

EKSTRAKSI OLEORESIN DARI KAYU MANIS BERBANTU ULTRASONIK DENGAN MENGGUNAKAN PELARUT ALKOHOL

Bakti Jos^{1*)}, Bambang Pramudono¹⁾, dan Aprianto²⁾

¹⁾Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudarto SH., Kampus Undip Tembalang, Semarang 50239,
Telp: 024-7460058, Fax: 024-76480675

²⁾Magister Teknik Kimia, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudarto SH., Kampus Undip Tembalang, Semarang 50239,
Telp: 024-7460058, Fax: 024-76480675

^{*)}Penulis korespondensi: baktijos10@gmail.com

Abstract

ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION OF CINNAMON OLEORESIN FROM CINNAMON BARK USING ALCOHOLS AS SOLVENTS. *Cinnamon oleoresin is a complex mixture of resin and essential oil extracted from cinnamon burmanii by using organic solvent, and is primarily used as a coloring and flavoring in food products. Major component in essential oil is cinnamic aldehyde. Extraction was usually performed by percolation or soxhlet with various solvents. Several studies on the extraction of oleoresin have been completed by using polar organic solvents. Generally Recognized as Safe (GRAS) solvents, which are safe to use in food, were considered as alternative extraction solvents. Hildebrand solubility parameter concept was also used to choose the solvent. In this research, oleoresin from cinnamon was extracted by using ultrasound assisted extraction. Methanol, ethanol and isopropyl alcohol were used as the solvent to determine the extraction time, extraction rate and the kinetic model correspond to the yield of oleoresin. The result showed that the optimal time and extraction intensity are 66 minutes and 20% respectively, oleoresin yield by using solvent extraction of methanol, ethanol, and isopropyl alcohol were 22.86%, 17.87%, and 14.64% respectively. The results were similar compared to conventional extraction. Kinetic study confirmed that the second-order kinetic model is suitable for this research and the extraction rate constant for the second-order kinetic model of these solvents were 0.098, 0.057, and 0.089 respectively.*

Keywords: extraction rate constant; oleoresin; polar solvent; ultrasound assisted extraction

Abstrak

Oleoresin kayu manis merupakan campuran kompleks antara resin dan minyak atsiri sebagai hasil ekstraksi kayu manis dengan menggunakan pelarut organik. Oleoresin banyak digunakan sebagai pewarna dan flavor dalam industri makanan. Komponen utama dalam minyak atsiri kayu manis adalah cinnamic aldehyde. Pada umumnya ekstraksi kayu manis menggunakan cara perkolasi atau soxhlet dengan berbagai pelarut. Beberapa studi ekstraksi oleoresin yang telah dilakukan, menunjukkan bahwa penggunaan pelarut polar lebih baik dibandingkan pelarut non polar. Pemilihan pelarut yang digunakan untuk ekstraksi harus mempertimbangkan pelarut GRAS (Generally Recognized as Safe) dan juga parameter kelarutan Hildebrand. Penelitian ini menggunakan metanol, etanol, dan isopropil alkohol sebagai pelarut untuk mengekstraksi oleoresin dari kayu manis yang menggunakan ultrasonik. Tujuan penelitian ini adalah menentukan pengaruh waktu dan intensitas ekstraksi berbantu ultrasonik dan juga menentukan model laju ekstraksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu optimal dan intensitas optimal masing-masing adalah 66 menit dan 20%, sedangkan kadar oleoresin yang dihasilkan dengan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol berturut-turut sebesar 22,86%, 17,87%, dan 14,64%, dimana hasil ini relatif sama dengan hasil ekstraksi dengan menggunakan metode konvensional. Studi kinetika menunjukkan bahwa model laju ekstraksi orde dua lebih sesuai untuk penelitian ini dan dari hasil penelitian diperoleh nilai konstanta laju ekstraksi, k berturut-turut 0,098; 0,057; dan 0,089

Kata kunci : konstanta laju ekstraksi; oleoresin; pelarut polar; ekstraksi berbantu ultrasonik

PENDAHULUAN

Kayu manis merupakan salah satu tanaman yang kulit batang, cabang, dan dahannya digunakan sebagai bahan rempah-rempah dan merupakan salah satu komoditas ekspor Indonesia. Tanaman kayu manis yang dikembangkan di Indonesia terutama adalah *Cinnamomum burmanii* Blume dengan daerah produksinya di Sumatera Barat dan Jambi dan produknya dikenal dengan nama *cassia-vera* atau *Korinjii cassia* (Abdullah, 1990).

