

Original Article

Sintesis Adsorben Epoxidized Natural Rubber β -Siklodekstrin Untuk Pemisahan Karotenoid dari Minyak Kelapa Sawit

Synthesis of Epoxidized Natural Rubber β -Cyclodextrin Adsorbent for Separating of Palm Oil Carotenoid

Nur Endah Saputri^{1*}, Dzul Fadly¹, Suko Priyono¹, Chusnul Hidayat², Umar Santoso²

¹Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Pertanian, Universitas Tanjungpura, Pontianak, Indonesia

²Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

(Email: nur.endah@faperta.untan.ac.id)

ABSTRAK

Minyak kelapa sawit mengandung karotenoid 30 kali lebih besar dibandingkan sumber nabati lain dan sebagian besar hilang akibat proses pemurnian. Salah satu metode untuk pemisahan karotenoid adalah adsorpsi. β -siklodekstrin (β -CD) merupakan senyawa alternatif untuk terperangkap karotenoid. Namun struktur tiga dimensi matriks β -CD akan rusak ketika mengembang melebihi kapasitas. *Epoxidized Natural Rubber* (ENR) dapat menjadi sumber gugus epoksi yang bersifat polar. Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan ENR dengan kandungan gugus epoksi yang tinggi, memperoleh waktu reaksi terbaik untuk menghasilkan sintesis adsorben ENR- β CD dengan kapasitas adsorpsi yang besar dan kemampuan desorpsi yang tinggi, serta menentukan model isothermal adsorpsi yang dapat menggambarkan pemisahan karotenoid menggunakan adsorben ENR- β CD. Hasil penelitian menunjukkan % KKK lateks alam $27,23 \pm 0,001\%$. Total karotenoid minyak sawit dan minyak kelapa sawit kaya akan beta karoten masing-masing $385 \pm 16,09$ mg/L dan $634 \pm 1,40$ mg/L. Karakteristik ENR hasil spektra FTIR menunjukkan puncak serapan pada panjang gelombang $1298,3$ cm^{-1} dan $830,83$ cm^{-1} (regangan cincin epoksida), dan % mol gugus epoksi sebesar $13,33 \pm 0,00\%$. Karakteristik adsorben ENR- β CD menunjukkan hasil spektra FTIR pada panjang gelombang 3000 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} yang semakin menghilang dengan semakin lamanya waktu reaksi. Aplikasi adsorben ENR- β CD untuk pemisahan karotenoid minyak kelapa sawit menunjukkan peningkatan karotenoid teradsorpsi dengan peningkatan lama waktu reaksi. Namun pada waktu 18 jam dan 24 jam desorpsi mengalami penurunan. Model isothermal yang cocok digunakan dalam penelitian ini adalah isothermal adsorpsi Langmuir dengan nilai kapasitas (Q_0) 1.017 mg/g, energi adsorpsi (b) 0.002 L/mg, dan nilai R^2 0.506

Kata kunci : Lateks Epoksida, β -Siklodekstrin, Adsorben, Karotenoid, Minyak Sawit

ABSTRACT

Palm oil contains 30 times more carotenoids than other vegetable sources and most of it is lost due to the refining process. One method for the separation of carotenoids is adsorption. β -cyclodextrin (β -CD) is an alternative compound for trapping carotenoids. However, the three-dimensional structure of the β -CD matrix will be damaged when it expands beyond its capacity. Epoxidized Natural Rubber (ENR) can be a source of polar epoxy groups. The aims of this study were to produce ENR with a high content of epoxy groups, to obtain the best reaction time to produce the synthesis of ENR- β CD adsorbent with a large adsorption capacity and high desorption ability, and to determine an adsorption isothermal model that can describe the separation of carotenoids using an ENR adsorbent. β -CDs. The results showed that the % of natural latex KKK was $27.23 \pm 0.001\%$. The total carotenoids of palm oil and palm oil rich in beta carotene were 385 ± 16.09 mg/L and 634 ± 1.40 mg/L, respectively. The ENR characteristics of the FTIR spectra showed absorption peaks at wavelengths of 1298.3 cm^{-1} and 830.83 cm^{-1} (epoxide ring strain), and the % mole of epoxy group was $13.33 \pm 0.00\%$. The characteristics of the ENR- β CD adsorbent showed the results of FTIR spectra at a wavelength of 3000 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} which disappeared with increasing reaction time. The application of ENR- β CD adsorbent for the separation of palm oil carotenoids showed an increase in the adsorbed carotenoids with an increase in the length of the reaction time. However, at 18 hours and 24 hours, the desorption decreased. The isothermal model that is suitable for use in this study is the Langmuir adsorption isothermal with a capacity value (Q_0) of 1.017 mg/g, an adsorption energy (b) of 0.002 L/mg, and an R^2 value of 0.506 .

Keywords: Epoxidized natural rubber, β -Cyclodextrin, Adsorption, Carotenoid, Palm Oil

<https://doi.org/10.33860/jik.v16i1.1154>



PENDAHULUAN

Karotenoid merupakan salah satu zat aktif yang sangat penting dalam meningkatkan kualitas kesehatan manusia. Zat ini diketahui terhimpun dalam jumlah besar dari tumbuhan. Diperlukan mekanisme khusus dalam mengisolasi zat gizi ini yang sesuai dengan karakteristik tumbuhan tersebut. Minyak kelapa sawit mengandung karotenoid 30 kali lebih besar dibandingkan sumber nabati lain. Namun pada proses pemurniannya, menyebabkan hilangnya kandungan karotenoid akibat proses pengolahan. Terutama pada proses *bleaching* atau pemucatan. Banyak usaha dilakukan untuk memisahkan karotenoid, salah satunya menggunakan metode adsorpsi. Metode adsorpsi ini merupakan metode yang sangat umum dilakukan untuk mengisolasi komponen tertentu seperti karotenoid karena mudah dan aman dalam penggunaannya, mempunyai efisiensi yang tinggi, dan relatif murah⁽¹⁾.

Penelitian ini, mengembangkan adsorben berbasis siklodekstrin sebagai matriks untuk mengisolasi komponen tamu seperti karotenoid dalam minyak kelapa sawit. Siklodekstrin merupakan senyawa yang mempunyai gugus hidrofilik pada bagian rongga dalam dan gugus hidrofobik pada permukaan luar. Struktur ini memungkinkan siklodekstrin berinteraksi dengan berbagai molekul non polar membentuk kompleks non kovalen⁽²⁾. β -CD memberikan kelarutan dalam air yang relatif lebih baik, sehingga kelarutan molekul tamu didalam air akan meningkat dan memungkinkan digunakan sebagai material adsorben yang baik.

Namun, β -CD mempunyai kapasitas adsorpsi terbatas. Struktur tiga dimensi matriks β -CD akan rusak ketika membengkak melebihi kapasitas⁽³⁾. Kemampuan adsorpsi suatu adsorben tidak hanya ditentukan oleh porositas (luas permukaan maupun distribusi ukuran pori), tetapi juga ditentukan oleh gugus-gugus fungsi yang ada pada permukaan. Gugus fungsi inilah yang akan menentukan sifat kimia permukaan molekul, yakni bersifat asam atau basa.

