

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. MINYAK SAWIT

Hasil tanaman kelapa sawit (*Elaeis guineensis* sp, Jacq.) yang dipanen adalah tandan buah kelapa sawit. Tandan telah masak apabila jumlah buah yang membrondol telah mencapai dua brondolan per kg tandan (Naibaho 1998). Dari kelapa sawit dapat dihasilkan dua jenis minyak yang sangat berlainan, yaitu minyak yang berasal dari sabut (mesokarp) kelapa sawit disebut minyak sawit kasar (CPO/*crude palm oil*) dan minyak yang berasal dari inti kelapa sawit yang dinamakan minyak inti sawit (PKO/*palm kernel oil*) (Ketaren 2008). Buah sawit umumnya berukuran panjang 2-5 cm dan berat antara 3-30 gram, berwarna ungu hitam pada saat muda, kemudian menjadi berwarna kuning merah pada saat tua dan matang (Muchtadi 1992). Warna daging buah putih kuning ketika masih muda dan berwarna jingga setelah buah matang (Ketaren 2008). Penampang melintang buah kelapa sawit disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Penampang melintang buah kelapa sawit (Lim 2002).

Minyak sawit yang dihasilkan oleh pabrik kelapa sawit (PKS) masih disebut minyak sawit kasar (CPO/*crude palm oil*). Minyak sawit, selain mengandung komponen utama trigliserida (94%), juga mengandung asam lemak (3-5%) dan komponen yang jumlahnya sangat kecil (1%), termasuk karotenoid, tokoferol, tokotrienol, sterol, triterpen alkohol, fosfolipida, glikolipida dan berbagai komponen *trace element* (Muchtadi 1992). Minyak sawit mengandung asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh dengan persentase yang hampir sama. Komposisi asam lemak minyak sawit kasar disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi asam lemak minyak sawit kasar.

Jenis asam lemak	Kadar (%)	Titik cair (°C)
Asam lemak jenuh		
Asam kaprat (C10:0)	1-3	31.5
Asam laurat (C12:0)	0-1	44
Asam miristat (C14:0)	0.9-1.5	58
Asam palmitat (C16:0)	39.2-45.8	64
Asam stearat (C18:0)	3.7-5.1	70
Asam lemak tidak jenuh		
Asam oleat (C18:1)	37.44-44.1	14
Asam linoleat (C18:2)	8.7-12.5	-11
Asam linolenat (C18:3)	0-0.6	-9

Sumber: Basiron (2005).

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural

Asam palmitat dan asam oleat merupakan asam lemak yang dominan terkandung dalam minyak sawit, sedangkan kandungan asam lemak linoleat dan asam stearatnya sedikit (Siew 2000). CPO tersusun atas 50% asam lemak jenuh dan 50% asam lemak tidak jenuh. Keseimbangan antara asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh menyebabkan CPO lebih stabil terhadap oksidasi dibanding minyak nabati lainnya dan CPO berwujud semisolid pada suhu ruang (Basiron 2005). Asam palmitat merupakan asam lemak jenuh rantai panjang yang memiliki titik cair (*melting point*) yang tinggi yaitu 64 °C (Belitz & Grosch 2004). Asam oleat merupakan asam lemak tidak jenuh rantai panjang dengan panjang rantai C<sub>18</sub> dan memiliki satu ikatan rangkap. Titik cair asam oleat lebih rendah dibanding asam palmitat yaitu 14 °C (Ketaren 2008).

Minyak sawit mempunyai bau dan rasa yang khas, bersifat stabil dan mampu mencegah ketengikan. Minyak sawit memiliki warna mulai dari kuning muda sampai jingga. Penyebab timbulnya warna ini disebabkan adanya sejumlah kandungan karoten, tingkat oksidasi oleh enzim, lama penyimpanan, dan lain-lain. Secara umum sifat fisikokimia minyak sawit meliputi warna, bau/flavor, kelarutan, bobot jenis, indeks bias, titik cair, bilangan iod, dan bilangan penyabunan. Nilai beberapa sifat fisikokimia minyak sawit ini dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisikokimia minyak sawit.

Sifat Fisikokimia	Nilai
Bobot jenis (40 °C)	0.921-0.925
Indeks bias	1.453-1.485
Titik cair (°C) (tergantung komponen asam lemak)	25-50
Bilangan iod	44-58
Bilangan penyabunan	195-205

Sumber: Winarno (1999).

Faktor-faktor yang mempengaruhi mutu minyak sawit adalah adanya kandungan air, kotoran, asam lemak bebas, bilangan peroksida dan daya pemucat. Faktor lain adalah titik cair, kandungan gliserida padat, *refining loss*, *plasticity*, sifat transparan, kandungan logam berat dan bilangan penyabunan (Ketaren 2008). Badan Standar Nasional (BSN) telah menetapkan standar mutu CPO dalam SNI 01-2901-2006, yang meliputi parameter warna (jingga kemerah-merahan), kadar air dan kadar kotoran (maksimal 0.5%), asam lemak bebas (maksimal 0.5%), bilangan iod (50 – 55 g iod/100 g). Beberapa standar mutu CPO disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Standar mutu CPO.

Parameter mutu CPO	SNI 01-2901-2006 <sup>(1)</sup>	PORIM <sup>(2)</sup>	Standar mutu CPO di PKS Indonesia <sup>(3)</sup>
Warna	Jingga kemerahan	-	-
Asam lemak bebas (%)	0.5 maks	3-5	5 maks
Kadar air dan kotoran (%)	0.5 maks	0.25 maks	0.25 maks
Bilangan iod (g iod/100 g)	50-55	52.5 min	51 min
Karoten (ppm)	-	600 min	500 min
DOBI	-	2.7	2.5 min

Sumber : <sup>(1)</sup> BSN (2006), <sup>(2)</sup> PORIM (1995), <sup>(3)</sup> Ditjenbun (1997).