Indonesia merupakan salah satu negara produsen dan pengekspor rempah-rempah utama di dunia, oleh karena itu bahan baku oleoresin, baik berupa rempah-rempah, hasil samping ataupun limbah pengolahan rempah-rempah, tersedia cukup melimpah dan kontinyu. Potensi ini memungkinkan dikembangkannya industri oleoresin di Indonesia.

Menurut Sulaswaty (2002) penggunaan produk oleoresin yang berasal dari ekstraksi kulit kayu manis memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan kulit kayu manis itu sendiri, diantaranya lebih ekonomis, lebih mudah dikontrol dan lebih bersih. Keuntungan lain dibandingkan penggunaan minyak atsiri yaitu flavor stabil terhadap panas selama pengolahan.

Ekstraksi oleoresin dengan pelarut dipengaruhi oleh jenis dan polaritas pelarut. Berdasarkan nilai parameter kelarutan Hildebrand, metanol merupakan pelarut yang lebih polar dibandingkan etanol dan isopropil alkohol. Polaritas dan titik didih pelarut merupakan faktor yang perlu diperhatikan dalam pemilihan pelarut yang digunakan untuk mengekstraksi oleoresin. Pelarut polar adalah pelarut yang cocok untuk mengekstraksi oleoresin.

Ekstraksi oleoresin dapat juga dilakukan dengan teknik soxhlet selama 6 jam dengan menggunakan pelarut heksana, etanol, metanol dan air (Sulaswaty, 2002). Hasil ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Ekstraksi oleoresin dengan berbagai pelarut

Pelarut	Polaritas	Hasil oleoresin (%)
Heksana	Non polar	2.15
Etanol	0.68	14.88
Metanol	0.73	21.77
Air	> 0.73	15.12

Dari percobaan yang telah dilakukan tersebut di atas, proses ekstraksi membutuhkan waktu yang lama dan suhu yang cukup tinggi (titik didih pelarut) sehingga membutuhkan biaya energi yang cukup besar. Pada penggunaan air sebagai pelarut, nampak hasil oleoresin cukup tinggi, namun hasil oleoresin tersebut diduga bercampur dengan zat pati yang ada didalam bahan. Dari percobaan ekstraksi yang telah dilakukan oleh Araar (2009) diperoleh kadar cinnamic aldehyde sebesar 0,51% apabila menggunakan pelarut air dan jauh lebih kecil dibandingkan bila menggunakan pelarut etanol yaitu sebesar 2,07%.

Aguda (2007) menerangkan pemilihan pelarut yang diijinkan untuk produk makanan harus merujuk

pada pelarut GRAS (*Generally Recognized as Safe*) yang tidak mengijinkan penggunaan pelarut berbahaya atau beracun untuk mengolah produk makanan. Pelarut-pelarut tersebut telah dikumpulkan dan dipublikasikan oleh *Food and Drug Administration* (FDA) dan *the Flavor and Extract Manufacturing Association* (FEMA).

Selain cara ekstraksi tersebut di atas, cara ekstraksi sonikasi (ultrasonik) dapat dijadikan metode alternatif. Pada reaktor ultrasonik/*sonicator*, gelombang ultrasonik digunakan untuk membuat gelembung kavitasi (*cavitation bubbles*) pada material larutan. Ketika gelembung pecah dekat dengan dinding sel maka akan terbentuk gelombang kejut dan pancaran cairan (*liquid jets*) yang akan membuat dinding sel pecah. Pecahnya dinding sel akan membuat komponen di dalam sel keluar bercampur dengan larutan. Cara ekstraksi ini biasanya lebih cepat dan lebih efisien dibandingkan cara-cara ekstraksi yang terdahulu (Cintas dan Cravotto, 2005).