Gugus epoksi dapat diaplikasikan secara luas karena dapat memodifikasi permukaan pada berbagai sistem. Interaksi gugus epoksi dengan gugus hidroksil pada suatu material polar menurunkan tegangan permukaan, meningkatkan kompatibilitas, dan memperbaiki sifat dari material tersebut. Selain itu bersifat

sangat reaktif dan mudah berikatan dengan gugus hidroksil (-OH) yang terdapat pada β -CD secara *cross-linking*. Gugus epoksi banyak ditemukan pada karet alam epoksida (ENR). ENR adalah karet alam yang mengalami reaksi epoksidasi, yaitu reaksi oksidasi ikatan rangkap oleh oksigen aktif, umumnya menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2) sebagai oksidator dan asam formiat sebagai asam kuat untuk membuka cincin oksiran pada gugus epoksi. Karena karet alam sendiri mengandung sekitar 15.000 – 20.000 ikatan rangkap (tidak jenuh). sehingga berpotensi sebagai sumber gugus epoksi yang dapat digunakan sebagai bahan untuk memodifikasi struktur β -CD⁽⁴⁾.

Peneliti ini menggunakan ENR sebagai material untuk memperbaiki sifat β -CD sebagai adsorben dengan menentukan waktu reaksi terbaik dalam penggabungan gugus epoksi pada ENR dan gugus hidroksil pada β -CD, agar didapatkan adsorben dengan kapasitas adsorpsi yang besar dan kemampuan desorpsi yang tinggi pada pemisahan karotenoid minyak sawit.

Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan ENR dengan kandungan gugus epoksi yang tinggi, memperoleh waktu reaksi terbaik untuk menghasilkan sintesis adsorben ENR- β CD dengan kapasitas adsorpsi yang besar dan kemampuan desorpsi yang tinggi, serta menentukan model isothermal adsorpsi yang dapat menggambarkan pemisahan karotenoid menggunakan adsorben ENR- β CD.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan baku yang digunakan adalah Lateks alam dengan konsentrasi amoniak 40% (HA-40%) diperoleh dari PT Perkebunan Nusantara (PTPN) VII dan β -siklodekstrin (Merck). Bahan kimia yang digunakan surfaktan Triton X-100 (Sigma-Aldrich), asam formiat 85% (Sigma-Aldrich), hidrogen peroksida 30% (Sigma-Aldrich), Metanol (Sigma-Aldrich), $Na_2S_2O_3$ 1.5 M (Sigma-Aldrich), dan HCl 0.1 M (Sigma-Aldrich), NaOH 33% (Sigma-Aldrich).

Bahan baku aplikasi adsorpsi-desorpsi adalah minyak kelapa sawit. Bahan kimia yang digunakan n-hexana (Sigma-Aldrich), β -karoten standar (Sigma-Aldrich).

Cara Penelitian

Epoksidasi Lateks Alam

Ditimbang 100 gram lateks alam tinggi amoniak (HA-40%), distabilkan dengan ± 3 gram surfaktan non-ionik Triton X-100 diikuti *stirrer* selama 1 jam. Ditambahkan secara perlahan 9,7 ml asam formiat 85% (w/w) (HCOOH) dan 72,8 ml hidrogen peroksida 30% (w/w) (H₂O₂) berdasarkan kadar karet kering (KKK). Dihomogenisasi menggunakan *stirrer* selama 15-20 menit pada suhu 50°C. Dipersiapkan *waterbath shaker* pada suhu 50°C selama 22 jam, selanjutnya sampel direaksikan dengan pengaturan tersebut. Setelah selesai reaksi, suhu diturunkan hingga suhu ruang dan dicuci dengan aquadest sebanyak tiga kali. Dilanjutkan pencucian dengan methanol. Hasil reaksi ini berupa karet alam epoksidasi. Sampel ENR dilakukan pengujian pembentukan gugus epoksi menggunakan FTIR dan kandungan gugus epoksi dengan metode titrasi.

Sintesis ENR- β CD

Ditimbang β -CD ± 5 gram dan dilarutkan dalam 10 mL larutan NaOH 33% (w/w) diikuti *stirrer* selama 24 jam pada suhu ruang. Ditambahkan ± 5 gram ENR secara perlahan dengan pengadukan kuat. Selanjutnya ditempatkan pada *waterbath shaker* pada suhu 30°C untuk reaksi depolimerisasi dengan variasi waktu reaksi selama 4 jam, 6 jam, 8 jam, 10 jam, 12 jam, 18 jam, dan 24 jam. Setelah selesai reaksi, dicuci dengan aquadest sebanyak 3 kali dan difiltrasi. Adsorben yang tertahan pada kertas saring selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu 50°C selama 24 jam. Hasil dari reaksi ini adalah adsorben ENR- β CD dalam bentuk serbuk. Selanjutnya sampel ENR- β CD dilakukan pengujian dengan FTIR. Mekanisme reaksi sintesis ENR- β -CD dapat dilihat pada Gambar 1.

Adsorpsi Karotenoid Minyak Kelapa Sawit

Ditimbang adsorben ENR- β CD dan minyak sawit kaya β -karoten dengan rasio perbandingan (5 : 1), dimasukkan ke dalam tabung reaksi volume 15 ml. Dilakukan pencampuran menggunakan vortex selama 15 menit, dan didiamkan beberapa menit sampai

terjadi kesetimbangan. Campuran disentrifugasi pada 4500 rpm selama 15 menit, kemudian dipisahkan antara fase cair dan fase padat. Prosedur yang sama dilakukan kembali pada rasio perbandingan (20 : 1). Selanjutnya sampel minyak setelah proses adsorpsi dilakukan pengujian kandungan karotenoid dengan metode spektrofotometri.

Desorpsi Karotenoid Minyak Kelapa Sawit

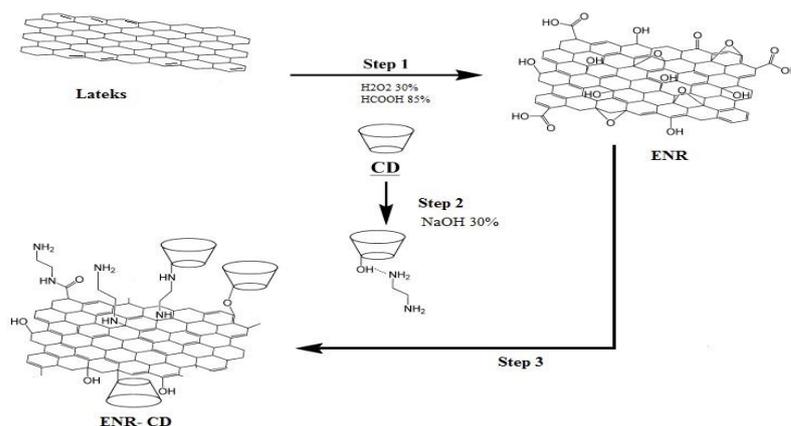
Adsorben ENR- β CD hasil adsorpsi di tambahkan sejumlah n-hexana. Dilakukan pencampuran menggunakan vortex selama 15 menit. Campuran disentrifugasi pada 4500 rpm selama 15 menit, kemudian dipisahkan antara fase cair dan fase padat untuk memisahkan adsorben dan karotenoid yang larut dalam n-hexana. Hal ini dilakukan berulang sampai karotenoid yang teradsorpsi dalam matriks adsorben dapat terdesorpsi dengan maksimal ditandai dengan warna adsorben yang kembali ke warna semula (putih). Karotenoid yang terlarut dalam n-hexana (fase cair) dipisahkan dan dicampur dengan minyak sawit komersil sebagai blanko, yang sebelumnya sudah diketahui berat dan kadar karotenoid. Fase cair yang sudah tercampur dengan minyak selanjutnya ditempatkan pada oven untuk menguapkan pelarut pada suhu 50°C dan ditimbang hingga berat konstan. Adsorben sebagai fase padat juga dikeringkan di oven pada suhu 50°C, selama 12 jam.

