta kecepatan putar pengaduk (Hiol, dkk., 1999., Yulianto, dkk., 2005., Hartati, dkk., 2006., Hartati, dkk., 2007., Abidin, dkk., 2007., Wahyuningsih, dkk., 2007).

Studi yang lebih terinci dilakukan oleh Hiol, dkk., (1999) dan Holtman, (2003) untuk produksi, pemurnian dan karakterisasi lipase dari *Mucor hiemalis f. hiemalis* yang berasal dari kelapa sawit. Ditegaskan bahwa lipase ekstraseluler dihasilkan pada fermentasi *batch* dengan aktivitas tertinggi dicapai pada waktu inkubasi 6 hari dengan pH optimum 7 dan temperatur optimum 40 °C. Studi awal pembuatan asam lemak dengan mengaktifkan enzim lipase yang berada dalam kelapa sawit juga telah dilakukan oleh: Yulianto, dkk., 2005., Yuniastuti, dkk., 2007., Hartati, dkk., 2007.

Untuk itu, perlu pengembangan proses termokimia gelombang mikro dalam bioreaktor tangki berpengaduk yang dilengkapi dengan pisau penghancur buah kelapa sawit. Proses termokimia hidrolisa enzimatis menggunakan gelombang mikro memiliki keunggulan, diantaranya meningkatkan laju reaksi melalui proses "Tuning Up" terhadap pH enzim, meningkatkan stabilitas dan fleksibilitas lipase dan partisi tiga fasa.

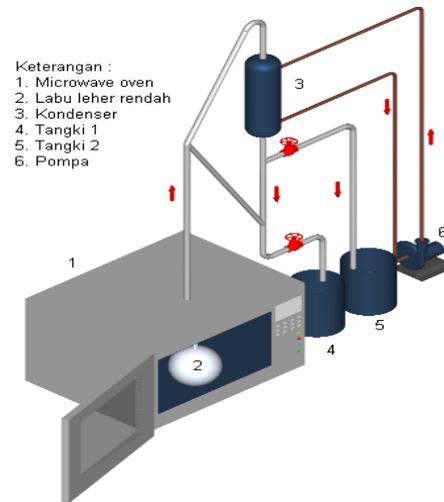
METODE PENELITIAN

Penelitian tentang produksi asam lemak melalui hidrolisa trigliserida enzimatis dari buah kelapa sawit dalam bioreaktor berbasis gelombang mikro diinvestigasi secara eksperimen. Penelitian dilakukan pada skala laboratorium yang meliputi: perancangan dan pabrikasi bioreaktor hidrolisis enzimatis gelombang mikro serta studi optimasi proses.

Perancangan dan Pabrikasi Alat Bioreaktor Hidrolisis Enzimatis

Perancangan dan pabrikasi bioreaktor enzimatis gelombang mikro skala laboratorium dikerjakan di Workshop Glass dan Blower Yogyakarta, dengan data-data teknis perancangan diperoleh dari hasil penelitian pendahuluan oleh TIM Peneliti. Rangkaian alat bioreaktor gelombang mikro yang digunakan untuk proses hidrolisis enzimatis tersaji pada Gambar 1. Rangkaian alat ini

terdiri dari reaktor enzimatis, motor pengaduk, pemanas gelombang mikro, pengendali temperatur, pengendali pH, jaket pendingin dan pengendali putaran pengaduk.



Gambar 1. Alat bioreaktor hidrolisis enzimatis berbasis gelombang mikro

Studi Optimisasi Parameter Proses

Studi optimisasi dilakukan dengan menggunakan faktorial design 2^n . Proses optimisasi parameter proses diawali dengan penentuan variabel berpengaruh. Parameter-parameter yang diteliti adalah temperatur, pH, waktu reaksi, rasio dedak padi/air, dan kecepatan putaran pengaduk. Analisa data pada penentuan variabel yang berpengaruh dapat menggunakan normal probability plot, setelah dilakukan perhitungan main efek dan perhitungan interaksi. Optimisasi parameter proses dilakukan terhadap variabel paling berpengaruh.

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan Penelitian

Bahan baku yang akan digunakan pada penelitian ini adalah buah kelapa sawit yang baru dipanen, karena pada saat itu aktifitas enzim sudah mulai beraksi, dan aktifitas ini semakin lama akan semakin besar. Aktifitas ini akan menurun setelah terjadi pembusukan pada substrat.