Beberapa ekstraksi berbantu ultrasonik yang telah dilakukan oleh Yang dkk. (2009), Rouhani dkk. (2009), dan Zhang dkk. (2009) menunjukkan bahwa hasil ekstraksi lebih besar dan waktu lebih cepat dibandingkan metode konvensional.

Energi dalam ultrasonik merupakan intensitas gelombang ultrasonik yang merambat dan membawa energi pada suatu luas permukaan per satuan waktu. Jika energi gelombang ultrasonik tersebut melalui jaringan, maka akan melepaskan energi kalor sehingga terjadi pemanasan yang mengakibatkan suhu jaringan meningkat dan kemudian menimbulkan efek kavitasi, yaitu pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung didalam sebuah cairan. Ketika gelembung kavitasi akustik pecah mendekati atau pada permukaan *solid*, maka permukaan *solid* tersebut memberikan resistensi terhadap aliran cairan. Hal ini menyebabkan cairan *microjet* mengarah pada permukaan material dengan kecepatan sampai dengan 200m s^{-1} (Bendicho dan Lavilla, 2000).

Berbagai penelitian dan studi juga dilakukan untuk menggambarkan kinetika dan mekanisme dari proses ekstraksi, dimana proses ekstraksi padat cair dapat dimodelkan sebagai model orde dua (Sayyar dkk., 2009). Proses ekstraksi tersebut merupakan tipikal proses orde dua yang berlangsung pada dua tahap. Tahapan pertama, sebagian besar zat terlarut diekstrak secara cepat karena *scrubbing* dan pelarutan yang disebabkan oleh gaya dorong dari pelarut segar dan kemudian pada proses selanjutnya akan lebih lambat yang disempurnakan oleh difusi eksternal dari sisa zat terlarut kedalam larutan.

Model mekanisme orde dua mempertimbangkan hukum laju orde dua, dimana pelarutan minyak yang ada dalam bahan padat ke larutan dapat dinyatakan dalam rumus sebagai berikut.

$$-\frac{dC_1}{dt} = k(C_s - C_1)^2 \quad (1)$$

Dimana :

k = konstanta laju ekstraksi orde 2 ($\text{Lg}^{-1}\text{menit}^{-1}$)

C_s = konsentrasi minyak pada kondisi saturasi (gL^{-1})

C_t = konsentrasi minyak pada t (menit) (gL^{-1})

Kondisi batas :

- pada $t = 0$, maka $C_t = 0$

- pada $t = t$, maka $C_t = C_t$

Integrasi persamaan (1) akan diperoleh

$$C_t = \frac{C_s k t}{1 + C_s k t} \quad (2)$$

Bentuk linear persamaan (2) adalah

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_s^2} + \frac{t}{C_s} \quad (3)$$

Laju ekstraksi dapat ditulis sebagai berikut

$$\frac{C_t}{t} = \frac{1}{(1/kC_s^2) + (t/C_s)} \quad (4)$$

Jika $t = 0$ dan laju ekstraksi awal adalah h, maka dari persamaan (4) dapat diperoleh

$$h = kC_s^2 \quad (5)$$

Dengan memasukkan harga h ke dalam persamaan (4), diperoleh

$$C_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{C_s}} \quad (6)$$

Bentuk linear dari persamaan (6) adalah

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{C_s} t + \frac{1}{h} \quad (7)$$

Harga h, C_s , dan k dapat dihitung secara eksperimental dengan membuat kurva t/C_t versus t menurut persamaan (7).

Menurut Yang dkk. (2009), proses ekstraksi dapat dimodelkan sebagai model orde 1 dan orde 2. Dari kurva linear diperoleh R^2 untuk model 1 dan 2 masing-masing sebesar 0,70 dan 0,86. Model mekanisme orde satu mempertimbangkan hukum laju orde satu, dimana pelarutan minyak yang ada dalam bahan padat ke larutan dapat dinyatakan dalam rumus sebagai berikut

$$-\frac{dC_t}{dt} = k(C_s - C_t) \quad (8)$$

Kondisi batas :

- pada $t = 0$, maka $C_t = 0$

- pada $t = t$, maka $C_t = C_t$

Integrasi persamaan (8) akan diperoleh bentuk linear

$$-\ln \frac{C_s - C_t}{C_s} = k.t \quad (9)$$

Penelitian yang dilakukan meliputi ekstraksi oleoresin berbantu ultrasonik dengan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol untuk penentuan pengaruh waktu dan intensitas ekstraksi dan penentuan model laju ekstraksi. Di samping itu juga dilakukan ekstraksi perbandingan (soxhlet).