CPO berperan penting dalam perdagangan dunia. Berbagai industri baik pangan maupun non-pangan banyak yang menggunakannya sebagai bahan baku. Berdasarkan peranan

dan kegunaan CPO tersebut, maka mutu dan kualitasnya harus diperhatikan sebab sangat menentukan harga dan nilai komoditas ini.

## B. PENYIMPANAN DAN TRANSPORTASI MINYAK SAWIT

Menurut Hilder (1997), yang disebut sebagai proses transportasi minyak nabati secara *bulk* pada skala besar pada hakekatnya berlangsung pada kondisi yang sama persis dengan proses penyimpanan, hanya saja tangki atau wadahnya berpindah lokasi. Sebagai contoh, pengiriman minyak sawit yang diekspor ke daratan Eropa mengalami transportasi melalui jalur laut yang membutuhkan waktu sekitar 1 bulan. Ini berarti minyak sawit tersebut mengalami penyimpanan pada kondisi statis di dalam tangki penyimpan selama masa transportasi tersebut.

Hilder (1997) mengemukakan bahwa kondisi penyimpanan minyak sangat ditentukan oleh jenis minyak itu sendiri. Setiap jenis minyak memiliki derajat ketidakjenuhan yang berbeda dan tingkat kandungan antioksidan alami tertentu. Cara untuk mempertahankan mutu minyak sawit selama penyimpanan dan transportasi antara lain (1) meminimalkan kontak dengan udara, (2) menghindari kadar air yang berlebihan, (3) menghindari kontak dengan pro-oksidan dan meminimalkan kadar pro-oksidan di dalam minyak, (4) menyimpan minyak dalam kondisi gelap, (5) mengupayakan penyimpanan minyak dalam waktu dan suhu seminimal mungkin, dan (6) menghindari pengadukan yang tidak perlu.

Setelah selesai diolah minyak sawit masuk ke dalam tangki penimbunan (*storage tank*). Pada tangki tersebut terdapat pipa pemanas yang berisi uap bertekanan 3 kg/cm<sup>3</sup>. Pemanasan bertujuan agar suhu minyak berada pada 40-50 °C, supaya tidak membeku dan tidak terjadi oksidasi serta mencegah kenaikan asam lemak bebas. Untuk penyimpanan dan transportasi minyak nabati, CODEX Alimentarius Commission (CAC) (2005) telah merekomendasikan bentuk, konstruksi dan persyaratan tangki penyimpanan yang digunakan. Secara umum, permukaan tangki harus inert terhadap minyak dan terbuat dari *mild steel* yang dilapisi epoxy resin atau terbuat dari *stainless steel*.

Menurut CAC (2005), pada tangki untuk menyimpan minyak sawit, diperlukan juga fasilitas pemanasan untuk memberi kondisi suhu tertentu agar minyak sawit tidak mengalami pematangan. Jenis peralatan pemanas yang direkomendasikan adalah pipa air panas (*bare hot water pipes*), pipa uap (*bare steam pipes*) atau penukar panas eksternal (*external heat exchanger*). Tangki yang digunakan harus memenuhi syarat untuk mempertahankan suhu minyak yaitu dilengkapi dengan isolasi, suhu harus terkontrol dengan baik untuk mencegah pemanasan yang berlebihan, harus terlindung dari udara terbuka, dan produk tertentu harus dilindungi gas inert. Untuk keperluan pemasukan dan pengeluaran minyak dari tangki, minyak yang padat, semi padat, atau memiliki viskositas yang terlalu tinggi saat disimpan dalam tangki penyimpan harus dipanaskan secara perlahan agar minyak mencair sempurna dan homogen. Proses pemanasan harus dimulai pada waktu yang telah diperhitungkan untuk mencapai suhu pemompaan dengan laju pemanasan yang tidak melebihi 5 °C per 24 jam. Bila digunakan uap air, tekanan uap tidak boleh melebihi 150 kPa (1.5 bar) untuk mencegah terjadinya pemanasan yang berlebihan pada posisi tertentu. Untuk mencegah terjadinya kristalisasi dan pematangan yang berlebihan selama penyimpanan singkat, minyak di dalam tangki harus dipertahankan suhunya tetap tinggi pada kisaran suhu yang disajikan pada Tabel 4. Suhu tersebut diterapkan untuk minyak sawit kasar maupun yang sudah dimurnikan. Suhu-suhu tersebut dipilih untuk meminimalisir kerusakan pada minyak atau lemak. Kristalisasi tetap akan terjadi, tetapi tidak berlebihan sehingga tidak memerlukan pemanasan yang panjang sebelum sampai di tujuan. Dengan demikian, minyak sawit yang disimpan pada suhu 32 °C – 40 °C membutuhkan sekitar 3

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

hari pemanasan pada laju kenaikan suhu 5 °C/24 jam untuk mencapai suhu pengaliran. Pada penyimpanan dengan waktu yang panjang, seluruh minyak harus disimpan pada suhu kamar, dan pemanasan harus dihentikan. Bila fraksi olein menjadi padat, proses pemanasan awal harus dilakukan dengan sangat hati-hati untuk menjamin tidak terjadinya kelebihan panas pada lokasi tertentu.