Metode Analisis

Pengukuran Kadar Karet Kering (KKK)

Mengacu pada metode ASTM D 1076-97. Sejumlah lateks dimasukkan ke dalam botol timbang dan ditimbang dengan ketelitian 1 mg (W₁). Lateks sebanyak $2,5 \pm 0,3$ g di tuangkan ke dalam cawan petridish yang telah diketahui beratnya (W₂). Botol timbang berisi sisa lateks ditimbang kembali (W₃) dan perbedaan penimbangan adalah bobot sampel. Ditambahkan 1 ml aquadest ke dalam cawan petridish, selanjutnya dipanaskan hingga membentuk film. Cawan petridish berisi film kering di masukan dalam oven dan di timbang hingga beratnya konstan (W₄). Dan penetapan dilakukan 2-3 kali dengan perbedaan tidak lebih dari 15%.

$$\% \text{ KKK} = \frac{(W_4 - W_2)}{(W_3 - W_1)} \times 100\%$$



Gambar 1. Mekanisme penggabungan gugus epoksi ENR dengan gugus hidroksil β-CD

Pengukuran Gugus Epoksi

Ditimbang sampel sebanyak 0,5 gram dalam Erlenmeyer. Ditambahkan Na₂SO₄ 1.5 M sebanyak 1,5 ml. Selanjutnya dititrasi menggunakan HCl 0.1 M sampai pH 7.0 menggunakan pH-State (pH meter 51, autoburett ABU 12, radiometer, titrator).

$$\% \text{ gugus epoksi} = M_2 \times V_2 = M_2 \times V_2$$

Dimana M₂ (mol HCl), V₂ (volume titrasi), M₂ (mol gugus epoksi), V₂ (volume Na₂SO₄)

Fourier Transforms Infrared (FTIR)

Matrik adsorben yang telah diaktivasi diukur gugus epoksi yang terikat secara kualitatif menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dengan melihat serapan karakteristik gugus epoksi pada bilangan gelombang 800 – 890 cm⁻¹.

Kadar Karotenoid

Sampel minyak dicairkan pada suhu 60-70°C hingga homogen. Sampel minyak cair diambil 0,1 gram dan diencerkan hingga volume 25 ml dengan n-heksana. Larutan dimasukkan ke dalam kuvet dan diukur dengan menggunakan spektrofotometer (Model UV-Vis) pada adsorbansi 446 nm (PORIM, 1995). Konsentrasi karotenoid dinyatakan dalam rumus:

$$\text{Konsentrasi } \beta\text{-karoten} = V \times \frac{383}{100W} \times (As - Ab)$$

Dimana As (absorbansi sample λ 446 nm), Ab (absorbansi blanko), 383 (koefisien kehilangan untuk karotenoid), V (volume analisis), W (berat sampel).

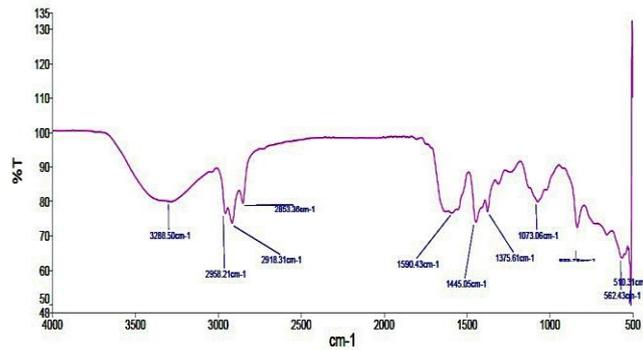
HASIL

Lateks Alam

Hasil pengujian didapatkan % KKK lateks yaitu 27,23±0.001%. Pengujian juga dilakukan menggunakan spektra Inframerah (IR) untuk menggambarkan struktur molekul lateks alam. Pada pengukuran tersebut secara umum dilakukan dalam bentuk *film*. Hasil spektra inframerah (IR) menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang antara 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ (Gambar 2). Karakteristik Spektra Inframerah (IR) lateks alam menunjukkan daerah serapan dengan bilangan gelombang 3288,50 cm⁻¹ (N-H) amina, 2958,21 cm⁻¹ (C-H) alkana, 2918,31 cm⁻¹. Karakteristik Spektra Inframerah (IR) lateks alam menunjukkan daerah serapan dengan bilangan gelombang 3288,50 cm⁻¹ (N-H) amina, 2958,21 cm⁻¹ (C-H) alkana, 2918,31 cm⁻¹ (C-H), 2853,36 cm⁻¹ (C-H *stretching*), 1590,43 cm⁻¹ (N=O nitro), 1445,05 cm⁻¹ (C=C) cincin Aromatik, 1375,61 cm⁻¹ (C-N) Amida, 1073,06 cm⁻¹ (C-O) cincin tetrahidrofur, 562,43 cm⁻¹ (Fe-O), dan 510,31 cm⁻¹.

Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit digunakan adalah minyak goreng komersial dan minyak goreng komersial yang telah ditambahkan β-karoten standar untuk mengatur konsentrasi karotenoid yang diinginkan, selanjutnya digunakan sebagai model aplikasi isothermal adsorpsi. Karakteristik minyak kelapa sawit yang digunakan untuk minyak sawit komersil didapatkan kandungan karotenoid sebesar 385,13 ± 1,40 mg/L dan minyak kelapa sawit kaya β-karoten didapatkan kandungan karotenoid sebesar 634,23 ± 16,09 mg/L.

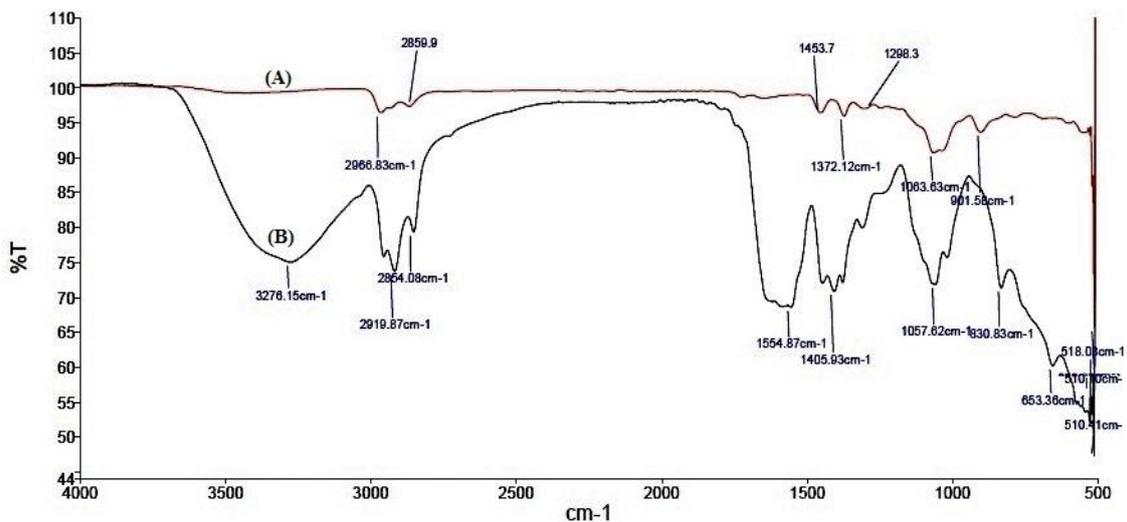


Gambar 2. Hasil spektra inframerah (IR) lateks alam, pengeringan pada suhu 50°C, selama ± 24 jam (berat konstan)