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

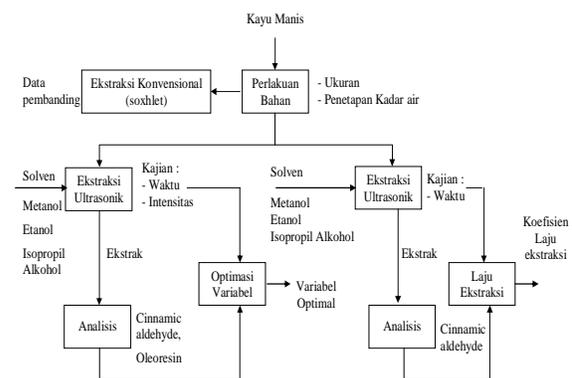
Bahan penelitian terdiri dari kayu manis, metanol, etanol, dan isopropil alkohol. Adapun peralatan penelitian meliputi instrument ultrasonik (Ultrasonic Cleaner-Elma Transsonic-TI-H-25), Rotavapor (Heidolph, type W1), Gas Chromatography (GC-Agilent 7890 A, Detektor : FID, Kolom : kapiler HP-5 (5 5-phenyl 0-methylpolysiloxane, nonpolar), Analytical Balance (Mettler), Oven (Mettmert), Grinder (Healthy Mix / DA700-G), Test Sieve 0.5 mm (Retsch), Soxhlet Extractor dan peralatan gelas.

Metode

Kajian variabel : waktu dan intensitas

Kondisi

- Suhu, °C : 30-35
- Ukuran partikel : 0,5 mm
- Konsentrasi bahan/pelarut : 1 g/10mL



Gambar 1. Skema proses ekstraksi oleoresin

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis dan Persiapan Bahan Baku

Dari hasil analisis bahan baku diperoleh hasil seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2. Bahan yang telah dihaluskan disimpan dalam wadah tertutup untuk menghindari perubahan kadar air.

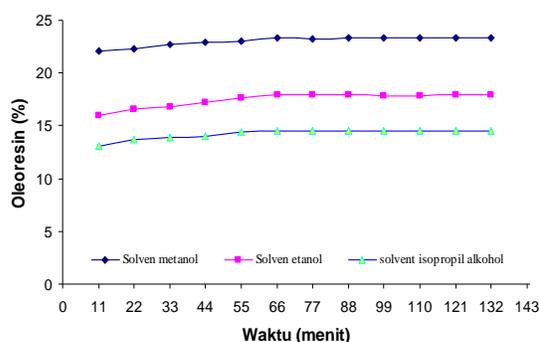
Tabel 2. Analisis kayu manis

No.	Kadar air (%)	Cinnamic Aldehyde (%)
1	10,37	3,30
2	10,39	3,29
3	10,40	3,24
4	10,46	3,45
5	10,25	3,42
6	10,43	3,32
7	10,33	3,41
8	10,39	3,38
9	10,25	3,36
10	10,41	3,37
Rata ²	10,37	3,35
STDEV	0,07	0,06

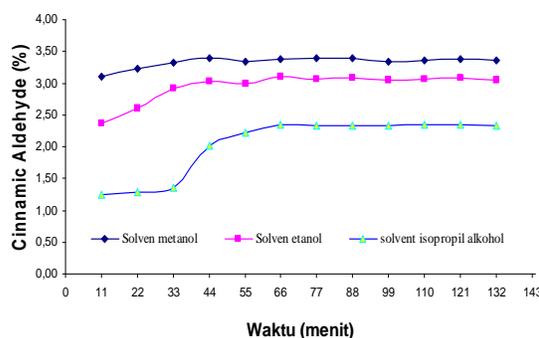
Pemilihan Pelarut

Berdasarkan nilai parameter kelarutan Hildebrand, metanol merupakan pelarut yang lebih polar dibandingkan etanol dan isopropil alkohol. Oleoresin dapat larut dalam metanol, etanol, dan isopropil alkohol karena oleoresin merupakan senyawa polimer yang berbobot molekul besar yang lebih mudah larut dalam pelarut yang bersifat polar (Sulaswaty, 2002).

