

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Padi

Tanaman padi merupakan tanaman musiman golongan rumput-rumputan yang memiliki klasifikasi sebagaimana ditampilkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Klasifikasi Tanaman Padi

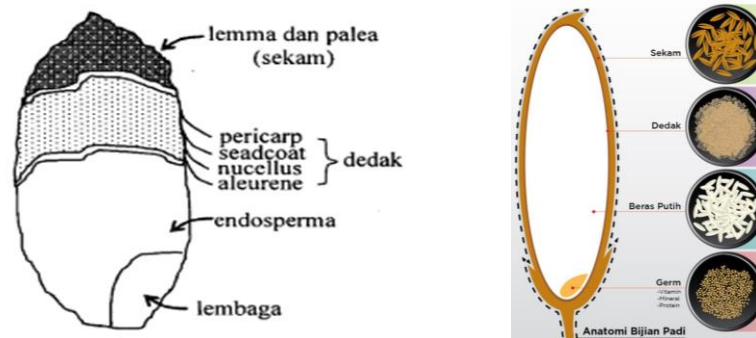
Kingdom	Plantae
Sub Kingdom	Viridiplantae
Infra Kingdom	Streptophyta
Super Divisi	Embryophyta
Divisi	Magnoliophyta
Kelas	Monokotil
Sub Kelas	Commelinids
Ordo	Poales
Famili	Poaceae
Genus	<i>Oryza</i>
Spesies	<i>Oryza sativa</i>

Sumber : Koehler's Book of Medicinal Plants, 1898

2.1.1 Dedak Padi

Biji padi yang utuh dilapisi secara sempurna oleh sekam. Proses penggilingan padi konvensional terdiri dari dua tahap penggilingan. Sekam yang tersusun dari lapisan *lemma* dan *palea*, dipisahkan pada proses penggilingan tahap pertama, sehingga dihasilkan beras pecah kulit (beras coklat) yakni beras yang masih dibalut oleh lapisan dedak. Lapisan dedak yang terdiri dari empat bagian yakni *pericarp*, *seed cot*, *nucellus* dan *aleurone*, dipisahkan dalam penggilingan tahap kedua yang dikenal sebagai proses penyosohan, sehingga didapatkan beras putih

(*endosperma*). Sebagian besar lembaga juga ikut bercampur dengan dedak padi. (Luh, 1991)



Gambar 2.1 Morfologi Biji Padi dan Bagian-Bagiannya

(Suhartatik, 2008)

Didasarkan pada produksi padi tahun 2015, Indonesia mampu memproduksi sebanyak 75.600.000 ton GKG. Produk samping dari penggilingan padi, meliputi beras yang hancur ($\pm 5\%$), dedak padi (8-12%) dan sekam (15-20%). (Widowati, 2001)

Dedak padi mengandung protein, lemak, mineral, serat, vitamin B kompleks serta tokoferol (vitamin E). (Wilkinson & Champagne, 2004) Variasi komposisi kimia pada dedak padi sangat dipengaruhi oleh faktor agronomis padi, varietas padi, derajat penggilingan dan kontaminasi sekam pada proses penggilingan (Orthoefer & Eastman, 2004 ; Damayanthi et al., 2007). Komposisi kimia dedak padi tercantum pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Komposisi Kimia Dedak Padi

Komponen	Nilai
Protein (%)	12,00 – 15,60
Minyak (%)	15,00 – 19,70
Serat Kasar (%)	7,00 – 11,40
Karbohidrat (%)	34,10 – 52,30
Kadar Abu (%)	6,60 – 9,90
Thiamin (B1) (µg/g)	12,00 – 24,00
Riboflavin (B2) (µg/g)	1,80 – 4,30
Seng (µg/g)	43,00 – 58,00
Magnesium (µg/g)	5,00 – 13,00
Fosfor (mg/g)	5,00 – 13,00
Kalsium (mg/g)	30,00 – 01,20
Tokoferol (E) (µg/g)	149,00 – 154,00
Kalium (mg/g)	0,30 – 1,20

Sumber : Luh, 1991

2.2 Minyak Dedak Padi

Minyak dedak padi adalah hasil ekstraksi dedak padi dengan suatu pelarut yang kemudian telah dimurnikan. Komponen utama dari minyak dedak padi adalah triasilgliserol berjumlah sekitar 80% dari minyak kasar dedak padi. Tiga asam lemak utama terdiri dari palmitat, oleat dan linoleat dengan kisaran kandungan asam lemak berturut-turut adalah 12-18%, 40-50%, dan 20-42% (Luh et al. 1991). Berikut kandungan asam lemak minyak dedak yang ditampilkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Kandungan Asam Lemak Minyak Dedak Padi