Sebelum dialirkan minyak sawit harus dipanaskan hingga suhu sesuai yang tercantum pada Tabel 4. Suhu yang lebih rendah diterapkan pada minyak dengan titik leleh yang lebih rendah, dan sebaliknya suhu yang lebih tinggi diterapkan pada minyak dengan titik leleh yang lebih tinggi. Suhu-suhu tersebut digunakan untuk minyak kasar dan minyak yang telah dimurnikan untuk setiap jenisnya. Pada kondisi cuaca dingin, suhu pengeluaran harus pada suhu maksimal dari suhu pada Tabel 4, untuk menghindari terjadinya penyumbatan pada jalur pipa yang tidak dipanaskan.

Tabel 4. Suhu minyak sawit selama penyimpanan, pengangkutan, pengisian dan pengeluaran dari tangki.

Jenis minyak sawit	Suhu penyimpanan dan pengangkutan		Suhu pengisian dan pengeluaran	
	Min (°C)	Maks (°C)	Min (°C)	Maks (°C)
Minyak sawit	32	40	50	55
Olein sawit	25	30	32	35
Stearin sawit	40	45	60	70 <sup>(1)</sup>
Minyak inti sawit	27	32	40 <sup>(1)</sup>	45 <sup>(1)</sup>
Olein inti sawit	25	30	30	35
Stearin inti sawit	32	38	40	45

Catatan: <sup>(1)</sup> untuk iklim yang lebih hangat, suhu pengisian dan pengeluaran untuk minyak inti sawit minimal 30 °C dan maksimal 39 °C atau suhu kamar.

Sumber: CAC (2005).

Menurut Pahan (2008), alat angkut minyak sawit dilengkapi dengan alat pemanas dan pengontrol suhu, terutama jika jarak pelabuhan jauh dari PKS. Pemanasan minyak pada tangki timbun PKS yang jaraknya jauh dari pelabuhan biasanya dilakukan pada suhu tinggi, dengan memperhitungkan bahwa minyak tersebut tiba di tangki pelabuhan pada suhu di atas titik cair. Kualitas minyak dalam penimbunan dipengaruhi oleh cara penimbunan dan kondisi tangki timbun. Suhu penyimpanan yang tidak terkontrol dan melebihi 55 °C dapat menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi dan hidrolisis.

### C. PERUBAHAN MUTU MINYAK SAWIT SELAMA PENYIMPANAN

CODEX Alimentarius Commission (CAC) (2005) dalam panduan penyimpanan dan transportasi lemak dan minyak pada skala besar (*bulk*) menyatakan bahwa terdapat tiga penyebab kerusakan yang dapat terjadi selama penyimpanan dan transportasi minyak nabati, yaitu terjadinya reaksi oksidasi dengan oksigen di udara, reaksi hidrolisis, dan terjadinya kontaminasi. Kemudahan minyak nabati dalam mengalami penurunan mutu tergantung pada beberapa faktor mencakup jenis minyak atau lemak, kondisi minyak apakah dalam bentuk kasar, atau telah mengalami pemurnian sebagian maupun sempurna, serta keberadaan pengotor. Hal tersebut harus diperhatikan selama penyimpanan dan transportasi minyak. Untuk meminimalisir terjadinya reaksi oksidasi, kontak antara minyak dengan udara harus diminimalisir. Kondisi

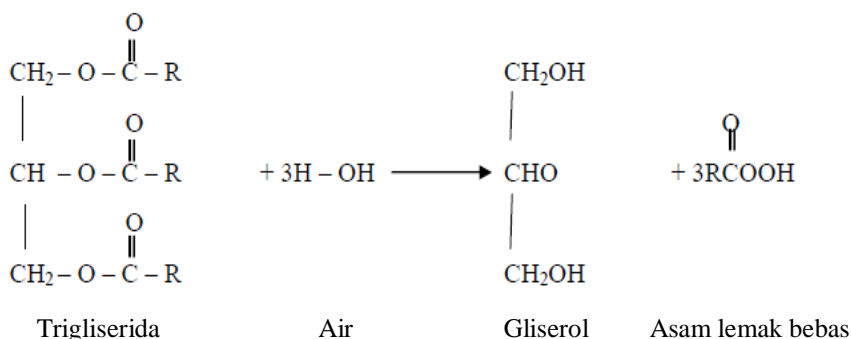


suhu tinggi juga dapat mempercepat terjadinya reaksi oksidasi, dan oleh karena itu setiap tahap proses yang dilakukan harus dikerjakan pada suhu serendah mungkin.

### 1) Perubahan Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas merupakan salah satu faktor penentu mutu minyak sawit mentah, dan juga merupakan salah satu indikator dalam kerusakan minyak. Asam lemak bebas dalam minyak tidak dikehendaki karena degradasi asam lemak bebas tersebut menghasilkan rasa dan bau yang tidak disukai. Oleh sebab itu, dalam pengolahan minyak diupayakan kandungan asam lemak bebas serendah mungkin (Djarmiko *et al.* 1985)

Pembentukan asam lemak bebas pada minyak sawit kasar merupakan suatu kerusakan. Kerusakan minyak sawit kasar disebabkan oleh hidrolisis dan oksidasi. Air di dalam minyak akan mempercepat kerusakan minyak karena hidrolisis, minyak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol, yang dapat menyebabkan ketengikan (Ketaren 2008). Reaksi ini dipercepat dengan adanya faktor panas, air, keasamaan, katalis (enzim). Semakin lama reaksi ini berlangsung, maka semakin banyak kadar asam lemak bebas yang terbentuk. Gambar 2 menunjukkan reaksi hidrolisis minyak sawit yang mengakibatkan terbentuknya asam lemak bebas.



Gambar 2. Reaksi hidrolisis minyak sawit menghasilkan asam lemak bebas (Ketaren 2008).