Pengaruh Waktu Ekstraksi Ultrasonik pada Intensitas Tetap (60 %)



Gambar 2. Pengaruh waktu batch terhadap oleoresin yang dihasilkan

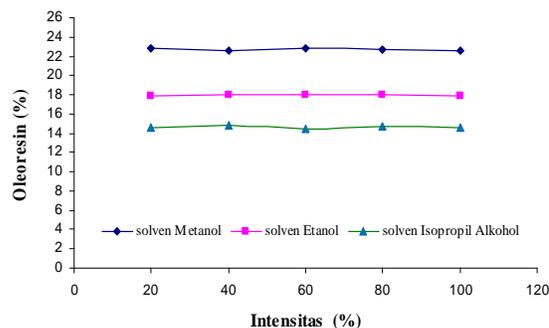


Gambar 3. Pengaruh waktu batch terhadap cinnamic aldehyde yang dihasilkan

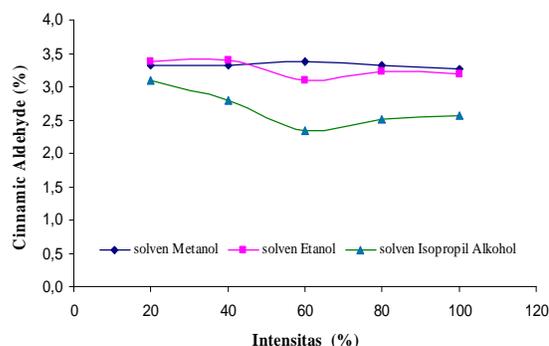
Gambar 2 dan 3 menunjukkan bahwa hasil oleoresin dan cinnamic aldehyde cenderung semakin besar seiring dengan semakin lamanya waktu ekstraksi. Dari kedua gambar tersebut diperoleh waktu optimal 66 menit untuk mendapatkan *yield* oleoresin dan cinnamic aldehyde optimal.

Oleoresin yang dihasilkan dari ekstraksi dengan menggunakan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol berturut-turut sebesar 23,33%, 17,96%, dan 14,52%, sedangkan cinnamic aldehyde yang dihasilkan dari ekstraksi dengan menggunakan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol berturut-turut sebesar 3,38%, 3,10%, dan 2,34%. Semakin polar dan sedikit jumlah atom C yang terikat dalam pelarut akan memberikan produk oleoresin maupun cinnamic aldehyde semakin besar juga.

Pengaruh Intensitas Ekstraksi Ultrasonik pada Waktu Optimal (66 menit).



Gambar 4. Pengaruh intensitas batch terhadap oleoresin yang dihasilkan



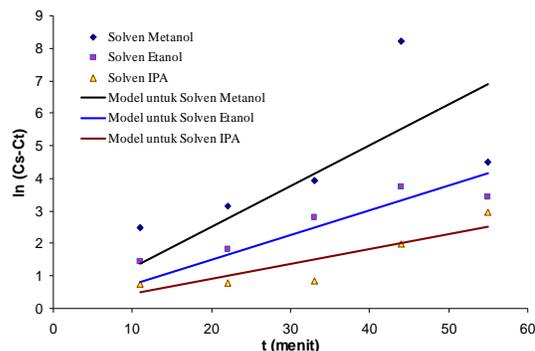
Gambar 5. Pengaruh intensitas batch terhadap cinnamic aldehyde yang dihasilkan

Gambar 4 dan 5 menunjukkan bahwa pengaruh intensitas terhadap produk oleoresin tidak memberikan perubahan yang berarti pada penggunaan ketiga pelarut (metanol, etanol, dan isopropil alkohol), akan tetapi memberikan perbedaan yang cukup berarti terhadap produk cinnamic aldehyde. Gambar 4 menunjukkan bahwa pada intensitas rendah dihasilkan produk cinnamic aldehyde yang lebih besar pada penggunaan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol.