Karakteristik Latek Epoksida

Reaksi epoksidasi yang dilakukan akan merubah struktur molekul dari lateks alam yang dihasilkan melalui reaksi reduksi oksidasi oleh asam performat (Hidrogen Peroksida dan Asam Formiat). Spektra inframerah (IR) ENR dibandingkan dengan lateks alam dapat dilihat pada Gambar 3. Hasil spektra inframerah (IR) ENR (A) menunjukkan

kemunculan puncak serapan *cis*-1.4 polisisoprene ENR pada bilangan gelombang antara lain 2966,83 cm^{-1} (C-H), 2859,9 cm^{-1} (C-H *stretching*), 1453,7 cm^{-1} (-CH₂ deformasi), 1372,12 cm^{-1} (Metil C-H deformasi), 1298,3 cm^{-1} (C-O-C), 1063,63 cm^{-1} (C-X *stretching*), 961,56 cm^{-1} , dan 830,83 cm^{-1} (=C-H).

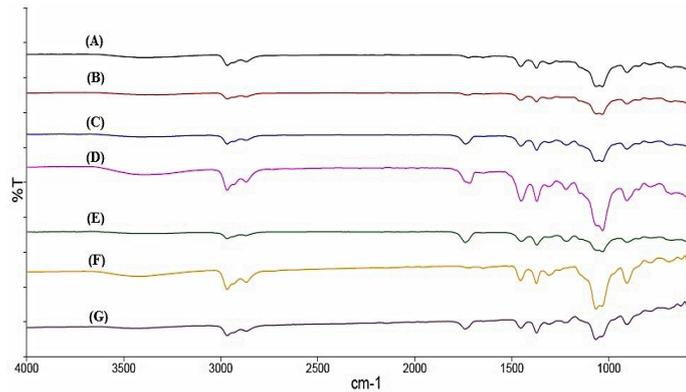


Gambar 3. Sepktra Inframerah (IR) ENR (A) dan lateks alam (B), pada suhu 50°C, selama 22 jam, pH 10

Pengaruh Waktu Reaksi pada Sintesis ENR-β CD

Berdasarkan Gambar 4 spektra inframerah (IR) menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang antara 3000 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} dianggap sebagai peregangan gugus -OH dari β-CD. Semakin lama waktu reaksi sintesis ENR-β CD menunjukkan puncak

serapan yang semakin menghilang. Karakteristik puncak serapan yang tajam dengan semakin lama waktu reaksi juga muncul pada bilangan gelombang 1740 cm^{-1} , merupakan atribut peregangan dari C=O yang menunjukkan *stretching* dari gugus karbonil dengan lima anggota.

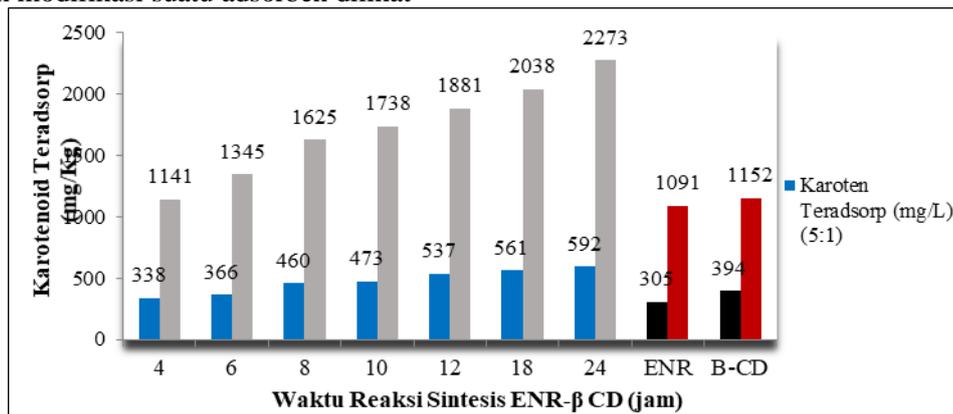


Gambar 4. Spektra Inframerah (IR) sintesis ENR- β CD waktu 4 jam (A), ENR- β CD 6 jam (B), ENR- β CD 8 jam (C), ENR- β CD 10 jam (D), ENR- β CD 12 jam (E), ENR- β CD 18 jam (F), ENR- β CD 24 jam (G), reaksi pada suhu 30°C

Pengaruh Waktu Reaksi Sintesis ENR- β CD Terhadap Adsorpsi Karotenoid Minyak Kelapa Sawit

Adsorpsi adalah proses fisikokimia yang melibatkan transfer masa pada suatu larutan dari fase larutan ke permukaan adsorben hingga terjadi kesetimbangan reaksi. Keberhasilan modifikasi suatu adsorben dilihat

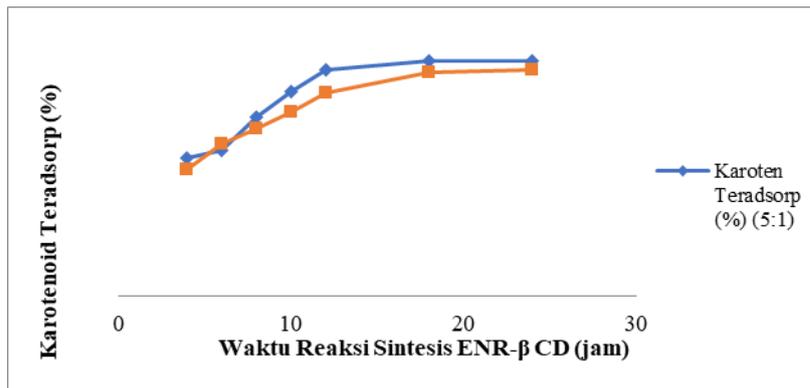
dari kemampuan adsorpsi terhadap suatu zat. Dalam penelitian ini diaplikasikan adsorben ENR- β CD dengan 7 (tujuh) waktu reaksi sintesis yang berbeda untuk pemisahan karotenoid minyak kelapa sawit yang disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh waktu reaksi sintesis adsorben ENR- β CD terhadap adsorpsi karotenoid minyak kelapa sawit, suhu ruang, selama 24 jam

Namun jika dilihat berdasarkan data % karotenoid teradsorp tidak ada perbedaan yang signifikan antara kedua faktor perbedaan rasio yang dapat dilihat pada Gambar 6. Dapat dilihat sesuai dengan grafik % pada gambar 5. bahwa semakin lama waktu reaksi menunjukkan % karotenoid teradsorp yang semakin meningkat, namun perbedaan rasio adsorben/minyak tidak memberikan

perbedaan yang signifikan. % Karotenoid teradsorp menunjukkan kemampuan adsorben dalam memperangkap molekul tamu serta terkait dengan kapasitas adsorpsi yang dimiliki oleh matriks adsorben. Berdasarkan data tersebut menunjukkan kapasitas adsorpsi yang masih rendah karena % karotenoid adsorpsi tertinggi sebesar 19%.

