

EXTRACTION OF PALM OIL'S FREE FATTY ACIDS BY TRIETHYLAMMINE (TEA) IN POLAR-NONPOLAR MIX-SOLVENT

Ekstraksi Asam Lemak Bebas Minyak Kelapa Sawit dengan Triethylamina (TEA) dalam Pelarut Campuran Polar-Nonpolar

Endang Astuti, Winarto Haryadi, Sabirin Matsjeh

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Palm oil contains unsaturated fatty acids that can be oxidated and can make rancidity of the palm oil. One of the triglyceride degradation products is free fatty acid. The usage of triethylamine (TEA) in the polar-nonpolar mix solvents could enhance the free fatty acids extraction efficiency.

Free fatty acids extraction from palm oil was carried out for a minute with solvents ratio: TEA 0,00-0,20M in the following solvent: 0-99% diethyl ether + 99-0% ethanol + 1% water, % volume. The extraction was also performed in the following solvent: TEA 0,00-0,20M in 0-95% heptane + 95-0% isopropanol + 5% water, % volume. Reextraction was conducted for a minute by adding Na₂SO₄ 1M. The alcohol layer which was rich with free fatty acid was taken out and the acid value was determined. As comparison, palm oil's free fatty acids was taken out with standard method by refluxing the sample in 95% alcohol for ten minutes. Identification of the free fatty acids was done by Gas Chromatography-Mass Spectrometer.

The best solvent ratio for acid value determination was TEA 0,10-0,20M in the mix-solvent: 19% diethyl ether + 80% ethanol + 1% water, % volume and the extraction product contained 8 kind of free fatty acids. In addition, TEA 0,01M in the solvent: 95% isopropanol + 5% water, % volume could be obtained 8 kind of free fatty acids too. In contrary, the free fatty acid extraction by standard method contained 7 kind of fatty acids. Linoleic acid was the free fatty acid which could not be taken out by standard method. The usage of TEA in the proper polar-non polar mix-solvent was the complete method to determine free fatty acid contained in the palm oil.

Keywords: triethylamine, free fatty acid, organic extraction.

PENDAHULUAN

Minyak yang disimpan dalam waktu lama dapat mengalami perubahan bau dan rasa yang disebut ketengikan (*rancidity*). Hal ini berakibat penurunan mutu dan nilai jualnya. Ketengikan terutama disebabkan karena oksidasi oleh oksigen udara. Semua minyak yang dapat dimakan mengandung gliserida tak jenuh sehingga mudah terjadi kerusakan karena oksidasi oleh oksigen udara.

Asam lemak bebas akan terbentuk selama proses oksidasi yang dihasilkan dari pemecahan trigliserida dan oksidasi

ikatan rangkap. Salah satu standar mutu minyak adalah banyaknya asam lemak bebas dalam minyak atau lemak yang dinyatakan dengan bilangan asam. Bilangan asam adalah jumlah milig KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas dari satu g minyak atau lemak. Bilangan asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam lemak atau minyak. Perumusan bilangan asam adalah [1] :

$$\text{Bilangan asam} = \frac{\text{mL}_{\text{KOH}} \times \text{N}_{\text{KOH}} \times 56,1}{\text{g}_{\text{cuplikan}}}$$

Untuk mempercepat ekstraksi asam lemak bebas dari biji-bijian sumber minyak [2] dapat digunakan pelarut campuran polar dan non polar: 50-65% isopropanol + 28-48% heptana + 1-7% air, % volume, karena akan mempercepat pemecahan gabungan minyak dan asam lemak bebas dengan membran sel atau lipoprotein, menurunkan tegangan permukaan dan mempercepat pemisahan. Untuk mengekstraksi asam lemak bebas ke dalam pelarut, campuran ditambahkan trietanolamine (TEA) 0,05-0,15M. Asam sulfat digunakan untuk menekan hidrolisis trigliserida oleh enzim lipase, sedangkan untuk menaikkan derajat pemisahan ditambahkan garam anorganik. Lapisan heptana dipisahkan untuk digunakan dalam penentuan bilangan asamnya dengan cara titrasi.

Kecepatan ekstraksi asam lemak bebas dalam biji-bijian sumber minyak tidak hanya ditentukan oleh polaritas pelarut tetapi juga dengan adanya amina. Lapsina dkk. [2] menambahkan trietanolamin (TEA) 0.15-0,20M ke dalam pelarut campuran polar dan non polar: 80% dietil eter + 19% etanol + 1% air (% volume).