Kenaikan asam lemak dapat terjadi selama pengolahan dan penyimpanan minyak sawit yang disebabkan oleh hidrolisis autokatalitik, juga disebabkan oleh aktivitas mikroorganisme yaitu jamur lipolitik, di antaranya adalah spesies *Paecilomyces*, *Aspergillus*, *Rhizopus* dan *Torula*, hal ini terjadi karena minyak diproduksi dalam keadaan kotor yang merupakan nutrisi bagi perkembangan jamur lipolitik (Hartley 1988)

Kenaikan asam lemak bebas mempermudah proses oksidasi berantai dan pembentukan senyawa peroksida, aldehida, keton, dan polimer. Oksidasi berantai menyebabkan penguraian konstituen aroma, flavor, dan vitamin. Pembentukan senyawa seperti peroksida, aldehida, dan keton menyebabkan bau tengik, pencoklatan minyak dan kemungkinan menimbulkan keracunan (Ketaren 2008).

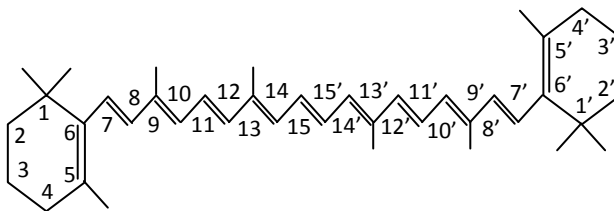
Reaksi oksidasi dapat terjadi lebih cepat pada suhu yang lebih tinggi, dan oleh karena itu setiap operasi harus dilakukan pada suhu terendah yang masih memungkinkan proses tersebut terlaksana. Suhu yang tinggi juga mempermudah terjadinya hidrolisis minyak menjadi asam-asam lemak saat terdapat air.

- Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
    - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
    - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
  2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

## 2) Karotenoid

Warna merah pekat yang muncul pada CPO disebabkan oleh kandungan komponen karotenoidnya yang tinggi, sekitar 500-700 ppm.  $\alpha$ -karoten dan terutama  $\beta$ -karoten (Gambar 3) merupakan komponen utama (sekitar 90% dari total karotenoid) (Ooi *et al.* 1996).



Gambar 3. Struktur  $\beta$ -karoten (Fennema 1996).

Menurut Meyer (1966) sifat fisika dan kimia karotenoid adalah:

1. Larut dalam minyak dan tidak larut dalam air.
2. Larut dalam kloroform, benzene, karbon disulfida dan petroleum eter.
3. Tidak larut dalam dalam etanol dan metanol dingin.
4. Tahan terhadap panas apabila dalam keadaan vakum.
5. Peka terhadap oksidasi, autooksidasi dan cahaya.
6. Mempunyai ciri khas absorpsi cahaya.

Adanya struktur ikatan rangkap pada molekul  $\beta$ -karoten (11 ikatan rangkap pada 1 molekul  $\beta$ -karoten) menyebabkan bahan ini mudah teroksidasi ketika terkena udara. Menurut Sundram (2007) karoten sensitif terhadap oksigen dan cahaya. Oksidasi karoten dipicu oleh hidroperoksida yang dihasilkan dari oksidasi lipid, mengakibatkan diskolorisasi dan *bleaching*. Bila teroksidasi, aktivitas karotenoid akan menurun karena terjadinya perubahan isomer dari *trans* menjadi *cis* (Iwasaki dan Murakhosi 1992).

Oksidasi karotenoid akan lebih cepat dengan adanya sinar dan katalis logam, khususnya tembaga, besi dan mangan. Oksidasi dapat terjadi secara acak pada rantai karbon yang mengandung ikatan ganda (Bonnie dan Choo 1999). Gross (1991) mengatakan bahwa laju oksidasi  $\beta$ -karoten meningkat dengan peningkatan suhu.

Marty dan Berset (1990) melakukan penelitian dengan  $\beta$ -karoten *all trans* sintesis dan menyatakan bahwa ketahanan molekul tersebut pada suhu tinggi dipengaruhi oleh kondisi medium. Pemanasan yang lama pada suhu 180 °C (kondisi tanpa oksigen) hanya menyebabkan sedikit kerusakan pada molekul ini, namun pada bahan pangan (dengan adanya komponen penyusun berupa pati, lemak, air, dan lain-lain) serta dikombinasikan dengan pencampuran secara mekanis akan memberi kesempatan masuknya oksigen dan menyebabkan kerusakan molekul  $\beta$ -karoten *all trans* ini lebih besar hingga jauh lebih besar lagi.

Menurut Alyas *et al.* (2006), peningkatan waktu pemanasan dari 30 menit sampai 120 menit mengakibatkan reduksi  $\beta$ -karoten sebesar 3% pada suhu 50 °C dan 6% pada suhu 100 °C dalam *red palm olein* (RPOn). Pemanasan RPOn pada suhu yang sangat tinggi 200 °C selama 30 menit mengakibatkan kehilangan  $\beta$ -karoten hanya 15%. Namun, peningkatan waktu pada suhu 200 °C menyebabkan reduksi sebesar 59% kandungan  $\beta$ -karoten.

Perubahan struktur  $\beta$ -karoten khususnya maupun karotenoid pada umumnya selama pengolahan dan penyimpanan dapat terjadi melalui beragam jalur, tergantung pada kondisi

### Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

proses reaksinya. Menurut Bonnie dan Choo (1999), jalur degradasi yang umum adalah isomerisasi, oksidasi, dan fragmentasi karotenoid.

Beberapa macam kerusakan karotenoid yang mungkin terjadi, diantaranya: kerusakan pada suhu tinggi. Eskin (1979) menyebutkan bahwa karotenoid akan mengalami kerusakan pada suhu tinggi melalui degradasi termal sehingga terjadi dekomposisi karotenoid yang mengakibatkan turunnya intensitas warna karoten atau terjadi pemucatan warna yang terjadi dalam kondisi oksidatif.