Shorthand	Nama Sistematis	Nama Trivial	Nilai (%)
C14:0	Tetradekanoat	Asam mirisitat	0,23
C15:0	Pentadekanoat	Asam pentadekanoat	0,04
C16:0	Heksadekanoat	Asam palmitat	14,35
C16:1	Cis-9-heksadekanoat	Asam palmitoleat	0,15
C17:0	Heptadekanoat	Asam heptadekanoat	0,04
C18:0	Oktadekanoat	Asam stearat	1,27
C18:1	Cis-9-oktadekanoat	Asam oleat	41,17
C18:2	9,12-oktadekadienoat	Asam linoleat	39,73
C18:3	6,9,12-oktadekatrienoat	Asam linolenat	1,50
C20:0	Eikosanoat	Asam arachidat	0,45
C20:1	Cis-11-eikosenoat	Asam eikosamonoenoat	0,56
C20:2	11,14-eikosadienoat	Asam eikosadienoat	0,03
C22:0	Dokosanoat	Asam behenat	0,23
C24:0	Tetrakosanoat	Asam liknoserat	0,24

Sumber : Hwang, 2002

Sedangkan kandungan antioksidan dalam minyak dedak padi dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Kandungan Antioksidan Minyak Dedak Padi

Variabel	Minyak Dedak Kasar		
	Putih	Merah	Hitam
Tokoferol (ppm)	18,346	3,706	5,905
γ -oryzanol (ppm)	13,341	24,201	15,007
β -karoten (ppm)	1,53	2,26	3,71

Sumber : Mumpuni, 2013

Minyak dedak padi merupakan minyak pangan sehat dengan kandungan vitamin, antioksidan serta nutrisi yang diperlukan tubuh manusia dan banyak digunakan dalam industri makanan maupun kosmetik (Hui, 1996). Berbagai kajian menunjukkan, konsumsi minyak dedak padi dapat menurunkan kadar kolesterol, selain itu bermanfaat untuk melawan radikal bebas seperti sel kanker.

Minyak dedak padi dinilai sebagai minyak goreng terbaik karena memiliki titik asap yang tinggi (254°C), serta aroma dan tampilan yang baik. Minyak dedak padi yang layak dikonsumsi dapat diperoleh dengan cara melakukan stabilisasi dedak

padi terlebih dahulu guna mengurangi aktivitas hidrolisis oleh enzim lipase sebelum diproduksi menjadi minyak dedak padi.

Tabel 2.5 Kualitas Minyak Dedak Padi

No	Parameter	Nilai
1	Densitas minyak pada 30°C (g/mL)	0,910 – 0,920
2	Warna	Coklat
3	Indeks bias	1,465 – 1,485
4	<i>Specific gravity</i>	0,915 – 0,920
5	Bilangan asam (mg KOH/g)	0,6
6	Bilangan penyabunan (mg KOH/g)	180 – 195
7	Bilangan lod (mg/g)	98 – 108

Sumber : SNI 0610-1989-A dan Nutracea

2.2.1 Pemanfaatan Minyak Dedak

Minyak dedak padi memiliki titik asap yang tinggi, sehingga tahan asap walaupun digunakan pada suhu tinggi. Hal ini membuat minyak dedak padi kerap kali digunakan sebagai minyak goreng untuk *deep frying* dan *stir frying*. Selain sebagai minyak goreng, minyak dedak padi pun dapat kemudian diolah sebagai makanan ringan dan margarin.

Untuk memanfaatkan kandungan antioksidan dalam minyak dedak seperti oryzanol dan tokotrienol yang dinilai mampu menurunkan kolesterol dan mencegah arteriosklerosis, maka pemanfaatan sebagai suplemen merupakan pilihan yang terbaik. Minyak dedak juga mengandung tokotrienol yang mana merupakan antioksidan alami yang dipercaya dapat mencegah penyakit kanker.

Beberapa negara seperti Jepang, Korea, Cina, Taiwan, dan Thailand telah menggunakan minyak dedak padi sebagai *premium edible oil*. Dengan adanya kandungan asam lemak bebas dalam minyak dedak, maka dinilai dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar alternative setelah melewati tahapan-tahapan selanjutnya.

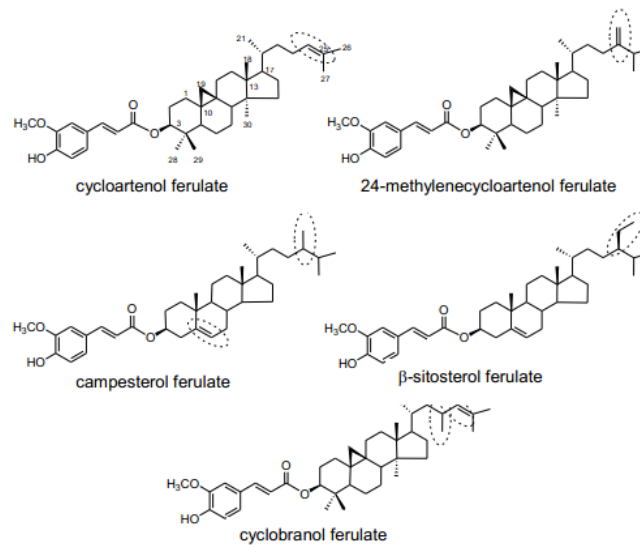
2.3 Antioksidan pada Dedak Padi

2.3.1 γ -Oryzanol

Salah satu komponen paling penting dalam dedak adalah kandungan antioksidan alami oryzanol. Oryzanol adalah antioksidan yang hanya terdapat pada dedak, sangat kuat mencegah oksidasi dan lebih efektif mencegah radikal bebas dibanding vitamin E (Hadipernata, 2007).