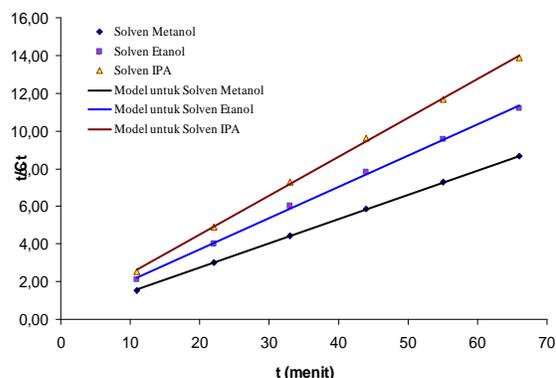
Oleoresin yang dihasilkan dari ekstraksi dengan menggunakan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol pada waktu 66 menit dan intensitas 20% berturut-turut sebesar 22,86%, 17,87%, dan 14,64%, sedangkan cinnamic aldehyde yang dihasilkan dari ekstraksi dengan menggunakan pelarut metanol, etanol, dan isopropil alkohol berturut-turut sebesar 3,33%, 3,37%, dan 3,10%.

Santos dkk. (2009) menjelaskan bahwa untuk mencapai ambang kavitasasi digunakan intensitas minimum dan berarti bahwa intensitas tinggi tidak dibutuhkan untuk memperoleh hasil yang diinginkan.

Kinetika Proses Ekstraksi



Gambar 6. Uji model ekstraksi orde 1 terhadap hasil percobaan



Gambar 7. Uji model ekstraksi orde 2 terhadap hasil percobaan

Percobaan dilakukan dengan mensimulasikan proses ekstraksi kayu manis dengan menggunakan model orde satu dan orde dua. Dari Gambar 7 terlihat bahwa proses ekstraksi kayu manis memenuhi model reaksi orde 2 dan ditunjukkan oleh R^2 dari penggunaan pelarut metanol, etanol, isopropil alkohol berturut-turut sebesar 0,9998, 0,9989, dan 0,9993 yang nilainya mendekati 1. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Sayyar dkk. (2009) yaitu ekstraksi minyak dari *Jatropha seeds* selama 8 jam dengan pelarut heksana dan petroleum eter. Hasil percobaan dimodelkan sebagai model orde 2 dan memberikan kurva linear dengan $R^2=0,9996$. Persamaan linear laju ekstraksi orde 2 memberikan nilai k (konstanta laju ekstraksi) untuk penggunaan pelarut metanol, etanol, isopropil alkohol berturut-turut sebesar 0,098, 0,057, dan 0,089. Dari nilai k tersebut dapat dinyatakan bahwa laju ekstraksi dengan pelarut metanol dan isopropil alkohol berjalan lebih cepat dibandingkan penggunaan pelarut etanol.

Yang dkk. (2009) melakukan penelitian ekstraksi xylan dari jagung berbantu ultrasonik dan dimodelkan sebagai model orde 1 dan orde 2. Dari kurva linear diperoleh R^2 untuk model 1 dan 2 masing-masing sebesar 0,70 dan 0,86. Hal yang sama juga ditunjukkan pada ekstraksi kayu manis berbantu

ultrasonik yang dimodelkan sebagai model orde 1 (Gambar 6) ternyata memberikan nilai R^2 untuk penggunaan pelarut metanol, etanol, isopropil alkohol yang kurang bagus yaitu 0,284, 0,7021, dan 0,8082.