Pada suhu tinggi, karoten dapat berubah menjadi senyawa yang berwarna kecoklat-coklatan dan larut dalam minyak sehingga semakin sukar untuk dipucatkan. Penurunan daya pemucatan ini disebut DOBI (*deterioration of bleachability index*) (Pahan 2008). Adanya warna dan bilangan DOBI yang rendah tidak disukai dalam industri karena minyak sawit semakin sulit untuk dipucatkan. Bilangan DOBI merupakan gambaran kerusakan minyak akibat proses oksidasi yang terjadi sejak panen. Menurut Pahan (2008) nilai DOBI minyak sawit dapat dikelompokkan menjadi 4 yaitu:

- DOBI < 1.7 : jelek
- < DOBI < 2.3 : kurang baik
- 2.4 < DOBI < 2.9 : cukup baik
- DOBI > 2.9 : baik

#### **Bilangan Iod dan Bilangan Peroksida**

Asam lemak yang menyusun lemak/minyak umumnya berupa campuran antara asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Derajat ketidakjenuhan asam lemak yang menyusun lemak/minyak dapat ditentukan berdasarkan reaksi adisi antara asam lemak dengan iod ( $I_2$ ). Ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tidak jenuh dapat diadisi oleh senyawa iod sehingga menghasilkan senyawa dengan ikatan jenuh. Reaksi adisi ikatan rangkap asam lemak oleh senyawa iod dibantu dengan *carrier* seperti iodin-klorida atau iodin-bromida (Apriyantono 1989).

Bilangan iod menyatakan jumlah gram iod yang digunakan untuk mengadisi 100gram lemak/minyak. Semakin tinggi bilangan iod, maka semakin banyak ikatan rangkap yang diadisi dan semakin tinggi derajat ketidakjenuhan lemak/minyak tersebut (Sudarmadji 1996). Menurut Ketaren (2008), peningkatan temperatur memungkinkan terjadinya polimerasi dimana ikatan rangkap yang terbentuk terputus kembali sehingga jumlah ikatan rangkap yang menyusun asam lemak berkurang dan bilangan iod menjadi rendah. Penelitian yang dilakukan oleh Tsaknis *et al.* (2002) menunjukkan bahwa pemanasan pada suhu  $175 \pm 5$  °C selama 10 jam mengakibatkan penurunan bilangan iod pada minyak, serta mengakibatkan perubahan komposisi asam lemak penyusunnya. Kandungan asam lemak tidak jenuh mengalami penurunan, sedangkan kandungan asam lemak jenuh meningkat.

Asam lemak bebas dalam contoh lemak/minyak mudah mengalami reaksi oksidasi. Stabilitas oksidasi asam lemak sangat tergantung pada jumlah ikatan rangkapnya. Semakin banyak ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak, maka stabilitas oksidatif asam lemak tersebut semakin rendah. Selain dipengaruhi oleh jumlah ikatan rangkapnya, stabilitas oksidasi asam lemak dipengaruhi oleh suhu, konsentrasi oksigen, cahaya, logam, aktivitas air, pro-oksidan, antioksidan, dan katalis. Reaksi oksidasi lemak/minyak terjadi melalui beberapa tahap, yaitu tahap inisiasi, tahap propagasi, dan tahap terminasi. Radikal bebas yang terbentuk di tahap awal reaksi (tahap inisiasi) dapat bereaksi dengan oksigen dan menghasilkan senyawa peroksida. Oksidasi spontan asam lemak tidak jenuh didasarkan pada

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

serangan oksigen pada ikatan rangkap (ikatan tidak jenuh) sehingga membentuk hidroperoksida tidak jenuh yang bersifat reaktif. Peroksida yang dihasilkan bersifat tidak stabil dan mudah mengalami dekomposisi oleh proses isomerisasi atau polimerisasi, dan akhirnya menghasilkan persenyawaan dengan berat molekul lebih rendah. Senyawa peroksida juga mampu mengoksidasi molekul asam lemak yang masih utuh dengan cara melepaskan 2 atom hidrogen, sehingga membentuk oksida. Terbentuknya peroksida disusul dengan terbentuknya ikatan rangkap baru yang menghasilkan deretan persenyawaan aldehida dan asam jenuh dengan berat molekul rendah (Ketaren 2008).

Menurut Habile (1992), hasil pemecahannya peroksida antara lain aldehida, keton, serta logam-logam transisi tidak diinginkan karena dapat mengakibatkan kerusakan lebih lanjut pada minyak berupa ketengikan (*rancidity*). Ketengikan terbentuk oleh autooksidasi radikal asam lemak tidak jenuh atau aldehida bukan oleh peroksida. Jadi kenaikan bilangan peroksida (*peroksida value*/PV) hanya indikator dan peringatan bahwa minyak sebentar lagi akan berbau tengik. Semakin tinggi bilangan peroksida menunjukkan bahwa jumlah peroksida semakin banyak dan dapat diduga bahwa tingkat reaksi oksidasi pada lemak/minyak semakin tinggi (Apriyantono 1989).

#### D. REOLOGI DAN KARAKTERISTIK FLUIDA

Reologi merupakan ilmu yang mempelajari hampir semua aspek yang mempengaruhi perubahan bentuk dan aliran bahan sebagai akibat dari adanya tekanan luar (Ferguson & Kembrowski 1991). Menurut Davis dan Sanders (2007), reologi adalah ilmu untuk mengukur dan menginterpretasikan respon suatu materi terhadap input gaya geser (*stress*) atau gaya tarik (*strain*) tertentu yang diberikan, dan ilmu ini merupakan dasar yang penting untuk menentukan mutu minyak nabati. Sifat reologi adalah sifat fisik produk pangan yang berkaitan dengan deformasi bentuk akibat adanya gaya mekanik atau aliran. Sifat yang termasuk sifat reologi antara lain kekentalan, kelengketan, elastisitas, plastisitas, kelenturan, kekenyalan, dan sebagainya. Salah satu parameter reologi yang penting dalam pengaliran fluida adalah viskositas.