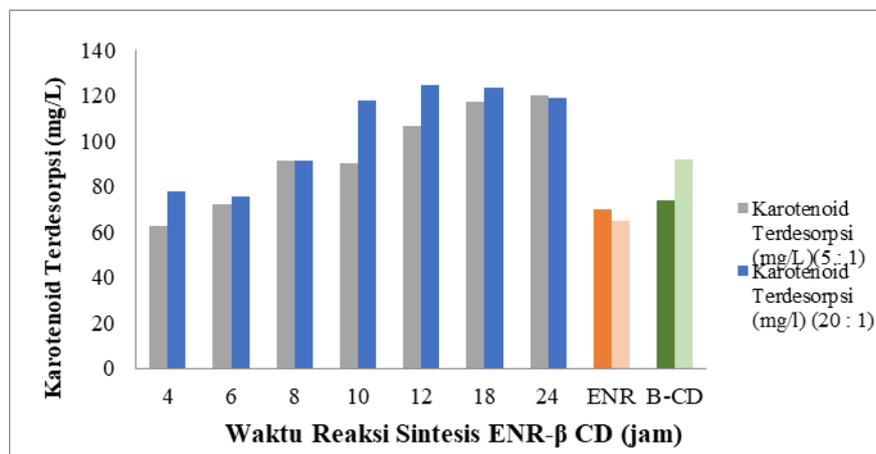


Gambar 6. Pengaruh waktu reaksi sintesis adsorben ENR-β CD terhadap % karotenoid teradsorp, suhu ruang, waktu 30 menit

Pengaruh Waktu Reaksi Sintesis ENR-β CD Terhadap Desorpsi Karotenoid Minyak Kelapa Sawit

Kemampuan desorpsi atau melepaskan suatu zat adalah faktor yang krusial pada aplikasi suatu adsorben. Gambar 7

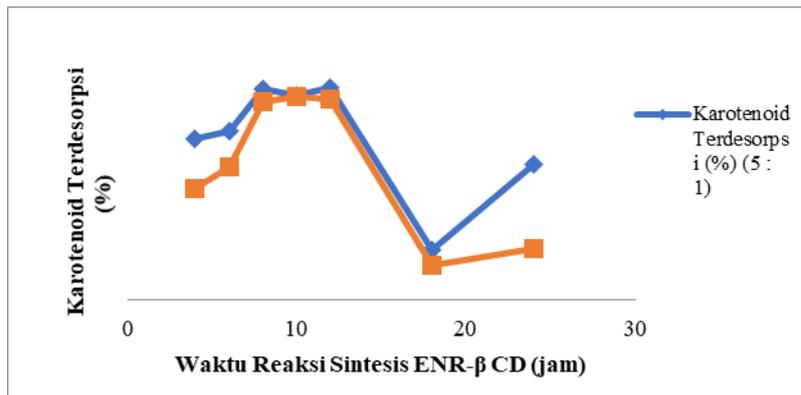
menunjukkan bahwa kemampuan desorpsi semakin meningkat dengan semakin lama waktu sintesis ENR-β CD. Namun pada sintesis dengan waktu sintesis adsorben 18 jam dan 24 jam, terlihat terjadi penurunan kemampuan desorpsi.



Gambar 7. Pengaruh waktu reaksi sintesis adsorben ENR-β CD terhadap desorpsi karotenoid, suhu ruang, menggunakan n-hexana

Jika dilihat berdasarkan data % karotenoid terdesorp tidak ada perbedaan yang signifikan antara kedua faktor perbedaan rasio yang dijaikan pada Gambar 8. Namun dapat dilihat % karotenoid terdesorp tertinggi hingga mencapai lebih dari 100%. Hal ini diduga

karena bahan baku lateks alam yang digunakan sudah memiliki kandungan karotenoid sebesar 5% sehingga terikut ketika proses desorpsi dan memberikan persentase yang lebih dari 100%⁽⁵⁾.

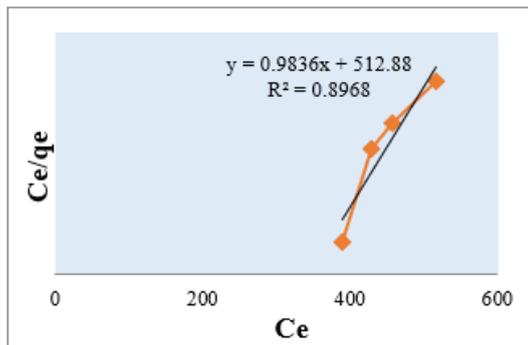


Gambar 8. Pengaruh waktu reaksi sintesis adsorben ENR-β CD terhadap % desorpsi karotenoid, suhu ruang, menggunakan n-hexana

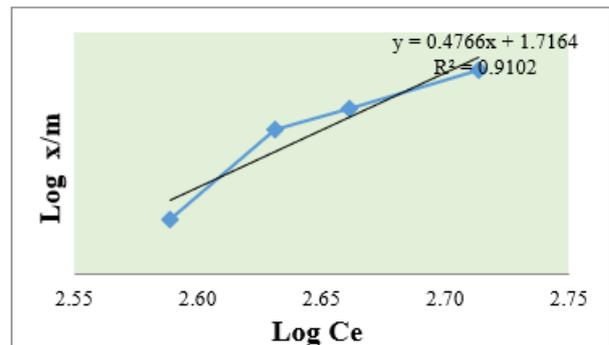
Isotermal Adsorpsi

Berdasarkan Gambar 9 kurva isotermal adsorpsi Langmuir maka diperoleh slope sebesar 0,983 dan intersep 512,8. Dari nilai slope dan intersep tersebut dapat dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi (Q_0) dan energi adsorpsi (b). Berdasarkan perhitungan yang dilakukan didapatkan nilai Q_0 sebesar 1,017 mg/g dan nilai b sebesar 0,002 L/mg. Isotermal adsorpsi Freundlich dapat ditentukan oleh hubungan log

konsentrasi awal (C_e) dan log efektivitas adsorpsi ($q_e; x/m$). Berdasarkan Gambar 9, kurva isotermal adsorpsi Freundlich diperoleh slope sebesar 0,476 dan intersep 0,910. Dari nilai slope dan intersep tersebut dapat dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi (k) dan energi adsorpsi (η). Berdasarkan perhitungan yang dilakukan didapatkan nilai k sebesar 0,235 mg/g dan nilai η sebesar 2,101 L/mg.