Tanaman kelapa sawit (*Elaeis Guinensis* JACQ) adalah tanaman berkeping satu yang termasuk dalam famili palmae. Kelapa sawit mengandung kurang lebih 80% daging buah bagian dalam (perikarp) dan 20% inti (kernel). Kandungan minyak dalam

perikarp sekitar 36-40% sedangkan dalam inti sekitar 37-52%. Minyak kelapa sawit perdagangan merupakan campuran dari minyak kelapa sawit dan minyak inti kelapa sawit. Rata-rata komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dan minyak inti kelapa sawit dapat dilihat pada tabel 1[1].

METODOLOGI

Bahan Penelitian

Minyak kelapa sawit perdagangan, heptana, isopropanol, dietil eter, etanol, trietanolamin, natrium sulfat anhidrous, kalium hidroksida, ammonium hidroksida, fenolftalin (pp), BF₃ metanol kompleks, petroleum eter. Semua bahan kecuali minyak kelapa sawit berasal dari E.Merck.

Alat Penelitian

Satu set alat ekstraksi cair-cair, satu set alat titrasi, satu set alat refluks, satu set alat evaporator Buchii, kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS, Shimadzu QP 5000), alat-alat gelas laboratorium.

Prosedur Pelaksanaan

Penentuan bilangan asam minyak kepala sawit perdagangan dengan metode standar

Minyak yang akan diuji ditimbang 3 g di dalam erlenmeyer grinding 250 mL, ditambahkan 15 mL etanol netral 95% dan dipasang pendingin balik.

Tabel 1. Kandungan asam lemak minyak kelapa sawit dan minyak inti kelapa sawit

ASAM LEMAK	KANDUNGAN ASAM LEMAK (%)	
	MINYAK KELAPA SAWIT	MINYAK INTI KELAPA SAWIT
Asam kaproat, C _{6:0}	-	0-1,5
Asam kaprilat, C _{8:0}	-	3-10
Asam kaprat, C _{10:0}	-	3-15
Asam laurat, C _{12:0}	-	38-52
Asam miristat, C _{14:0}	0,5-6	7-118
Asam palmitat, C _{16:0}	35-40	2-10
Asam stearat, C _{18:0}	2-10	1-3
Asam arakhidat, C _{20:0}	-	0,0-0,5
Asam oleat, C _{18:1}	40-50	11-24
Asam linoleat, C _{18:2}	5-11	1-3

Selanjutnya dipanaskan selama 10 menit dalam penangas air sambil digoyang. Larutan didinginkan kemudian dititrasi dengan larutan KOH 0,098N dengan indikator PP sampai tepat terlihat warna merah jambu. Setelah itu dihitung bilangan asamnya.

Penentuan bilangan asam minyak kepala sawit perdagangan dengan metoda ekstraksi

a. Pelarut campuran heptana-isopropanol-air.

Ditimbang 3 g minyak kelapa sawit dan diekstraksi asam lemak bebasnya selama 1 menit menggunakan variasi perbandingan pelarut A: TEA (trietanolamin) 0,00-0,20M dalam pelarut campuran 0-95% heptana + 95-0% isopropanol + 5% air (% volume). Reekstraksi asam lemak bebas dari pelarut A dilakukan dengan menambahkan larutan B yaitu Na_2SO_4 1M, dengan perbandingan pelarut A : B = 15,0 mL : 6,5 mL. Reekstraksi dilakukan selama 1 menit, kemudian didiamkan selama 5 menit sampai terbentuk 3 lapisan. Lapisan alkohol yang kaya asam lemak bebas diambil dan ditentukan bilangan asamnya dengan titrasi menggunakan larutan KOH 0,098M dan indikator PP.

b. Pelarut campuran dietil eter-etanol-air.

Ditimbang 3 g minyak kelapa sawit dan diekstraksi asam lemak bebasnya selama 1 menit menggunakan variasi perbandingan pelarut A: TEA (trietanolamin) 0,00-0,20M dalam pelarut campuran 0-99% dietil eter + 99-0% etanol + 1% air (% volume). Reekstraksi asam lemak bebas dari pelarut A dilakukan dengan menambahkan larutan B yaitu Na_2SO_4 1M. Reekstraksi dilakukan selama 1 menit, kemudian didiamkan selama 5 menit sampai terbentuk 3 lapisan. Lapisan alkohol yang kaya asam lemak bebas diambil dan ditentukan bilangan asamnya dengan titrasi menggunakan larutan KOH 0,098M dan indikator PP.