Matuszek (1997) mengemukakan bahwa viskositas adalah ukuran bertahannya suatu fluida untuk mengalir. Gaya yang dibutuhkan untuk mengawali terjadinya aliran fluida pada kecepatan tertentu terkait dengan viskositas fluida tersebut. Tahanan suatu fluida untuk mengalir dikenal dengan *stress*. Gaya geser atau *shear stress* ( $\tau$ ) adalah *stress* yang terjadi saat molekul-molekul fluida bergeser satu sama lain sepanjang permukaan tertentu. Gradien kecepatan atau *shear rate* ( $-dV/dr$  atau  $\dot{\gamma}$ ) adalah ukuran seberapa cepatnya suatu molekul untuk saling bergeser. Menurut Singh dan Heldman (2001), viskositas ditentukan oleh sifat fisiko kimia alami bahan dan suhu.

Pada kondisi *shear rate* yang berbeda, maka nilai viskositas suatu fluida akan berubah (Toledo 1991). Goodrum *et al.* (2002) mengemukakan bahwa viskositas dinamik fluida nilainya berbanding lurus dengan rasio *shear stress* terhadap *shear rate* yang diterapkan. Pada fluida Newtonian, rasio tersebut bernilai konstan, dan nilai viskositas tidak tergantung pada *shear rate*.

Berdasarkan perilaku alirannya, fluida dapat diklasifikasikan menjadi dua jenis, yaitu Newtonian dan non-Newtonian. Fluida non-Newtonian dibagi menjadi beberapa jenis, yaitu bingham plastik, pseudoplastik, dilatan, thiksotropik, dan rheopektik.

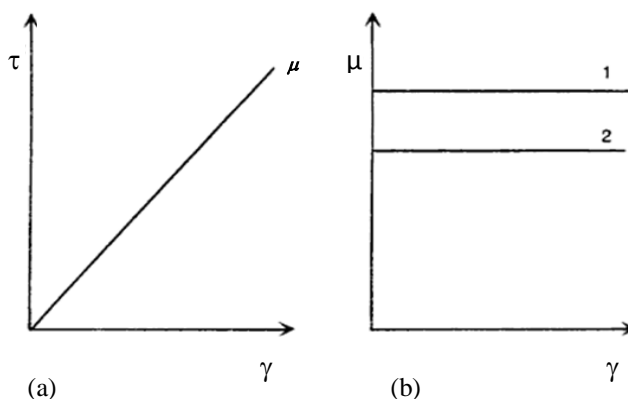
Menurut Matuszek (1997), fluida yang menunjukkan peningkatan *shear stress* yang linier dengan peningkatan *shear rate*, dikenal dengan fluida Newtonian, yang dimodelkan dengan Persamaan 1.



1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

$$\tau = \mu \left( -\frac{dv}{dr} \right) = \mu \gamma \quad (1)$$

Kemiringan (*slope*) dalam persamaan tersebut disebut viskositas yang bernilai konstan, sehingga viskositas suatu fluida Newtonian tidak dipengaruhi oleh *shear rate*. Fluida Newtonian memiliki kurva hubungan *shear rate* dan *shear stress* berupa garis lurus (Gambar 4a). Bila dua fluida Newtonian mengalami perubahan *shear rate*, nilai viskositas terukur kedua fluida tersebut akan tetap (Gambar 4b).



Gambar 4. Hubungan *shear rate* dan *shear stress* pada fluida Newtonian (a); dan viskositas dua fluida Newtonian saat mengalami perubahan *shear rate* (b) (Matuszek 1997).

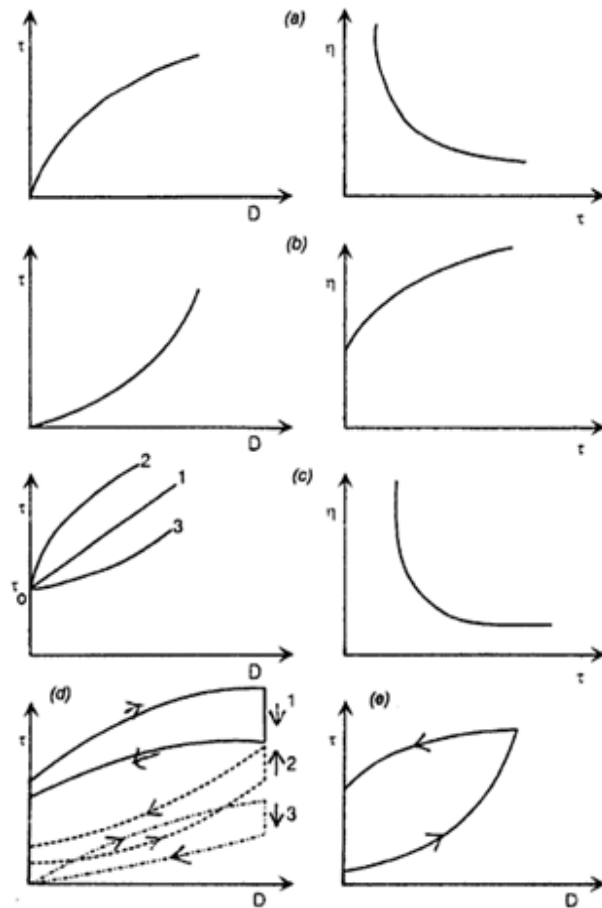
Fluida yang memiliki karakteristik yang berbeda dari persamaan 1 tersebut dikenal dengan fluida non-Newtonian. Kurva hubungan *shear rate* dan *shear stress* untuk fluida non-Newtonian disajikan pada Gambar 5. Pada fluida non-Newtonian, viskositasnya merupakan fungsi dari *shear rate* yang diterapkan. Menurut Matuszek (1997), fluida non-Newtonian memiliki sifat semakin encer dengan semakin meningkatnya *shear rate* (*shear thinning*), atau sebaliknya semakin kental dengan semakin meningkatnya *shear rate* (*shear thickening*), dan beberapa memiliki gaya geser awal (*yield stress*). Persamaan yang paling umum untuk karakterisasi fluida non-Newtonian adalah model *power law* (Persamaan 2) dan model Herschel-Bulkley (Persamaan 3).