(A)



(B)

Gambar 9. Kurva Isotermal Adsorpsi Langmuir C_e vs C_e/q_e (A) dan Kurva Isotermal Adsorpsi Freundlich $\text{Log } C_e$ vs $\text{Log } q_e; x/m$ (B)

PEMBAHASAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah lateks alam tinggi amoniak (HA-40%) sebagai bahan baku reaksi epoksidasi, serta minyak kelapa sawit kaya akan beta karoten dan minyak kelapa sawit komersil sebagai aplikasi pemisahan karotenoid. Hasil pengujian didapatkan % KKK lateks yaitu $27,23 \pm 0.001\%$. Menurut Yip (1990), lateks *Hevea brasiliensis* secara umum mempunyai KKK antara 34-38 %⁽⁶⁾. Lateks alam cukup baik sebagai bahan baku untuk proses selanjutnya. Semakin tinggi % KKK yaitu lebih dari 62% akan menunjukkan bentuk

fisik yang lebih elastis atau mempunyai kekuatan tarik yang semakin besar, begitu sebaliknya jika % KKK kurang dari 61.3% maka kekuatan tariknya semakin kecil⁽⁷⁾. Namun dalam penelitian ini, % KKK merupakan gambaran jumlah mol isoprene dari karet alam untuk menentukan jumlah pereaksi yang dibutuhkan pada reaksi epoksidasi. Pengujian juga dilakukan menggunakan spektra Inframerah (IR) untuk menggambarkan struktur molekul lateks alam. Pada pengukuran tersebut secara umum dilakukan dalam bentuk *film*. Hasil spektra inframerah (IR) lateks alam dapat dilihat pada Gambar 2. Hasil spektra inframerah (IR) menunjukkan puncak serapan

pada bilangan gelombang antara 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} yang berkaitan dengan transisi energi vibrasi dari molekul yang menggambarkan gugus-gugus fungsi dalam molekul tersebut ⁽⁸⁾. Minyak kelapa sawit digunakan adalah minyak goreng komersial dan minyak goreng komersial yang telah ditambahkan β -karoten standar untuk mengatur konsentrasi karotenoid yang diinginkan, selanjutnya digunakan sebagai model aplikasi isothermal adsorpsi.

Karakteristik minyak kelapa sawit yang digunakan untuk minyak sawit komersial didapatkan kandungan karotenoid sebesar $385,13 \pm 1,40\text{ mg/L}$ dan minyak kelapa sawit kaya β -karoten didapatkan kandungan karotenoid sebesar $634,23 \pm 16,09\text{ mg/L}$. Pada minyak goreng komersial didapatkan kandungan karotenoid yang cukup rendah karena karotenoid hilang atau mengalami kerusakan akibat pemanasan selama proses pemurnian. Ikatan rangkap dibagian tengah dari rantai karbon karotenoid rentan terhadap oksidator atau proses oksidasi yang dipicu oleh pemanasan. Adanya panas dapat mendekomposisi karotenoid dan mengakibatkan perubahan stereoisomer ⁽⁹⁾. Struktur molekul karotenoid mempunyai ikatan ganda yang sangat mudah mengalami oksidasi secara acak sehingga akan mengalami penurunan jumlah selama proses penyimpanan mengikuti reaksi ordo pertama. Adanya panas akan meningkatkan laju dekomposisi karotenoid secara signifikan ⁽¹⁰⁾.

Reaksi epoksidasi yang dilakukan akan merubah struktur molekul dari lateks alam yang dihasilkan melalui reaksi reduksi oksidasi oleh asam performat (Hidrogen Peroksida dan Asam Formiat). Spektra inframerah (IR) ENR dibandingkan dengan lateks alam dapat dilihat pada Gambar 3. Keberhasilan dari reaksi epoksidasi lateks alam dilihat dari perbandingan hasil spektra inframerah (IR) lateks alam dengan intensitas puncak serapan tinggi pada bilangan gelombang $3276,15\text{ cm}^{-1}$ dan 1590 cm^{-1} yang mengalami penurunan. Serapan puncak tersebut berada pada daerah pada bilangan gelombang yang banyak mengandung ikatan rangkap. $3276,15\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi *stretching* dari C-H alkena yang mempunyai paling sedikit satu hidrogen menempel pada ikatan rangkap dua. 1590 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* C=N dan C=C untuk daerah serapan cincin aromatik. Selain itu pembentukan gugus epoksi dilihat pada puncak serapan $1298,3\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C)

merupakan regangan simetris dan $830,83\text{ cm}^{-1}$ regangan asimetris dari gugus epoksi. Hal ini masing-masing mengindikasikan pembentukan cincin epoksida pada ikatan rangkap karet serta keberhasilan reaksi epoksidasi lateks alam terlihat dari semakin menurunnya pada puncak tersebut. Untuk menilai efisiensi reaksi epoksidasi dari ENR juga didapatkan jumlah % mol gugus epoksi sebesar $13,33 \pm 0,00\%$ mol dan kadar air sebesar $75,29 \pm 0,00\%$ (w/v). Hasil tersebut lebih rendah jika dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Saramolee. *et al* (2014) yang mendapatkan hasil % mol gugus epoksi sebesar 30% mol gugus epoksi pada ENR ⁽¹¹⁾. Hal ini diduga kandungan protein yang melapisi permukaan dari lateks alam menjadi penghambat senyawa pereaksi pada saat reaksi epoksidasi berlangsung. Menurut Salomez (2014), adanya protein dalam lateks alam dapat memicu peningkatan kandungan gel, yang akan menghambat kemampuan memodifikasi karet alam ⁽¹²⁾. Lapisan yang dibentuk oleh protein dan fosfolipid akan menghalangi penetrasi monomer vinilik (yang telah terinisiasi) pada partikel karet dan juga menghalangi terjadinya inisiasi hidrokarbon karet oleh inisiator radikal bebas ⁽¹³⁾. Dapat dilihat bahwa kadar air dari ENR sebesar $75,29 \pm 0,008\%$ (w/v). Protein bersama-sama fosfolipid mengelilingi partikel karet dan bersifat menarik air (hidrofilik) membentuk selubung pelindung yang berfungsi menjaga stabilitas lateks. Pengukuran kadar air digunakan untuk menentukan jumlah gram penambahan ENR untuk proses sintesis ENR dan β -CD.

Waktu Reaksi berpengaruh pada Sintesis ENR- β CD. Mula-mula β -CD dipersiapkan dengan melarutkan dalam NaOH 33%, karena berdasarkan penelitian terdahulu substitusi nukleofilik gugus epoksi seperti pada epiklorohidrin, etilen glikol, dan bis-epoksi selalu terjadi dalam kondisi alkali yang dibutuhkan untuk de-protonasi gugus -OH pada β -CD ⁽¹⁴⁾. Selanjutnya gugus epoksi pada ENR digunakan sebagai agen *cross-linker* untuk membentuk polimer baru yang mempunyai daya serap yang baik terhadap zat warna sebagai adsorben. Gugus epoksi pada ENR mempunyai struktur biofungsional yang dapat terhubung dengan gugus -OH pada β -CD melalui proses polikondensasi. Polikondensasi merupakan proses penggabungan monomer-monomer untuk membentuk suatu polimer.

Lama waktu reaksi memberikan kontak penggabungan antara gugus -OH dan gugus epoksi. Pengaruh variasi waktu reaksi terhadap sintesis ENR- β CD diamati pada tujuh perbedaan hasil spektra inframerah (IR) yang disajikan pada Gambar 4. Berdasarkan Gambar 4 spektra inframerah (IR) menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang antara 3000 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} dianggap sebagai peregangan gugus -OH dari β -CD. Semakin lama waktu reaksi sintesis ENR- β CD menunjukkan puncak serapan yang semakin menghilang.