Kandungan fitokimia yang ditemukan dengan konsentrasi tinggi dalam beras adalah γ -oryzanol, sekelompok asam ferulat dari fitosterol dan alkohol triterpen. Kandungan γ -oryzanol pada satu jenis dedak dari padi tidak bisa menjadi acuan yang mutlak, karena menurut penelitian Chen dan Bergman (2005) kandungan γ -oryzanol pada masing-masing varietas akan berbeda. Butsat dan Siriamornpun (2010) menyatakan bahwa kandungan γ -oryzanol pada padi dipengaruhi oleh varietas dan kondisi tempat tumbuh, karena komponen antioksidan akan memberikan respon yang berbeda terhadap perubahan lingkungan.

Tiga komponen utama γ -oryzanol ($C_{40}H_{58}O_4$) adalah Campesterol ferulate, Cycloartenol ferulate, dan 24-methylenecycloartanol ferulate. Didalam minyak dedak padi, γ -oryzanol mengandung 2% dari minyak dedak padi. γ -oryzanol memiliki titik didih 135-137°C. γ -oryzanol baik disimpan pada suhu kamar di wadah gelap dan dalam kondisi di segel atau di tutup, hindari tempat dengan suhu tinggi dan kelembaban tinggi.



Gambar 2.2 Struktur γ -oryzanol

2.3.2 β -Karoten

β -karoten adalah salah satu provitamin A yang banyak ditemukan dalam buah-buahan dan sayuran. Senyawa organik β -karoten dapat menghambat kerusakan DNA dan melindungi sel-sel maupun jaringan dari kerusakan karena radikal bebas melalui mekanisme antioksidasi. Tubuh akan secara alami mengubah β -karoten menjadi vitamin A sesuai kebutuhan.

Adanya ikatan ganda menyebabkan β -karoten peka terhadap oksidasi. Aktivitas vitamin A pada β -karoten terkait keberadaan cincin β yang dimiliki β -karoten. Dibandingkan dengan jenis karotenoid provitamin A lainnya, β -karoten memiliki aktivitas vitamin A paling tinggi. Menurut penelitian yang dilakukan Mumpuni (2013), kadar β -karoten tertinggi terdapat pada beras hitam kemudian beras merah dan jumlah yang sangat kecil dalam beras putih.

2.3.3 Tokoferol

Kandungan tokoferol lebih tinggi pada minyak dedak kasar dibandingkan minyak nabati lainnya. Kadar tokoferol memiliki pengaruh yang lebih besar terhadap aktivitas antioksidan minyak dedak padi walaupun kadar tokoferol lebih rendah dibandingkan γ -oryzanol. Tokoferol dinilai mampu untuk mencegah radikal bebas oksigen dan peroksida lipid, serta tahan pada suhu tinggi.

2.4 Enzim Lipase pada Dedak Padi

Enzim lipase banyak terdapat pada biji-bijian yang mengandung minyak, seperti kacang kedelai, biji jagung, biji jarak, biji sawit, biji bunga matahari, dan dedak padi serta beberapa jenis bakteri. Enzim lipase yang terdapat pada dedak padi adalah *ricinus lipase*. Pada dedak padi, lipase terletak pada lapisan testa dan sedikit pada lapisan perikarp (Sastri et al., 1977). Lipase tersebut memiliki bobot molekul 40,000 dalton. Lipase dedak optimum pada pH 7.5 - 8.0 sedangkan suhu optimumnya adalah 37°C dan aktivitas lipase tidak terjadi pada suhu penyimpanan beku (Luh et al., 1991).

Indikasi dari aktifitas enzim lipase ini dapat diketahui dengan mengukur kenaikan bilangan asam minyak. Enzim lipase akan mengalami kerusakan pada suhu 60°C, dan aktifitas enzim ini pada dedak padi yang baru digiling aktifitasnya akan cepat meningkat.

Inaktivasi enzim lipase dapat disebabkan oleh adanya panas tinggi, proteolisis, pH tidak optimal, oksidasi, denaturasi protein, hilangnya cofaktor dan koenzim. Namun inaktivasi paling signifikan adalah inaktivasi dengan perlakuan panas dan perubahan pH. Perlakuan panas pada protein akan mengakibatkan kenaikan energi kinetik dan pergerakan molekul penyusun menjadi lebih cepat yang kemudian akan mengakibatkan protein terdenaturasi dan ikatan molekul terganggu.

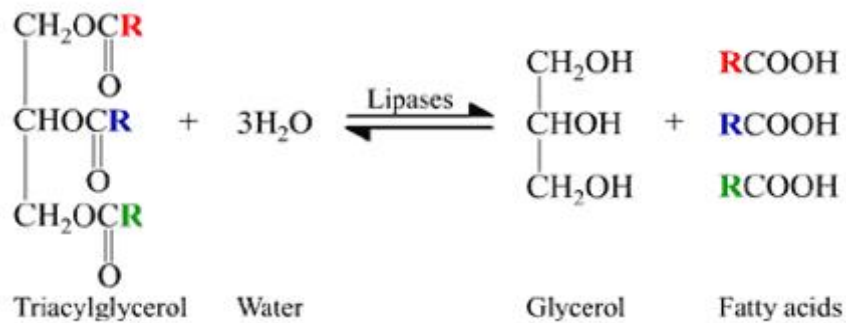
2.5 Kerusakan Dedak Padi

Dedak padi memiliki karakteristik yang mudah rusak, sehingga penggunaan dedak padi sebagai bahan pangan belum maksimal. Hal ini disebabkan oleh kerusakan hidrolitik dan oksidatif yang terjadi pada minyak dedak padi sehingga dedak berbau tengik (Damayanthi et al., 2007).