Bahan lain yang diperlukan adalah bahan untuk melakukan titrasi dalam penentuan bilangan asam untuk menguji kadar asam lemak bebas, bilangan iod untuk menguji

kejenuhan, bilangan penyabunan untuk menguji berat molekul dan panjang rantai Carbon serta penentuan bilangan peroksida.

Alat Penelitian

Peralatan utama yang dipakai pada penelitian ini adalah bioreaktor hidrolisis enzimatis berbasis gelombang mikro. Alat lain yang diperlukan adalah *screw press* dan alat untuk titrasi dalam penentuan kadar asam, bilangan iod, bilangan penyabunan dan bilangan peroksida, sedangkan untuk menentukan komposisi asam lemak dapat dilakukan dengan menggunakan gas kromatografi (GC).

Variabel Penelitian

Variabel operasi selama penelitian tentang kinetika reaksi adalah variabel tetap, meliputi: dimensi peralatan D/H konstan dan tekanan operasi 1 atm. Sedangkan variabel berubah: penggilingan buah kelapa sawit (halus - kasar), rasio buah kelapa sawit-air pada rentang 30 – 60 % w/w, suhu reaksi pada rentang 30 – 45 °C (kondisi aktivitas lipase), pH pada 4,5 – 5,0 (fasa akuatik air dan buffer) dan daya pada rentang 150 – 300 W.

Prosedur Penelitian

Pada percobaan ini, buah sawit yang mempunyai ukuran beragam dipotong-potong/dirajang ± 1 cm, kemudian digiling secara halus dan kasar, lalu dikempa. Penggilingan secara halus dan kasar ini dilakukan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kenaikan kadar asam lemak, sedangkan pengempaan dilakukan untuk memperoleh cairan dari serat. Pada pengempaan ini, serat (ampas) yang telah selesai dikempa dikeluarkan secara manual untuk diganti dengan serat yang baru digiling, karena ampas ini akan mengurangi efektifitas proses pengempaan. Hidrolisa enzimatis ini, dilakukan dalam bioreaktor enzimatis berbasis gelombang mikro pada berbagai variabel proses yang telah ditentukan. Prosedur percobaan dilakukan dengan cara mengamati kandungan asam lemak setiap 30 menit. Pengamatan ini akan dilakukan selama beberapa hari sampai kemampuan enzim lipase menurun untuk menghidrolisa trigliserida. Pada percobaan ini juga dibandingkan pengaruh ukuran serat buah sawit yang digiling secara halus dan kasar

terhadap kenaikan kadar asam lemak. Perlakuan secara mekanik dilakukan dengan melukai buah sawit, dan penggilingan buah kelapa sawit secara halus dan kasar. Interpretasi data dilakukan untuk menentukan nilai dari masing-masing parameter.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perancangan dan Pabrikasi Bioreaktor

Perancangan dan pabrikasi alat bioreaktor enzimatis gelombang mikro skala laboratorium dikerjakan di Workshop Glass dan Blower Yogyakarta selama 1,5 bulan. Bioreaktor yang dipabrikasi berupa Bioreaktor MAE jenis vessel. Bioreaktor MAE termodifikasi berupa seperangkat alat oven jenis *mikrowave* yang dilengkapi dengan seperangkat bioreaktor terdiri dari labu leher rendah dan kondensor. *Mikrowave* yang digunakan memiliki daya 800 W dengan frekuensi iradiasi sebesar 2450 Mhz. Rangkaian alat bioreaktor gelombang mikro yang digunakan untuk reaksi hidrolisa tersaji pada Gambar 3. Alat proses ini diuji coba untuk menstabilkan setting kondisi operasi, konsistensi proses dan stabilitas proses, sehingga dapat digunakan untuk mengukur data percobaan di laboratorium.

Pengaruh pH

Untuk mengetahui pengaruh perubahan pH terhadap reaksi hidrolisis trigliserida kelapa sawit berbantu gelombang mikro, eksperimen dilakukan menggunakan dua fasa aquatik yang berbeda yaitu menggunakan air dan menggunakan buffer fosfat pH 8,2. Studi dilakukan pada temperatur 35 °C dengan konsentrasi fasa aquatik 40%. Gambar 4 menunjukkan pengaruh pH terhadap peningkatan jumlah asam. Pengaruh pH pada sistem reaksi hidrolisis akan menurun seiring dengan terbentuknya asam lemak jika tidak menggunakan buffer. Penggunaan buffer bermanfaat untuk menjaga pH larutan sehingga lebih stabil dibandingkan dengan menggunakan air. Pernyataan ini didukung dengan data eksperimen bahwa fasa aquatik menggunakan buffer memberikan derajat hidrolisis yang lebih besar dibandingkan dengan menggunakan air. Konversi maksimal yang dicapai bila menggunakan fasa aquatik air adalah 78,2 % sedangkan dengan menggunakan buffer mencapai derajat hidrolisis 89,7%. Hal ini berarti bahwa

aktivitas lipase sangat sensitif terhadap pH. Akan tetapi, penelitian Abigor dkk. (1985) menyatakan bahwa lipase aktif dengan pH optimal 4,5.