Karakteristik puncak serapan yang tajam dengan semakin lama waktu reaksi juga muncul pada bilangan gelombang 1740 cm^{-1} , merupakan atribut peregangan dari C=O yang menunjukkan *stretching* dari gugus karbonil dengan lima anggota. Hal tersebut mengindikasikan dengan semakin lama waktu reaksi polimerisasi maka meningkatkan kepolaran dari sifat adsorben. Gugus karbonil dihasilkan selama berlangsungnya reaksi. Gugus hidroksil yang bereaksi secara *cross-linking* dengan adanya gugus epoksi akan berpengaruh pada tingkat kepolaran pada reaksi akhir yang dihasilkan. Selanjutnya kemunculan peak 1100 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} akibat peregangan C-O dan C-O-C. Pada reaksi polimerisasi, rantai polimer yang terbentuk dari reaksi dinyatakan dalam derajat polimerisasi yang sangat dipengaruhi oleh suhu dan lama waktu reaksi. Saat reaksi polimerisasi berlangsung, terjadi kerusakan polimer yang terbentuk dengan adanya oksigen yang berasal dari udara. Kerusakan rantai akan semakin besar pada lama waktu reaksi tertentu sehingga terjadi penggabungan monomer-monomer. Hasil reaksi polimerisasi juga dipengaruhi oleh jumlah gugus penghubung pada rantai karbon.

Waktu reaksi sintesis ENR- β CD berpengaruh terhadap adsorpsi karotenoid minyak kelapa sawit. Adsorpsi adalah proses fisikokimia yang melibatkan transfer masa pada suatu larutan dari fase larutan ke permukaan adsorben hingga terjadi kesetimbangan reaksi. Keberhasilan modifikasi suatu adsorben dilihat dari kemampuan adsorpsi terhadap suatu zat. Dalam penelitian ini diaplikasikan adsorben ENR- β CD dengan 7 (tujuh) waktu reaksi sintesis yang berbeda untuk pemisahan karotenoid minyak kelapa sawit yang disajikan pada Gambar 5. Berdasarkan Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa aplikasi adsorben ENR- β CD untuk adsorpsi

karotenoid minyak kelapa sawit, menunjukkan semakin lama waktu reaksi sintesis adsorben akan meningkatkan kemampuan adsorpsi secara signifikan ($p > 0,05$).

Aplikasi adsorpsi karotenoid minyak kelapa sawit juga dilakukan dengan dua rasio adsorben dan minyak yang berbeda. Pada rasio minyak yang lebih tinggi (20 : 1) menunjukkan konsentrasi mg/L karotenoid teradsorpsi lebih besar dibandingkan dengan rasio (5 : 1). Jumlah adsorbat yang terserap pada adsorben meningkat secara linier dengan bertambahnya konsentrasi. Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini bersesuaian dengan penelitian yang dilakukannya, bahwa semakin bertambahnya konsentrasi maka semakin banyak molekul adsorbat dan adsorben yang saling berinteraksi dalam proses adsorpsi. Hal tersebut menyebabkan adsorpsi cenderung semakin meningkat. Hal ini karena semakin lama waktu reaksi akan memberikan kontak reaksi antara gugus-gugus fungsi pada ENR dan β -CD, sehingga meningkatkan reaksi *cross-linking* dari adsorben yang dihasilkan. Hasil dari reaksi ini akan memberikan sisi aktif matriks adsorben dengan gugus fungsional yang melimpah sehingga meningkatkan transfer masa dan afinitas terhadap karotenoid. Menurut Liu. *et al* (2014) memodifikasi adsorben berbasis β -CD dan *Graphine Oxide* (GO) yang mengandung gugus epoksi, menyebutkan bahwa gugus fungsi pada permukaan adsorben akan memperbesar ruang adsorpsi yang menguntungkan untuk adsorpsi fase larutan⁽¹⁵⁾.

Selain itu, melimpahnya gugus fungsi -COO akan memberikan derajat hidrofobisitas yang baik dan kemampuan dispersi pada larutan. Proses terjadinya adsorpsi disebabkan oleh rongga hidrofobik yang dimiliki oleh β -CD yang mampu memperangkap senyawa karotenoid. Menurut Ribeiro (2018), kekuatan adsorben dalam mengadsorpsi karotenoid berkaitan dengan struktur kimia⁽¹⁶⁾. Substitusi gugus hidroksil yang dimiliki oleh karotenoid mempunyai tekanan paling besar dalam hal ini. Namun jika dilihat berdasarkan data % karotenoid teradsorpsi tidak ada perbedaan yang signifikan antara kedua faktor perbedaan rasio yang dapat dilihat pada Gambar 6. Dapat dilihat sesuai dengan grafik % pada gambar 5, bahwa semakin lama waktu reaksi menunjukkan % karotenoid teradsorpsi yang semakin meningkat, namun perbedaan rasio adsorben/minyak tidak

memberikan perberbedaan yang signifikan. % Karotenoid teradsorp menunjukkan kemampuan adsorben dalam memperangkap molekul tamu serta terkait dengan kapasitas adsorpsi yang dimiliki oleh matriks adsorben. Berdasarkan data tersebut menunjukkan kapasitas adsorpsi yang masih rendah karena % karotenoid adsorpsi tertinggi sebesar 19%.

Waktu reaksi sintesis ENR- β CD berpengaruh terhadap desorpsi karotenoid minyak kelapa sawit. Kemampuan desorpsi atau melepaskan suatu zat adalah faktor yang krusial pada aplikasi suatu adsorben. Pengaruh waktu reaksi sintesis adsorben ENR- β CD terhadap kemampuan desorpsi karotenoid minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Gambar 7. Grafik menunjukkan bahwa kemampuan desorpsi semakin meningkat dengan semakin lama waktu sintesis ENR- β CD. Namun pada sintesis dengan waktu sintesis adsorben 18 jam dan 24 jam, terlihat terjadi penurunan kemampuan desorpsi. Sebagai catatan, waktu reaksi 12 jam merupakan waktu reaksi yang cukup optimal untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi dari adsorben, namun untuk waktu reaksi yang lebih (>12 jam) menunjukkan penurunan kemampuan desorpsi. Hal ini diduga, lama waktu reaksi akan memberikan kesempatan lebih besar untuk terjadinya tumbukan antara gugus hidrokسيل pada β -CD dan gugus epoksi pada ENR selama proses sintesis. Namun semakin lamanya waktu reaksi akan meningkatkan reaksi *cross-linking*, sehingga karotenoid sebagai molekul tamu akan terperangkap kuat di alam matriks adsorben sehingga sulit untuk terlepas dari matriks adsorben. Jika dilihat berdasarkan data % karotenoid terdesorp tidak ada perbedaan yang signifikan antara kedua faktor perbedaan rasio yang dijaikan pada Gambar 8. Namun dapat dilihat % karotenoid terdesorp tertinggi hingga mencapai lebih dari 100%. Hal ini diduga karena bahan baku lateks alam yang digunakan sudah memiliki kandungan karotenoid sebesar 5% sehingga terikut ketika proses desorpsi dan memberikan persentase yang lebih dari 100%⁽⁵⁾.

Isotermal adsorpsi dideskripsikan sebagai distribusi antara molekul adsorbat dalam fase larutan dan fase padatan, menghasilkan parameter penting untuk menentukan desain model isotermal adsorpsi yang dapat diaplikasikan pada proses adsorpsi yang dilakukan pada penelitian ini. Dari

aplikasi adsorpsi dan desorpsi didapatkan adsorben ENR- β CD dengan waktu reaksi sintesis terbaik yaitu 12 jam. Dilanjutkan dengan mengukur kapasitas adsorpsi pada berbagai konsentrasi adsorbat. Mekanisme adsorpsi dideskripsikan menggunakan model isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich, pengaplikasiannya sebagai asumsi dari data eksperimental.