2.5.1 Kerusakan Hidrolitik Minyak Dedak Padi

Kerusakan hidrolitik terjadi karena adanya kontak langsung antara lemak dan enzim lipase yang secara alami terdapat dalam dedak padi. Di dalam biji padi yang utuh lipase bersifat dorman karena lipase dan minyak dedak padi letaknya terpisah. Lipase terdapat di dalam lapisan testa atau lapisan selubung biji, sedangkan minyak terdapat di dalam aleuron dan lembaga (Champagne, 2008). Proses penggilingan akan menyebabkan kerusakan pada biji padi dan menyebabkan terjadi kontak langsung lipase dengan minyak. Pada saat itu, trigliserida akan terurai menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Proses ini selanjutnya disebut ketengikan hidrolitik atau kerusakan hidrolitik (Houston, 1972).

Kerusakan hidrolitik minyak dedak padi dapat dideteksi melalui peningkatan bilangan asam dan jumlah asam lemak bebas yang terbentuk pada dedak padi. Enzim lipase baik yang berasal dari dedak secara endogenus maupun mikroba, mengawali kerusakan hidrolitik minyak dedak. Keberadaan air dalam bahan turut membantu aktivasi lipase karena substrat tidak larut dalam air dan lipase aktif pada permukaan minyak-air (Laning, 1991). Menurut Fox (1991), laju hidrolisis enzim lipase dipengaruhi oleh konsentrasi enzim, suhu reaksi, kadar air, jenis substrat, konsentrasi substrat dan pH.



Gambar 2.3 Penguraian Trigliserol oleh Lipase menjadi Asam Lemak Bebas dan Gliserol

(Hamilton, 1983)

Penggilingan yang dilakukan sesegera mungkin setelah padi dipanen akan tetap memberikan minyak dedak padi dengan 3-5% asam lemak. Peningkatan kandungan asam lemak bebas dalam minyak akan menyebabkan minyak tengik. Semakin tinggi nilai FFA akan menyebabkan kualitas dari minyak dedak semakin rendah, ekstraksi minyak dedak menjadi kurang ekonomis, dan pemurnian minyak dedak semakin sulit dilakukan (Danielski et al.,2005).

Ketika dedak padi disimpan pada kondisi ruangan panas dan lembab, kandungan asam lemak bebas dedak akan meningkat sebesar 5-10 % per hari dan dapat mencapai 70 % dalam sebulan (Orthofer & Eastman 2004). Berikut data pengaruh penyimpanan dedak terhadap kandungan FFA.

Tabel 2.6 Pengaruh Waktu Penyimpanan Dedak terhadap Kandungan FFA

Waktu Penyimpanan	FFA (%)
3 jam	3,0
15 hari	10,7
30 hari	18,2
49 hari	27,0
72 hari	34,3
100 hari	62,5

Sumber : SBP Board of Consultan and Engineers 1998

2.5.2 Kerusakan Oksidatif Minyak Dedak Padi

Proses oksidasi dapat terjadi karena aktivitas enzimatik maupun non enzimatik. Oksidasi enzimatik terjadi akibat adanya enzim lipoksigenase, enzim yang ditemukan pada lembaga. Enzim lipoksigenase mengkatalis proses oksidasi asam lemak tak jenuh menjadi peroksida dengan bantuan radikal bebas dan oksigen. Peroksida merupakan senyawa yang labil dan akan terurai menjadi senyawa rantai karbon yang lebih pendek. Lipoksigenase mengkatalisis oksidasi pada *poly unsaturated fatty acids* (PUFA) yang mengandung 1,4-pentadiene, seperti asam linoleat, dan asam linolenat menjadi hidroperoksi asam lemak yang terkonjugasi, dan berubah menjadi berbagai macam komponen volatil seperti aldehid, alkohol dan keton. Senyawa-senyawa tersebut bertanggung jawab dalam pembentukan *off-flavor* tengik minyak dedak (Charley, 1982).

Tingkat oksidasi minyak dalam dedak padi akibat aktivitas lipoksigenase dikaitkan dengan asam lemak bebas yang terbentuk akibat aktivitas enzim lipase. Hal ini dikarenakan asam lemak tak jenuh berperan sebagai substrat yang bekerja pada kerusakan oksidasi enzimatik (Damayanthi et al., 2007). Aktivitas enzim ini berdampak pada peningkatan bilangan peroksida, penurunan bilangan iod, dan peningkatan bilangan asam tiobarbiturat (thiobarbituric acid/TBA). Lipoksigenase dapat dideaktivasi bersamaan dengan deaktivasi lipase (Orthofer dan Eastman, 2004). Laju pembentukan asam lemak bebas sangat kecil pengaruhnya pada cita rasa dedak padi. Cita rasa dan bau tengik tersebut berhubungan dengan kerusakan oksidatif yang terjadi pada minyak dedak padi.