Hasil Ekstraksi Ultrasonik Dibandingkan dengan Ekstraksi Soxhlet

Dari Tabel 3, ekstraksi berbantu ultrasonik memberikan hasil yang sedikit lebih besar dibandingkan dengan cara soxhlet kecuali kadar oleoresin dari ekstraksi berbantu ultrasonik yang menggunakan pelarut metanol sedikit lebih kecil dibandingkan dengan ekstraksi soxhlet. Hasil percobaan ini selaras dengan percobaan ekstraksi berbantu ultrasonik yang telah dilakukan oleh Yang dkk. (2009), Rouhani dkk. (2009) dan Zhang dkk. (2009), dimana ekstraksi dengan ultrasonik menghasilkan yield relatif lebih besar dan waktu lebih cepat dibandingkan metode konvensional.

Tabel 3. Perbandingan hasil ekstraksi ultrasonik dan soxhlet

Pelarut	Oleoresin, %		Cinnamic Aldehyde, %	
	Ultrasonik	Soxhlet	Ultrasonik	Soxhlet
Metanol	22,86	23,11	3,33	3,21
Etanol	17,87	16,86	3,37	3,12
Isopropil	14,64	13,59	3,10	3,08
Alkohol				

KESIMPULAN

Ekstraksi oleoresin dari kayu manis berbantu ultrasonik membutuhkan waktu selama 66 menit yang mana lebih cepat bila dibandingkan metode konvensional yang membutuhkan waktu 8 jam. Kinetika proses ekstraksi yang sesuai dengan penelitian ini adalah model laju ekstraksi orde dua. Pelarut etanol dan isopropil alkohol dipilih sebagai pelarut karena sesuai dengan rekomendasi FDA.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada PT. Djarum yang telah menyediakan fasilitas untuk penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, A., (1990), Kemungkinan Perkembangan Tiga Jenis Kayu Manis di Indonesia, dalam *Tanaman Industri Lainnya, Prosiding Simposium I Hasil Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri*, hal. 1231-1244.
- Aguda, R.M., (2007), Modeling the Solubility of Sclareol in Organic Solvent Using Solubility Parameter, *North Carolina American Journal of Applied Sciences*, 6(7), pp. 1390-1395.
- Araar, H., (2009), Cinnamon Plant Extracts: A Comprehensive Physico-Chemical and Biological Study for Its Potential Use as A Biopesticide, *Master Thesis*, Istituto Agronomico Mediterraneo di Bari, Algeria,

- Bendicho, C. and Lavilla, I., (2000), *Ultrasound Extractions*, Copyright Academic Press, pp. 1448-1453
- Cintas, P. and Cravotto, G., (2005), Power Ultrasound in Organic Synthesis: Moving Cavitation Chemistry from Academia to Innovative and Large-Scale Applications, *The Royal Society Journal of Chemistry*, 35, pp. 180-196.
- Rouhani, S., Alizadeh, N., Salimi, S., and Ghasemi, T.H., (2009), Ultrasonic Assisted Extraction of Natural Pigments from Rhizomes of Curcuma Longa L., *Journal of Progress in Color, Colorants and Coatings*, 2, pp. 103-113
- Santos, H.M., Lodeiro, C., and Martinez, J.L.C., (2009), *The Power of Ultrasound*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp.1-4
- Sayyar, S., Abidin, Z.Z., Yunus, R., dan Muhammad, A., (2009), Extraction of Oil from Jatropha Seeds- Optimization and Kinetics, *American Journal of Applied Sciences*, 6(7), pp. 1390-1395.
- Sulaswaty, A., (2002), *Proses Ekstraksi dan Pemurnian Bahan Pewangi dari Tanaman Indonesia*, Ristek - Data riset, Pusat Penelitian Kimia – LIPI.
- Yang, W., Ajapur, V.K., Krishnamurthy, K., Feng, H., Yang, R., and Rababah, T.H., (2009), Expedited Extraction of Xylan from Corncob by power ultrasound., *International Journal Agric. & Biol. Eng.*, 2(4), pp.76-83.
- Zhang, L., Shan, Y., Tang, K., and Putheti, R., (2009), Ultrasound-Assisted Extraction Flavonoids from Lotus (*Nelumbo nucifera Gaertn*) Leaf and Evaluation of Its Anti-Fatigue Activity, *International Journal of Physical Sciences*, 4(8), pp. 418-422.