Identifikasi asam lemak bebas dengan kromatografi gas-spektrometer massa

Asam lemak bebas harus diesterkan terlebih dahulu dengan cara: ditambahkan larutan BF_3 metanol kompleks sebanyak 10% volume pelarut dan direfluk pada suhu 60°C selama 10 menit, kemudian didinginkan [3]. Hasil refluk dinetralkan dengan larutan NH_4OH encer, selanjutnya diekstrak dengan petroleum eter 3x5 mL. Ekstrak dikumpulkan dan dicuci dengan 10 mL akuades, selanjutnya dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous. Petroleum eter diuapkan dengan evaporator Buchii, kemudian dianalisis dengan GC-MS [4]

HASIL PENELITIAN

Penentuan Bilangan Asam Minyak Kelapa Sawit Perdagangan Dengan Merefluk Cuplikan Dalam Alkohol 95%.

Hasil penentuan bilangan asam minyak kelapa sawit perdagangan dengan merefluk cuplikan dalam alkohol 95% (metoda standar) = 0,77. Identifikasi asam lemak bebas dengan kromatografi gas diperoleh 7 puncak (gambar 1). Hasil identifikasi masing-masing puncak dengan spektrometer massa dapat dilihat pada tabel 2.

Penentuan Bilangan Asam Minyak Kelapa Sawit Perdagangan Dengan Metode Ekstraksi Dengan Pelarut Campuran Dietil Eter-Etanol-Air

Hasil penentuan bilangan asam minyak kelapa sawit perdagangan dengan metode ekstraksi dengan variasi perbandingan pelarut TEA dalam dietil eter-etanol-air disajikan pada tabel 3.

Hasil penentuan bilangan asam minyak kelapa sawit pada tabel 3 menunjukkan bahwa pada perbandingan pelarut TEA 0,10-0,20M dalam pelarut campuran dietil eter 19% + etanol 80% + air 1%, bilangan asam minyak kelapa sawit (0,73) mendekati bilangan asam hasil penentuan metode standar (0,77). Bilangan asam metode standar lebih tinggi dikarenakan adanya air dan panas yang dapat menyebabkan trigliserida terhidrolisis menjadi asam lemak bebas dan gliserol.

Gambar 1. Kromatogram asam lemak bebas minyak kelapa sawit hasil penentuan bilangan asam metode standar

Tabel 2. Komposisi asam lemak bebas minyak kelapa sawit hasil penentuan bilangan asam metode standar

No	Puncak	Puncak Dasar, m/z	M ⁺ m/z	[M-31] ⁺ m/z	Asam Lemak Bebas	%
	t _R (min)					
1	8,608	74,05	-	127	As. kaprilat, C _{8:0}	12,07
2	12,432	74,05	-	155	As. kaprat, C _{10:0}	10,65
3	15,448	74,15	214	183	As. laurat, C _{12:0}	42,45
4	17,936	74,15	242	211	As. miristat, C _{14:0}	19,24
5	20,127	74,05	270	239	As. palmitat, C _{16:0}	8,79
6	21,859	55,05	296	265	As. oleat, C _{18:1}	4,50
7	22,107	74,05	267	298	As. stearat, C _{18:0}	2,31

Tabel 3. Bilangan asam minyak kelapa sawit dengan variasi perbandingan pelarut TEA dalam dietil eter-etanol-air.