Gambar 2.4 Mekanisme Kerusakan Hidrolitik dan Oksidatif pada Minyak Dedak Padi

(Champagne, 1994)

Proses oksidasi nonenzimatis dikatalisis oleh adanya ion logam yang secara alami terdapat pada dedak padi maupun akibat kontaminasi dari peralatan penggilingan. Cahaya, radiasi energi yang tinggi maupun panas juga berfungsi sebagai katalis. Oksidasi nonenzimatis dapat terjadi akibat adanya radikal bebas (autooksidasi) dan fotooksidasi. Tokoferol sebagai antioksidan alami pada dedak padi dapat menghambat terjadinya proses oksidasi nonenzimatis yang berlangsung secara lambat pada biji padi (Champagne, 1994).

Mekanisme radikal bebas dipengaruhi oleh radikal bebas hasil interaksi antara molekul lemak dengan oksigen yang berfungsi sebagai katalis. Hasil reaksi awal pada mekanisme ini adalah hidroperoksida. Pada tahap reaksi selanjutnya, kecepatan minyak mengalami autooksidasi akan semakin meningkat dengan semakin tingginya derajat ketidakjenuhan rantai lemak yang dimiliki. Pada mekanisme fotooksidasi, molekul sensitif cahaya seperti riboflavin, dan ion logam berat, akan dikonversi ke dalam bentuk aktif dengan menyerap cahaya. Molekul aktif tersebut kemudian bereaksi baik secara langsung maupun tak langsung dengan oksigen, menghasilkan oksigen tunggal yang bereaksi dengan asam lemak membentuk peroksida (Champagne, 1994).

2.6 Stabilisasi Minyak Dedak

Terkait proses hidrolisis enzimatis yang berlangsung setelah proses penggilingan, proses stabilisasi yang tepat pada dedak padi harus dilakukan beberapa menit setelah penggilingan dilakukan. Stabilisasi dilakukan bertujuan untuk mensterilkan mikroba dan merusak enzim lipase yang terdapat pada dedak padi untuk mencegah terurainya komponen minyak menjadi asam lemak bebas (Hargrove, 1994).

Menurut Barber & Barber (1980), untuk memproses dedak padi menjadi produk yang bersifat *food grade* dengan kualitas simpan yang baik dan memiliki nilai jual yang tinggi, dengan seluruh komponen penyebab kerusakan harus dihilangkan atau dihambat. Berkaitan dengan hal ini, inaktivasi enzim penyebab kerusakan haruslah lengkap dan tidak dapat balik. Pada saat bersamaan, komponen-komponen berharga di dalam dedak padi harus dipertahankan.

Prinsip stabilisasi dedak padi dilakukan dengan menginaktivasi lipase yang berperan dalam reaksi hidrolisa lemak. Menurut Orthoefer (2001), metode yang telah digunakan untuk stabilisasi dedak padi diantaranya pemanasan basah untuk me-nonaktifkan enzim lipase, penyimpanan pada suhu rendah, modifikasi pH, dan penambahan bahan kimia tertentu. Dari metode tersebut, inaktivasi lipase dengan cara pemanasan basah merupakan cara yang paling efektif dan aman untuk diterapkan pada dedak padi yang akan digunakan sebagai bahan pangan (Barber & Barber, 1980).

Proses pemanasan basah umumnya dilakukan dengan mengukus dedak padi selama 1-30 menit dan dilanjutkan dengan pengeringan dedak padi hingga kadar airnya berkisar antara 3-12 % serta pendinginan. Peralatan yang digunakan pada metode ini, diantaranya autoklaf, *steam cooker*, blansir, dan ekstruder berulir yang diinjeksi dengan uap panas dan air (Barber & Barber, 1980). Sayre et al. (1982)

melaporkan, enzim lipase dapat diinaktivasi menggunakan pemanasan basah pada suhu 100°C selama 3 menit.

2.6.1 Pemanasan Basah

Menurut Yuniarrahani (2001) stabilisasi dedak padi dengan metode pengukusan diperoleh kondisi optimum yaitu pada suhu 100 °C selama 10 menit dengan nilai TBA 0,43 mg malonaldehid/kg sampel. Menurut SNI 01-2352-1991 tentang penentuan angka TBA, produk yang kualitasnya masih baik mempunyai nilai TBA < 3 mg malonaldehid/kg sampel.

Penelitian yang dilakukan oleh Amarasinghe & Gangodavilage (2004), melaporkan bahwa metode pengukusan merupakan satu metode yang tepat untuk proses stabilisasi dedak padi bila dibandingkan dengan metode-metode lainnya, seperti *hot air drying*, pendinginan, pengeringan di bawah sinar matahari, *fluidized bed drying*, dan stailisasi menggunakan bahan kimia. Metode pengukusan yang diaplikasikan dapat mengontrol kadar asam lemak dedak padi dan bertahan sampai 90 hari dengan nilai FFA sebesar 9%. Selanjutnya terdapat pendapat bahwa metode pengukusan sangat sesuai diterapkan pada skala industri kecil karena mudah diaplikasikan dan tidak memerlukan biaya yang terlalu besar.