$$\tau = K (\gamma)^n \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + K (\gamma)^n \quad (3)$$

Dimana  $n$  adalah indeks tingkah laku aliran (*flow behaviour index*),  $K$  adalah indeks konsistensi (*consistency index*), dan  $\tau_0$  adalah gaya geser awal (*yield stress*) yang merupakan gaya yang dibutuhkan fluida untuk mulai mengalir.

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Gambar 5. Sifat aliran fluida non-Newtonian: (a) viskositas struktural (untuk larutan dengan molekul besar); (b) aliran dilatan (untuk suspensi dengan konsentrasi tinggi); (c) viskoplastik dengan limit aliran: 1-plastik ideal, 2,3-plastik non-linier; (d) thixotropy: 1-antithixotropy, 2-viskoelastik; (e) aliran rheopexy (Matuszek 1997).

Menurut Goodrum *et al.* (2002), nilai indeks tingkah laku aliran (*flow behaviour index*,  $n$ ) yang lebih kecil dari satu menunjukkan sifat fluida pseudoplastik, nilai  $n$  yang lebih besar dari satu menunjukkan sifat dilatan, dan nilai  $n = 1$  merupakan sifat fluida Newtonian. Parameter  $K$  adalah koefisien konsistensi yang bernilai proporsional terhadap viskositas.

Pada fluida yang bersifat pseudoplastik, terjadi fenomena penurunan viskositas saat dikenai *shear rate* meningkat, atau dikenal dengan sifat *shear thinning*. Menurut Singh dan Heldman (2001), saat fluida pseudoplastik mengalami gaya geser, partikel-partikel yang terdistribusi secara acak akan mengatur dirinya sejajar dengan arah aliran, sehingga viskositas menurun. Perubahan viskositas pada *shear rate* yang sangat rendah ( $<0.5 \text{ s}^{-1}$ ) atau pada *shear rate* yang sangat tinggi ( $>100 \text{ s}^{-1}$ ) umumnya sangat kecil, sehingga dalam pengukuran sifat fluida *power law*, *shear rate* yang diterapkan adalah antara  $0.5 \text{ s}^{-1}$  hingga  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Fluida non-Newtonian dapat diklasifikasikan dalam *time-dependent* atau *time-independent*. Fluida yang sifat reologinya hanya bergantung pada *shear stress* (pada suhu konstan) diklasifikasikan dalam *time-independent*. Fluida *time-dependent* memiliki viskositas yang tidak hanya bergantung pada *shear stress*, tetapi juga bergantung pada waktu *stress* yang diberikan (Ibarz *et al.* 2005). Selama transportasi dan penyimpanan, CPO akan mengalami proses pemanasan dan pendinginan. Pangan fluida seringkali mengalami perlakuan suhu selama

pengolahan, penyimpanan, dan transportasi. Suhu sangat berpengaruh terhadap viskositas fluida, dimana secara umum viskositas akan menurun dengan meningkatnya suhu (Rao 1999). Munson *et al.* (2001) juga mengungkapkan bahwa secara umum, viskositas suatu fluida akan menurun dengan meningkatnya suhu. Hal tersebut disebabkan oleh terjadinya penurunan gaya kohesif pada molekul-molekul fluida saat suhu mengalami peningkatan.

Menurut Goodrum *et al.* (2001), karena viskositas merupakan fungsi dari suhu, maka nilai parameter  $n$  dan  $K$  juga dapat berubah dengan perubahan suhu. Dengan demikian,  $n$  dan  $K$  harus ditentukan melalui percobaan penentuan viskositas pada kondisi suhu tertentu (isothermal). Karena model *power law* hanya menentukan hubungan antara viskositas dengan *shear rate*, dibutuhkan analisis lain untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap viskositas.

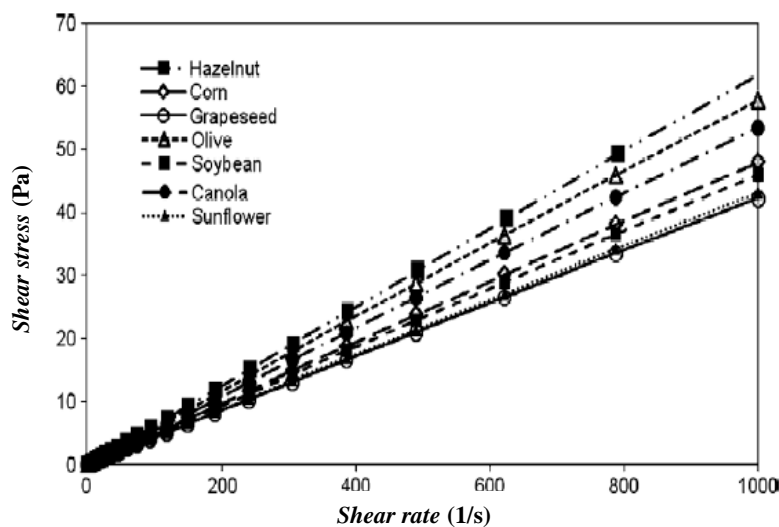
Wang dan Briggs (2002) telah melakukan pengujian pengaruh suhu (10, 20, 40, 60 dan 90 °C) terhadap sifat reologi 5 jenis minyak kedelai, dan diketahui bahwa viskositas minyak akan menurun dengan suhu yang semakin meningkat, yang juga dipengaruhi oleh komposisi minyak. Menurut Wang dan Briggs (2002), pengaruh suhu terhadap viskositas ( $\mu$ ) untuk fluida Newtonian dapat dinyatakan dalam persamaan tipe Arrhenius (Persamaan 4) yang melibatkan suhu absolut ( $T$ ), konstanta gas universal ( $R$ ), dan energi aktivasi ( $E_a$ ):