Isotermal adsorpsi Langmuir diberlakukan untuk permukaan adsorpsi yang homogen dengan semua bagian adsorbat yang memiliki afinitas sama. Sedangkan isotermal adsorpsi Freundlich mengasumsikan permukaan adsorpsi yang heterogen⁽¹⁷⁾. Berdasarkan Gambar 9 kurva isotermal adsorpsi Langmuir maka diperoleh slope sebesar 0,983 dan intersep 512,8. Dari nilai slope dan intersep tersebut dapat dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi (Q_0) dan energi adsorpsi (b). Berdasarkan perhitungan yang dilakukan didapatkan nilai Q_0 sebesar 1,017 mg/g dan nilai b sebesar 0,002 L/mg.

Isotermal adsorpsi Freundlich dapat ditentukan oleh hubungan log konsentrasi awal (C_e) dan log efektivitas adsorpsi ($q_e/x/m$). Berdasarkan Gambar 9, kurva isotermal adsorpsi Freundlich diperoleh slope sebesar 0,476 dan intersep 0,910. Dari nilai slope dan intersep tersebut dapat dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi (k) dan energi adsorpsi (η). Berdasarkan perhitungan yang dilakukan didapatkan nilai k sebesar 0,235 mg/g dan nilai η sebesar 2,101 L/mg. Isotermal Langmuir mendapatkan nilai kapasitas adsorpsi lebih besar 1,017 L/mg dengan nilai R^2 0,896, sedangkan model isotermal adsorpsi Freundlich memiliki nilai kapasitas adsorpsi lebih rendah yaitu sebesar 2,101 L/mg namun nilai lebih tinggi yaitu R^2 0,910. Namun energi adsorpsi lebih besar ditunjukkan oleh model isotermal Freundlich yaitu 2,101 L/mg, dibandingkan isotermal Langmuir yaitu 0,002 L/mg. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa model isotermal adsorpsi yang baik digunakan adalah isotermal adsorpsi Langmuir. Namun demikian kapasitas adsorpsi adsorben ENR- β CD masih dikategorikan rendah.

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil pembahasan, dapat diambil kesimpulan bahwa keberhasilan reaksi epoksidasi lateks alam ditandai dengan puncak serapan spektra inframerah (IR) pada bilangan

gelombang 1298,3 cm^{-1} dan 830,83 cm^{-1} regangan dari cincin epoksida, namun jumlah % mol yang dihasilkan masih rendah yaitu 13.33% mol. Proses adsorpsi dengan semakin lama waktu sintesis adsorben ENR- β CD meningkatkan konsentrasi karotenoid teradsorpsi mg/L dan selanjutnya cenderung konstan, namun pada proses desorpsi untuk sintesis adsorben 18 jam dan 24 jam menunjukkan penurunan desorpsi. Model isotermal adsorpsi Langmuir menunjukkan nilai kapasitas adsorpsi (Q_0) dan energi adsorpsi (b) masing-masing sebesar 1.017 L/mg dengan nilai R^2 0.896 dan isothermal adsorpsi Freundlich menunjukkan nilai kapasitas adsorpsi (k) dan energi adsorpsi (η) masing-masing sebesar 0.235 L/mg dengan nilai R^2 0.910. Meskipun energi adsorpsi isothermal Freundlich lebih tinggi namun kapasitas adsorpsi yang dihasilkan sangat kecil dibandingkan model isotermal Langmuir, sehingga model isotermal adsorpsi yang baik digunakan adalah isothermal adsorpsi Langmuir.

DAFTAR PUSTAKA

- Sumarna, D. Studi Metode Pengolahan Minyak Sawit Merah (Red Palm Oil) Dari Crude Palm Oil (CPO). in (Universitas mulawarman, 2014).
- Challa, R., Ahuja, A., Ali, J. & Khar, R. K. Cyclodextrins in drug delivery: An updated review. *AAPS PharmSciTech* **6**, E329–E357 (2005).
- Zhang, L., Zhou, J. & Na, N. Structure and properties of β -cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate polymers* **94**, 386–93 (2013).
- Kurniawan, D., Nirwana, N. & Bahruddin, B. Epoksidasi Karet Alam Dengan Menggunakan Surfaktan Amonium Lauril Sulfat Sebagai Wetting Agent. *Jurnal Online Mahasiswa (JOM) Bidang Teknik dan Sains* **2**, 1–5 (2015).
- Suparto, D. *Pengetahuan Tentang Lateks Hevea*. (Balai Penelitian Teknologi Karet Bogor, 2002).
- Yip, E. Clonal characteristic of latex and rubber properties. *Journal of Natural Rubber Research* (1990).
- Dhalimunthe, V. H. Penentuan Kandungan Padatan Total (%TSC) Lateks Pekat dan Pengaruhnya Terhadap Kekuatan Tarik Benang Karet di PT IKN-Medan. (Universitas Sumatera Utara, 2008).
- Litani-Barzilai, I., Sela, I., Bulatov, V., Zilberman, I. & Schechter, I. On-line remote prediction of gasoline properties by combined optical methods. *Analytica Chimica Acta* **339**, 193–199 (1997).
- Surhaini, S., Mursalin, M. & Yulia, A. Kinetika Kerusakan Karoten pada Minuman Emulsi Selama Penyimpanan. *Prosiding Seminar Agroindustri dan Lokakarya Nasional FKPT-TPI Program Studi TIP-UTM, 2-3 September 2015* **1**, 197–201 (2015).
- Aryayustama, M. G., Wartini, N. M. & Suwariani, N. P. Stabilitas Kadar Karotenoid Ekstrak Buah Pandan (*Pandanus tectorius*) Pada Cahaya dan Suhu Penyimpanan. *JURNAL REKAYASA DAN MANAJEMEN AGROINDUSTRI* **6**, 218–224 (2018).
- Saramolee, P., Lopattananon, N. & Sahakaro, K. Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly(methyl methacrylate) and epoxide groups. *European Polymer Journal* **56**, 1–10 (2014).
- Salomez, M. *et al.* Micro-organisms in latex and natural rubber coagula of *Hevea brasiliensis* and their impact on rubber composition, structure and properties. *Journal of Applied Microbiology* **117**, 921–929 (2014).
- Fukushima, Y., Kawahara, S. & Tanaka, Y. Synthesis of graft copolymers from highly deproteinised natural rubber. *Journal of Rubber Research (Malaysia)* (1998).
- Wang, X. *et al.* Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer. *Polymer* **51**, 2435–2445 (2010).
- Liu, J., Liu, G. & Liu, W. Preparation of water-soluble β -cyclodextrin/poly(acrylic acid)/graphene oxide nanocomposites as new adsorbents to remove cationic dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **257**, 299–308 (2014).
- Ribeiro, J. A. A., Almeida, E. S., Neto, B. A. D., Abdelnur, P. V. & Monteiro, S. Identification of carotenoid isomers in crude and bleached palm oils by mass spectrometry. *LWT* **89**, 631–637 (2018).
- Gong, J., Liu, T., Wang, X., Hu, X. & Zhang, L. Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Systems with the Assembly of Anisotropic Layered Double Hydroxide Nanocrystals@Carbon Nanosphere. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 6181–6187 (2011).