2.7 Ekstraksi

Pada prinsipnya ekstraksi merupakan teknik pemisahan untuk mendapatkan salah satu komponen dalam jumlah yang optimal. Ekstraksi ini didasarkan pada perpindahan massa komponen zat terlarut ke dalam pelarut di mana perpindahan mulai terjadi pada lapisan antar muka, kemudian berdifusi masuk ke dalam pelarut. Secara definisi, ekstraksi adalah proses pemisahan suatu zat berdasarkan

perbedaan sifat tertentu terutama kelarutannya terhadap dua cairan berbeda yang tidak saling larut (Syah, 2012).

2.7.1 Ekstraksi Minyak Dedak Padi

Ekstraksi minyak adalah proses untuk mendapatkan minyak atau lemak dari bahan yang mengandung minyak atau lemak. Adapun cara ekstraksi minyak dan lemak dapat dilakukan dengan bermacam-macam cara, yaitu: rendering (*dry rendering* dan *wet rendering*), *mechanical pressing* dan *solvent extraction* (Ketaren, 1986).

Mengingat kandungan minyak dalam dedak padi tidak begitu tinggi (kurang dari 25%), metode yang tepat untuk memperoleh minyak dedak padi adalah ekstraksi dengan pelarut. Prinsip ekstraksi dengan pelarut (*solvent extraction*) adalah ekstraksi dengan melarutkan minyak dalam pelarut minyak dan lemak. Pada cara ini dihasilkan dengan kadar minyak yang rendah yaitu sekitar 1 % atau kurang, dan kualitas minyak kasar yang dihasilkan umumnya menyerupai hasil dengan cara *expeller pressing*, karena sebagian fraksi bukan minyak akan ikut terekstraksi. Pelarut minyak yang umumnya digunakan dalam proses ekstraksi ialah petroleum eter, gasoline karbon disulfide, karbon tetraklorida, benzene dan n-heksan. Perlu diperhatikan bahwa banyaknya pelarut menguap atau hilang tidak lebih dari 5%. Bila lebih, seluruh sistem *solvent extraction* perlu dikaji lagi. (Ketaren, 1986).

Ekstraksi pelarut terutama digunakan bila pemisahan campuran dengan cara distilasi tidak mungkin dilakukan (misalnya karena pembentukan azeotrop atau karena kepekaannya terhadap panas) atau tidak ekonomis. Seperti ekstraksi padat-cair, ekstraksi cair-cair (Shevla, 1985).

Contoh proses ekstraksi padat-cair atau *leaching* adalah proses pemisahan minyak dedak dari dedak padi. Ekstraksi padat-cair lebih dikenal dengan nama pengurasan

yaitu proses pemisahan senyawa yang berada pada suatu fase padat dengan menggunakan suatu pelarut. Pada proses ekstraksi padat-cair terjadi kontak antara sel-sel padatan dengan pelarut yang digunakan agar terjadi perpindahan solute ke pelarut. Perpindahan massa secara difusi disebut perpindahan *solute*. Perpindahan massa secara difusi adalah gerakan suatu komponen melalui suatu komponen melalui suatu campuran yang berlangsung karena suatu rangsangan fisika.

Pada ekstraksi padat-cair terjadi difusi dari fasa zat diikuti oleh difusi ke zat cair . Difusi terjadi akibat adanya gradien konsentrasi pada senyawa yang terdifusi. Gradien konsentrasi cenderung menyebabkan terjadinya gerakan komponen itu ke arah kesetimbangan dan menghapuskan gradien. *Solute* mungkin terdapat bebas diantara bagian seperti pori-pori padatan atau terdapat dalam sel-sel bila padatan itu bahan nabati atau hanya terdapat sebagai lapisan film disekitar padatan tersebut.

Syarat-syarat agar unjuk kerja ekstraksi atau kecepatan ekstraksi yang tinggi pada ekstraksi padat-cair, yaitu:

- a. Memiliki permukaan yang luas agar perpindahan massa pada bidang kontak antara fase padat dan fase cair berlangsung dengan baik.
- b. Kecepatan alir pelarut lebih besar dari laju alir bahan ekstraksi.
- c. Penggunaan suhu tinggi diperlukan agar kerja ekstraksi maksimal karena viskositas pelarut lebih rendah dan kelarutan ekstrak lebih besar.

Pada kontak yang terjadi antara padatan berpori dengan pelarut, pelarut mula-mula berpindah dari bulk solution menuju ke permukaan padatan lalu terdifusi ke pori-pori padatan, kemudian melarutkan solut ke dalam pelarut. Pelarut yang sudah mengandung solute kemudian dipisahkan dengan metode penyaringan (Perry, 1997).

Operasi *leaching* didasarkan pada operasi perpindahan massa antara solute dalam suatu padatan dengan pelarut cair. Perpindahan massa terjadi karena gradient konsentrasi (perbedaan konsentrasi per satuan jarak) dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah. Mekanisme proses ekstraksi dapat dibagi menjadi tiga tahap, yaitu perpindahan massa dari zat terlarut ke dalam pelarut, difusi zat terlarut melalui pelarut di dalam padatan dan perpindahan zat terlarut ke dalam larutan.