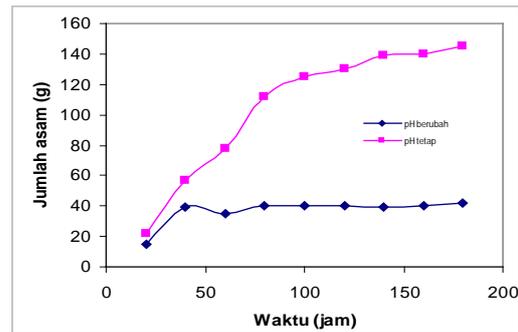


Gambar 2. Bioreaktor enzimatik gelombang mikro

Proses “*tuning up*” enzim menggunakan gelombang mikro merupakan langkah terobosan penting di dalam enzimologi. Kondisi protonasi biokimia gelombang mikro terhadap rantai asam amino, menyebabkan enzim akan mengingat kondisi ionisasi dari larutan akuatik (*enzyme’s pH memory*). Oleh karenanya, “*tuning*” terhadap pH akan menghasilkan laju hidrolisa yang lebih cepat, sehingga akan meningkatkan konversi reaksi. Proses biokimia gelombang mikro melalui partisi tiga fasa terhadap lipase dapat meningkatkan fleksibilitas molekul protein dan naiknya kekuatan katalitik di dalam buffer akuatik.

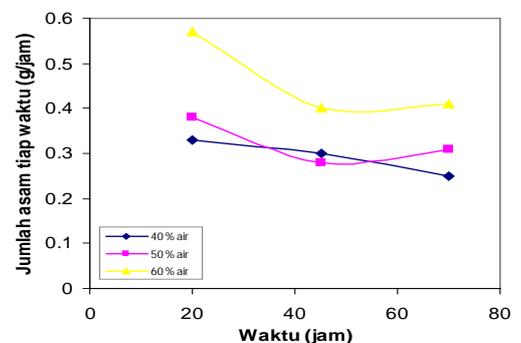
Pengaruh Konsentrasi Air

Hidrolisis trigliserida kelapa sawit merupakan suatu proses yang melibatkan dua fasa yaitu aquatik (air) dan fasa organik (minyak). Lipase memiliki keunikan karena mengkatalisis reaksi pada batas fasa antara fasa air dan minyak (*Interfacial Activation*). Kemampuan enzim berada di daerah *interface* ini akan sangat mempengaruhi kecepatan reaksi. Semakin luas daerah *interface* yang terbentuk maka kecepatan reaksi akan semakin besar. Untuk meningkatkan luas *interface* antara kedua fasa ini, maka pembentukan emulsi melalui gelombang mikro sehingga akan menghasilkan emulsi dengan luas permukaan yang besar. Jadi dalam hal ini, penentuan konsentrasi air yang optimum untuk pembentukan emulsi yang menghasilkan luas permukaan besar sangat penting.



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap peningkatan jumlah asam

Karena pentingnya pengaruh konsentrasi air pada proses hidrolisis berbasis gelombang mikro, studi pengaruh konsentrasi air terhadap kecepatan hidrolisis dilakukan dengan tetap mempertimbangkan proses hilirnya. Gambar 3, menyajikan pengaruh konsentrasi air terhadap peningkatan jumlah asam. Semakin besar konsentrasi air, maka peningkatan jumlah asam yang terbentuk juga akan semakin besar. Kandungan air dalam reaktan adalah sekitar 19,64% sehingga secara teoritis reaksi akan berjalan sempurna apabila konsentrasi air lebih dari 30,61%. Meningkatnya perolehan asam lemak berbantu gelombang mikro disebabkan oleh aktivitas molekul-molekul air yang memicu terjadinya pembengkakan pada material tanaman akibat adanya pemanasan dielektrik (Pan dkk., 2001; Raman dan Gaikar, 2002, Dhobi dkk., 2009; Wang dkk., 2010). Kecepatan hidrolisis yang sangat lambat pada konsentrasi air 40 – 60% diduga akibat dari lambatnya minyak keluar dari kelapa sawit. Oleh karena itu, konsentrasi air harus berlebih untuk memperoleh tingkat konversi yang tinggi. Hal ini sesuai penelitian yang dilakukan oleh Natalia dkk. (2004) bahwa hidrolisis sempurna terjadi pada konsentrasi air lebih dari 32,78%.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi air terhadap peningkatan jumlah asam