No	Perbandingan pelarut (%vol)			Trietanolamin (M)				
	Dietil eter	Etanol	Air	-	0,05	0,10	0,15	0,20
1	-	99	1	0,13	0,44	0,51	0,58	0,58
2	19	80	1	0,18	0,55	0,73	0,73	0,73
3	39	60	1	0,22	0,32	0,36	0,27	0,27
4	59	40	1	0,18	0,18	0,22	0,18	0,18
5	79	20	1	0,18	0,15	0,09	0,09	0,09
6	99	-	1	-	-	-	-	-

Gambar 2. Kromatogram asam lemak bebas minyak kelapa sawit hasil penentuan bilangan asam metode ekstraksi dengan TEA 0,01M dalam pelarut campuran dietil eter 19% + etanol 80% + air 1%

Tabel 4. Komposisi asam lemak bebas minyak kelapa sawit hasil penentuan bilangan asam metode ekstraksi dengan TEA 0,01M dalam pelarut campuran dietil eter 19% + etanol 80% + air 1%

No	Puncak	Puncak Dasar, m/z	M ⁺ m/z	[M-31] ⁺ m/z	Asam Lemak Bebas	%
	t _R (min)					
1	8,628	74,00	-	127	As. kaprilat, C _{8:0}	2,11
2	12,430	74,00	-	155	As. kaprat, C _{10:0}	3,15
3	15,450	74,15	214	183	As. laurat, C _{12:0}	19,18
4	17,947	74,15	242	211	As. miristat, C _{14:0}	14,27
5	20,161	74,15	270	239	As. palmitat, C _{16:0}	17,66
6	21,806	67,05	294	261	As. linoleat, C _{18:2}	6,45
7	21,932	55,05	296	263	As. oleat, C _{18:1}	25,51
8	22,143	74,05	298	267	As. stearat, C _{18:0}	11,31

Tabel 5. Bilangan asam minyak kelapa sawit dengan variasi perbandingan pelarut TEA dalam heptana-isopropanol-air.

No	Perbandingan pelarut (%vol)			Trietanolamin (M)				
	Heptana	Isopropanol	Air	-	0,05	0,10	0,15	0,20
1	-	95	5	0,27	0,20	0,18	0,15	0,15
2	15	80	5	0,18	0,18	0,15	0,15	0,15
3	35	60	5	0,13	0,18	0,19	0,13	0,13
4	55	40	5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
5	75	20	5	-	-	-	-	-
6	95	-	5	-	-	-	-	-

Endang Astuti, et al.

Identifikasi asam lemak bebas hasil ekstraksi dengan perbandingan pelarut tersebut menggunakan kromatografi gas diperoleh 8 puncak (gambar 2).

Hasil identifikasi masing-masing puncak dengan spektrometer massa dapat dilihat pada tabel 4.

Penentuan bilangan asam minyak kelapa sawit perdagangan dengan metode ekstraksi dengan pelarut campuran heptana-isopropanol-air

Hasil penentuan dengan bilangan asam minyak kelapa sawit perdagangan dengan metode ekstraksi menggunakan variasi perbandingan pelarut campuran

heptana-isopropanol-air disajikan pada tabel 5.

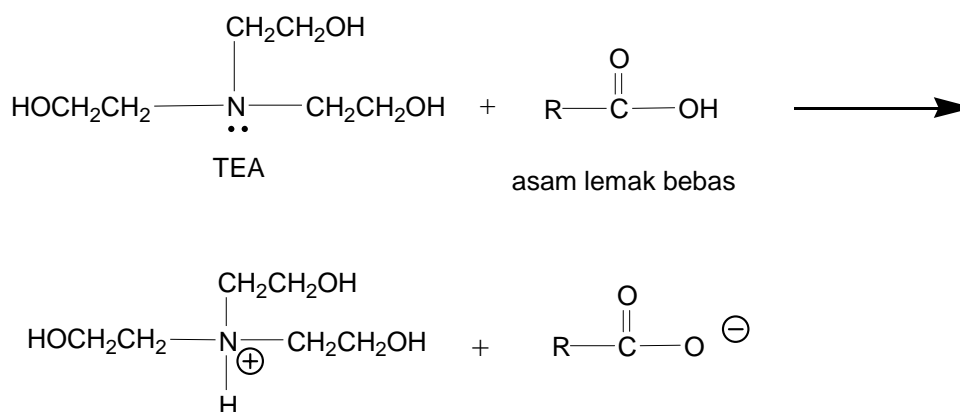
Hasil penentuan bilangan asam minyak kelapa sawit pada tabel 5 berbeda jauh dengan bilangan asam minyak kelapa sawit hasil penentuan dengan metoda standar. Hal ini dikarenakan pelarut campuran di atas kurang polar untuk dapat mengekstraksi asam lemak bebas dari minyak kelapa sawit. Identifikasi asam lemak bebas hasil ekstraksi dengan perbandingan pelarut TEA 0,01M dalam pelarut campuran isopropanol 95% + air 5% menggunakan kromatografi gas diperoleh 8 puncak (gambar 3).