Pada *leaching*, terjadi difusi zat terlarut dari fasa zat padat diikuti oleh ke zat cair. Pada proses awal, jika konsentrasi umpan dan pelarut berada pada keadaan tidak setimbang, maka akan gaya dorong (*driving force*) dan difusi akan terjadi hingga keduanya mencapai keadaan setimbang.

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi proses ekstraksi adalah :

- a. Temperatur operasi
Laju pelarutan zat terlarut oleh pelarut dan laju difusi pelarut ke dalam serta ke luar padatan berbanding lurus dengan temperature operasi. Temperatur operasi untuk proses ekstraksi umumnya dilakukan kurang dari 100°C karena pertimbangan ekonomis.
- b. Waktu ekstraksi
Waktu ekstraksi mempengaruhi volume ekstrak yang diperoleh. Lama waktu ekstraksi mendeskripsikan waktu kontak antara pelarut dengan bahan baku sehingga waktu ekstraksi berbanding lurus dengan banyak zat terlarut yang terkandung di dalam pelarut.
- c. Ukuran, bentuk, dan kondisi partikel padatan
Di dalam sel-sel partikel umumnya terdapat minyak. Laju ekstraksi berbanding terbalik dengan dinding sel yang memiliki tahanan difusi yang tinggi karena besarnya ukuran partikel dapat mempengaruhi waktu ekstraksi (Mc.Cabe, 1985). Semakin kecil ukuran partikel permukaan luas kontak antara partikel dan pelarut semakin besar, sehingga waktu ekstraksi akan semakin cepat.

d. Jenis pelarut

Pada proses ekstraksi, banyak pilihan pelarut yang digunakan (Nasir dkk, 2009). Beberapa hal yang harus dipertimbangkan dalam memilih pelarut adalah sebagai berikut :

- Selektivitas

Pelarut hanya boleh melarutkan ekstrak yang diinginkan, bukan komponen-komponen lain dari bahan ekstraksi. dalam praktek, terutama pada ekstraksi bahan-bahan alami, sering juga bahan lain (misalnya lemak) ikut dibebaskan bersama-sama dengan ekstrak yang diinginkan. Dalam hal itu larutan ekstrak tercemar yang diperoleh harus dibersihkan, yaitu misalnya di ekstraksi lagi dengan menggunakan pelarut kedua.

- Kelarutan

Kriteria pelarut yang digunakan harus memiliki kemampuan untuk melarutkan solut agar tidak terlalu besarnya perbandingan antara pelarut dan padatan.

- Kemampuan tidak saling bercampur

Syarat terjadinya proses ekstraksi cair-cair adalah pelarut tidak boleh larut dalam bahan ekstraksi.

- Kerapatan

Adanya perbedaan kerapatan yang besar antara pelarut dengan bahan ekstraksi bertujuan agar kedua fasa dapat dengan mudah dipisahkan kembali setelah pencampuran (pemisahan dengan gaya berat). Bila kerapatan kecil, pemisahan harus dilakukan dengan bantuan gaya sentrifugal (misalnya dalam ekstraktor sentrifugal) (Nurfauziah,2010).

- Reaktivitas

Pada umumnya pelarut tidak boleh menyebabkan perubahan kimia pada komponen-komponen bahan

ekstraksi. Namun ada hal-hal tertentu reaksi kimia (misalnya pembentukan garam) diperlukan untuk mendapatkan selektivitas yang tinggi. Dalam hal ini bahan yang akan dipisahkan harus berada dalam bentuk larutan (Nurfauziah,2010).

- Titik didih

Pada proses ekstraksi, pelarut biasanya harus dipisahkan dengan cara penguapan seperti distilasi atau rektifikasi, dimana titik didih kedua bahan itu tidak boleh terlalu dekat, dan keduanya tidak membentuk azeotrop. Ditinjau dari segi ekonomi, akan menguntungkan jika pada proses ekstraksi titik didih pelarut tidak terlalu tinggi (seperti juga halnya dengan panas penguapan yang rendah) (Nurfauziah,2010).

- Kriteria lain

Sedapat mungkin murah, tersedia dalam jumlah yang besar, tidak beracun, tidak mudah terbakar, tidak eksplosif bila bercampur udara, tidak korosif, viskositas rendah dan stabil secara kimia dan fisik (Nurfauziah,2010). Berikut pelarut minyak yang biasa digunakan dalam proses ekstraksi.

Tabel 2.7 Pelarut Minyak atau Lemak

No	Jenis Pelarut	Keterangan
1	Etanol	<ul style="list-style-type: none">- Mempunyai kelarutan yang relatif tinggi- Titik didih rendah 79°C- Massa jenis 0,789 g/mL- Pelarut polar
2	n-Heksana	<ul style="list-style-type: none">- Pelarut yang paling ringan- Titik didih antara 65°C – 70°C- Massa jenis 0,655 g/mL- Pelarut non polar
3	Isopropanol	<ul style="list-style-type: none">- Pelarut polar- Massa jenis 0,789 g/mL- Memiliki kelarutan yang relatif tinggi- Titik didih 81°C – 82°C
4	Etil Asetat	<ul style="list-style-type: none">- Pelarut bersifat semi polar- Titik didih relatif rendah 77°C- Massa jenis 0,894 g/mL- Pelarut non polar
5	Aseton	<ul style="list-style-type: none">- Titik didih berkisar 56°C- Massa jenis 0,786 g/mL- Pelarut non polar
6	Metanol	<ul style="list-style-type: none">- Titik didih berkisar 65°C- Massa jenis 0,791 g/mL- Pelarut polar