Reaksi hidrolisa biokimia gelombang mikro juga menyebabkan terjadinya kerusakan (*disruption*) serta terjadi perubahan struktur internal pada material tanaman dengan bantuan gelombang mikro. Adanya air yang berlebih mengakibatkan terjadinya pembengkakan berlebih (*excessive swelling*) pada material reaktan yang berakibat timbulnya *thermal stress* yang berlebih yang disebabkan oleh timbulnya panas yang cepat pada larutan akibat dari penyerapan gelombang mikro oleh air. (Chen dkk., 2007; Wang dkk., 2010).

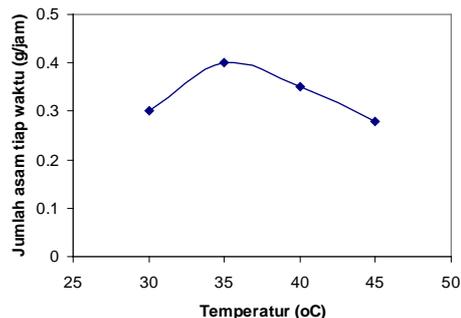
Pengaruh Temperatur

Seperti terlihat pada Gambar 6, kenaikan temperatur hingga temperatur 35 °C akan menyebabkan kenaikan aktivitas katalitik lipase sehingga meningkatkan derajat hidrolisis. Hal tersebut sesuai dengan persamaan Arrhenius yang menyatakan hubungan aktivitas terhadap temperatur, yaitu:

$$A = A_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E_h}{RT}\right)} \quad (1)$$

Dalam hubungan ini, A adalah aktivitas lipase pada saat temperatur T, A₀ adalah aktivitas lipase saat temperatur acuan, ΔE_h adalah energi aktivasi reaksi hidrolisis, R adalah temperatur gas, dan T adalah temperatur proses hidrolisis.

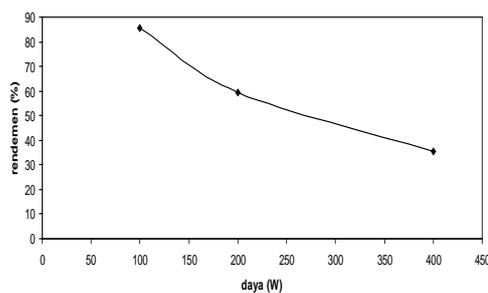
Menurut Arrhenius, aktivitas lipase meningkat dengan kenaikan temperatur. Hal ini disebabkan pada temperatur terlalu rendah, minyak sawit yang merupakan reaktan akan berada dalam bentuk padat sehingga reaksi hidrolisis menjadi sulit. Selain itu, lipase memiliki keunikan karena mengkatalisis reaksi pada *interface* antara fasa minyak dan air. Bila fasa minyak berada dalam fasa padat, luas *interface* antara fasa minyak dan fasa air menjadi kecil dan lipase akan lebih sulit mengkatalisis reaksi. Akan tetapi peningkatan temperatur lebih lanjut akan menyebabkan penurunan aktivitas katalitik lipase. Pada temperatur 40 °C, enzim mulai menunjukkan penurunan aktivitas dan menurun tajam pada temperatur 45 °C. Dalam studi ini, temperatur optimum lipase yang berasal dari kelapa sawit untuk reaksi hidrolisis adalah 35 °C.



Gambar 5. Hubungan antara Temperatur dengan jumlah asam yang terbentuk

Pengaruh Daya pada Alat Proses Biokimia Gelombang Mikro

Daya pada alat pembangkit gelombang mikro serta lama waktu reaksi hidrolisa merupakan dua faktor yang saling mempengaruhi. Kombinasi daya yang rendah dan waktu reaksi yang panjang merupakan pilihan yang bijak mengingat kombinasi tersebut dapat menghindari terjadinya degradasi termal produk (Mandal dkk., 2009). Secara umum, efisiensi hidrolisa meningkat seiring dengan meningkatnya daya microwave dari 30 - 150 W (Shu dan Ko, 2003). Meningkatnya efisiensi pada daya rendah dicapai pada reaksi hidrolisa dengan durasi yang singkat. Namun demikian pada daya yang lebih tinggi (400 - 1200W), variasi daya tidak memberikan pengaruh yang nyata pada yield asam lemak (Gao dkk., 2006).