Hasil identifikasi masing-masing puncak dengan spektrometer massa dapat dilihat pada tabel 6.

Gambar 3. Kromatog asam lemak bebas minyak kelapa sawit hasil penentuan bilangan asam metode ekstraksi dengan TEA 0,01M dalam pelarut campuran isopropanol 95% + air 5%.

Tabel 6. Komposisi asam lemak bebas minyak kelapa sawit hasil penentuan bilangan asam metode ekstraksi dengan TEA 0,01M dalam pelarut campuran isopropanol 95% + air 5%.

No	Puncak	Puncak Dasar, m/z	M ⁺ m/z	[M-31] ⁺ m/z	Asam Lemak Bebas	%
	t _R (min)					
1	8,575	74,05	-	127	As. kaprilat, C _{8:0}	13,38
2	12,417	74,15	-	155	As. kaprat, C _{10:0}	10,53
3	15,475	74,15	214	183	As. laurat, C _{12:0}	33,50
4	17,958	74,15	242	211	As. miristat, C _{14:0}	17,36
5	20,142	74,15	270	239	As. palmitat, C _{16:0}	10,40
6	21,783	67,10	294	263	As. linoleat, C _{18:2}	1,92
7	21,875	55,10	296	265	As. oleat, C _{18:1}	9,15
8	22,108	74,05	298	267	As. stearat, C _{18:0}	3,76



Gambar 4. Mekanisme TEA sebagai basa Lewis

Dari tabel 4 dapat dilihat bahwa pengambilan asam lemak bebas dengan merefluk minyak kelapa sawit dengan alkohol 95% didapat 7 jenis asam lemak bebas, sedangkan hasil ekstraksi dengan pelarut campuran TEA dalam dietil eter + alkohol + air dan pelarut campuran TEA dalam heptana + isopropanol + air didapat 8 jenis asam lemak bebas (tabel 5 dan 6). Asam lemak yang tidak dapat diambil dengan merefluk sample minyak kelapa sawit dengan alkohol 95% adalah asam linoleat.

Trietanolamin (TEA) sebagai basa lewis dengan pH 10,5 untuk larutan encer 0,1N berfungsi sebagai penarik asam lemak bebas dari minyak kelapa sawit (gambar 4).

Asam lemak bebas dalam bentuk ion akan lebih larut dalam etanol sehingga ekstraksi asam lemak bebas lebih efisien. Fungsi ini ditunjukkan oleh bilangan asam minyak kelapa sawit hasil ekstraksi dengan pelarut dietil eter-etanol-air dengan TEA lebih tinggi daripada tanpa TEA (tabel 5). Meskipun demikian, TEA tidak akan berfungsi dengan baik jika pelarut campuran kurang polar karena TEA merupakan senyawa polar (tabel 6).

KESIMPULAN

Perbandingan pelarut yang paling tepat untuk penentuan bilangan asam adalah TEA 0,10-0,20 dalam campuran

pelarut: 19% dietil eter + 80% etanol + 1% air.

Penggunaan trietilamin (TEA) dalam pelarut campuran polar-non polar dapat mengekstraksi 8 jenis asam lemak bebas, sedangkan dengan metode standar didapatkan 7 jenis asam lemak bebas.

Ekstraksi asam lemak bebas dengan TEA dalam pelarut campuran polar-non polar dengan perbandingan yang tepat merupakan metode yang lebih baik dibanding metode standar.

DAFTAR PUSTAKA

1. Ketaren, S., 1986, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, 25-33, 53-55, 91-105, 173-176, 250-255, Cetakan pertama, UI Press, Jakarta
2. Berezin, O.Y., Tur'yan, Y.I., Kuselman, I., Shenhar., J. 1996, *Rapid and Complete Extraction of Free Fatty Acid from Oil Seed for Acid Value Determination*, JAOCS, Vol. 73, No.12, 1707-1711
3. Liu, K.S., 1994, *Preparation of Fatty Acid Methyl Ester for Gas Chromatographic Analysis of Lipids in Biological Materials*, JAOCS, Vol. 71, No.11, 1179-1187
4. Silverstein R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, fifth edition, 3-16, 26-28, John Wiley & Sons. Inc., Singapore