$$\mu = A e^{E_a/RT} \quad (4)$$

Nilai  $E_a$  dan konstanta persamaan Arrhenius ( $A$ ) ditentukan menggunakan regresi linier dari data percobaan. Nilai  $E_a$  yang lebih tinggi menunjukkan perubahan viskositas yang lebih cepat akibat perubahan suhu.

## E. SIFAT REOLOGI MINYAK

Kim *et al.* (2010) telah melakukan pengujian sifat reologi tujuh sampel minyak yaitu minyak *canola*, jagung, *grapeseed*, *hazelnut*, zaitun, kedelai, dan biji bunga matahari. Minyak nabati tersebut memperlihatkan sifat fluida Newtonian pada suhu pengukuran 25 °C (Gambar 6).



Gambar 6. Kurva hubungan *shear stress* dan *shear rate* pada beberapa jenis minyak nabati pada suhu 25 °C (Kim *et al.* 2010).

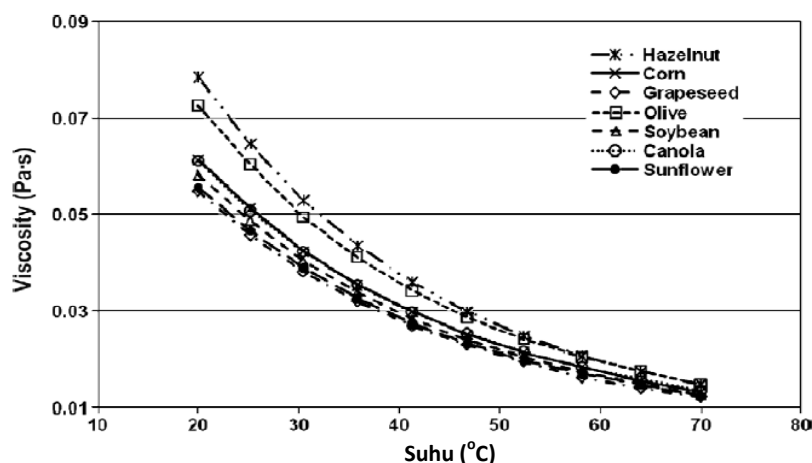
Hasil penelitian Goodrum *et al.* (2002) pada *poultry fat* dan *yellow grase* juga menunjukkan bahwa pada *shear rate* yang tinggi, sifat reologi sampel menyerupai sifat fluida

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengemukakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

Newtonian, dimana viskositas tidak lagi dipengaruhi oleh *shear rate*. Selain itu Fasina *et al.* (2006) juga telah melakukan pengujian pada 12 sampel minyak nabati pada kisaran suhu 5-95 °C, dan terdapat hubungan yang linier antara *shear rate* dengan *shear stress* dengan koefisien regresi lebih besar dari 0.999, yang mengindikasikan bahwa minyak nabati tersebut memiliki sifat fluida Newtonian.

Menurut Munson *et al.* (2001), pada umumnya minyak dan lemak memiliki sifat pseudoplastik yang mengalami penurunan viskositas saat *shear rate* meningkat (*shear thinning*). Geller dan Goodrum (2000) melaporkan bahwa viskositas minyak ditentukan oleh *shear rate* dimana pada *shear rate* yang sangat rendah di bawah  $7 \text{ s}^{-1}$ , terdeteksi sifat aliran fluida non-Newtonian pseudoplastik. Sebaliknya bila *shear rate*  $>7 \text{ s}^{-1}$ , minyak bersifat sebagai fluida Newtonian.

Kim *et al.* (2010) telah melakukan pengujian sifat aliran minyak pada kisaran suhu 20-70 °C (Gambar 7), dimana minyak mengalami penurunan viskositas secara non-linier dengan meningkatnya suhu. Penggunaan model Arrhenius Kim *et al.* (2010) pada sampel minyak nabati tersebut menghasilkan nilai  $E_a$  24.6 – 26.9 kJ/mol dan konstanta Arrhenius  $1.18 \times 10^{-6} - 2.23 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}$ . Menurut Santos *et al.* (2005) pengaruh suhu tersebut disebabkan oleh terjadinya penurunan interaksi molekuler.



Gambar 7. Pengaruh suhu pada sifat aliran beberapa minyak nabati (Kim *et al.* 2010).

Hasil penelitian Fasina *et al.* (2006) terhadap 12 sampel minyak nabati mencakup minyak *almond*, *canola*, jagung, *grapeseed*, *hazelnut*, zaitun, kacang tanah, *sunflower*, wijen, kedelai, biji bunga matahari, dan *walnut*; menunjukkan bahwa pengaruh suhu terhadap viskositas minyak paling baik dimodelkan dengan persamaan Williams-Landel-Ferry yang dimodifikasi.