Gambar 7. Pengaruh daya terhadap rendemen

Pada penelitian ini hasil terbaik diberikan pada reaksi hidrolisa dengan daya microwave yang rendah yaitu 100 W. Semakin tinggi daya yang digunakan, maka rendemen semakin rendah (Gambar 7). Hal ini sesuai hasil penelitian Fernandes dkk. (2001) yang menyatakan bahwa energi gelombang mikro

mempengaruhi laju dan juga berpengaruh terhadap penguapan senyawa analit.

Kesimpulan

Aktivitas lipase dengan *tuning up* gelombang mikro meningkat dengan kenaikan temperatur, sedangkan pH sistem reaksi akan menurun seiring dengan terbentuknya asam lemak jika tidak menggunakan buffer. Semakin besar konsentrasi air, maka peningkatan jumlah asam lemak yang terbentuk juga akan semakin besar. Pada proses ini, difusi enzim dari air ke minyak kelapa sawit dianggap sangat cepat sehingga konsentrasi enzim di minyak setimbang dengan konsentrasi enzim di air. Kondisi kesetimbangan akan tercapai lebih cepat apabila konsentrasi awal substrat semakin kecil. Begitu juga halnya dengan konversi yang akan didapatkan lebih tinggi apabila waktu hidrolisa semakin besar.

Saran

Perlu dikaji lebih lanjut untuk variabel-variabel yang lain, untuk melengkapi data-data teknis, mengingat produksi asam lemak melalui hidrolisis enzimatik kelapa sawit melalui *tuning up* gelombang mikro sangat menjajikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami berikan kepada Dirjen Dikti serta semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Bailey, A. E., 1950, "*Industrial Oil and Fat Products*", Interscholastic Publishing, Inc, New York.

Fadiloglu, S., Ciftci, O.N., Gogus, F., 2003, "*Reduction of Free Fatty Acid Content of Olive-Pomace Oil by Enzymatic Glycerolysis*," Food Science and Technology International (Abstract), Vol. 9, No. 1, p. 11-15.

Ganzler, K and A. Salgo, *Microwave Extraction-a new method superseding traditional Soxhlet extraction.*

Hao, J W. Han, S. Huang, D. Xue and X. Deng. 2002. *Microwave assisted extraction of artemisinin from Artemisia annua L. Sep. Purif. Technol.* 28: 191-196.

Hartati, I., Yulianto, M.E., and Paramita,V., 2006,"*Prestudy of the fatty Acid Production from Palm Oil Fresh Fruit Through Direct Enzymatic Hydrolysis Process*", PROSIDING Seminar Nasional MIPA Kimia UNS, 9 September, hal. 252 – 256.

Hartati, I., and Yulianto, M.E., 2007," *The Effect of Buffer Addition and Water Concentration on the Fatty Acid Production from Palm Fresh Fruit by Direct Enzymatic Hydrolysis Process*", Jurnal Metana, Vol. 3, No. 2.

Hiol, A., Jonzo, M.D., Druet, D., and Comeau, L., 1999, "*Production, Purification, and Characterization of an Extrasellular Lipase from Mucor hiemalis f. Hiemalis*", *Enzym and Microbial Technology*, 25, hal. 80 – 87.

Holtman, A., Under supervisor of Ganzelveld, K.J., and Manurung, R., 2003,"*In situ Direct Hydrolysis of Palm Oil*", Rug-ITB-Agricinal.

Yulianto, M.E., Broto, R.W., and Pudjihastuti, I., 2005, "*Studi Awal Pembuatan Asam Lemak Secara Enzimatik Dari Buah Segar Kelapa Sawit*", Jurnal Metana, Vol. 1, No. 2, hal 22-27.

Yuniastuti, A., dan Yulianto, M.E., 2007," *Pembuatan Asam Lemak Secara In Situ Dari Biji Karet Melalui Aktivasi Enzimatik*", Laporan Penelitian Beasiswa Unggulan-DEPDIKNAS.

Sambanthamurthi, R., and Kushairi, A., 2002,"*Selection for Lipase Activity in The Oil Palm*", MPOB TT,141.