Sumber : Susanti, 2012

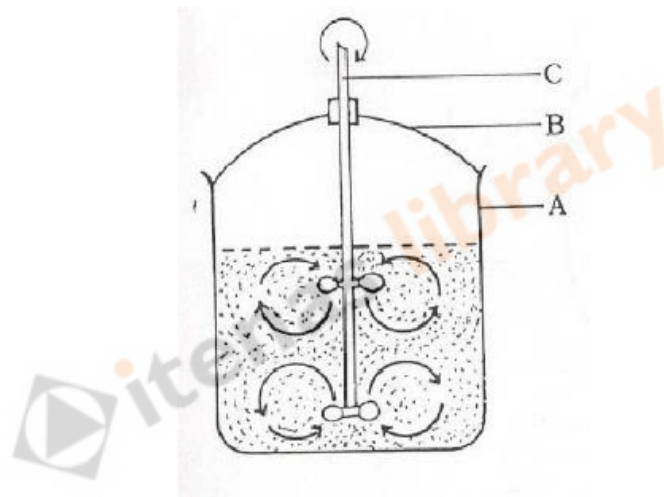
2.7.3 Metode Ekstraksi Cara Dingin

2.7.3.1 Maserasi

Maserasi merupakan proses pengekstrakan bahan dengan menggunakan pelarut dengan beberapa kali pengocokan atau pengadukan pada suhu kamar. Metode maserasi digunakan untuk menyaring bahan yang mengandung komponen kimia yang mudah larut dalam cairan pelarut, tidak mengandung benzoin, tiraks dan lilin

Prinsip dari maserasi yaitu penyaringan zat aktif yang dilakukan dengan cara merendam bahan dalam cairan pelarut yang sesuai pada temperatur kamar, terlindung dari cahaya. Pelarut akan masuk ke dalam sel melewati dinding

sehingga perbedaan konsentrasi antara larutan di dalam sel dengan di luar sel menyebabkan isi sel akan larut. Larutan yang konsentrasinya tinggi akan terdesak ke luar dan diganti oleh cairan pelarut dengan konsentrasi rendah (proses difusi). Peristiwa tersebut terjadi secara berulang hingga terbentuk keseimbangan konsentrasi antara larutan di luar sel dan di dalam sel. Keuntungan dari proses ini yaitu peralatannya sederhana, akan tetapi kerugian dari proses ini yaitu memerlukan waktu yang cukup lama untuk mengekstraksi sampel, cairan pelarut yang digunakan lebih banyak, tidak dapat digunakan untuk bahan-bahan yang mempunyai tekstur keras seperti benzoin, tiraks dan lilin.



Gambar 2.5 Alat Maserasi

Keterangan :

- A. Bejana untk maserasi berisi bahan yang sedang dimaserasi
- B. Tutup
- C. Pengaduk yang digerakkan secara mekanik

2.8 Pemisahan Campuran

Metoda pemisahan adalah suatu cara yang digunakan untuk memisahkan atau memurnikan suatu senyawa atau lebih yang memiliki susunan kimia yang

berkaitan dari suatu bahan. Metode pemisahan bertujuan untuk memperoleh zat murni atau beberapa zat murni dari suatu campuran, umumnya disebut pemurnian dan bertujuan agar mengetahui keberadaan suatu zat dalam suatu sampel (analisis laboratorium).

2.8.1 Evaporasi

Evaporasi secara umum dapat didefinisikan dalam dua kondisi, yaitu evaporasi yang berarti proses penguapan yang terjadi secara alami dan melewati proses penguapan yang timbul akibat adanya uap panas (*steam*) dalam suatu peralatan.

Evaporasi dapat diartikan sebagai proses penguapan daripada *liquid* (cairan) dengan penambahan panas atau peristiwa menguapnya pelarut dari campuran senyawa yang terdiri dari zat terlarut yang tidak mudah menguap dan pelarut yang mudah menguap. Tujuan dari evaporasi adalah mendapatkan larutan dengan konsentrasi yang lebih tinggi. Menurut Heldman et al. (1992) proses yang paling penting dalam pemekatan pangan cair adalah proses penguapan atau evaporasi. Dalam proses penguapan ini, pelarutnya dikeluarkan dari pangan cair melalui pemanasan hingga memperoleh konsentrasi yang diharapkan.

Evaporasi dilaksanakan dengan cara menguapkan sebagian pelarut pada titik didihnya, sehingga diperoleh larutan zat cair pekat yang konsentrasinya lebih tinggi. Pada proses evaporasi, uap yang terbentuk umumnya hanya terdiri dari satu komponen saja.

Faktor – faktor yang mempengaruhi laju evaporasi:

- a. Temperatur *steam*
Disesuaikan dengan bahan yang akan dievaporasi karena bahan yang tidak tahan suhu yang tinggi akan berakibat kerak pada kolom

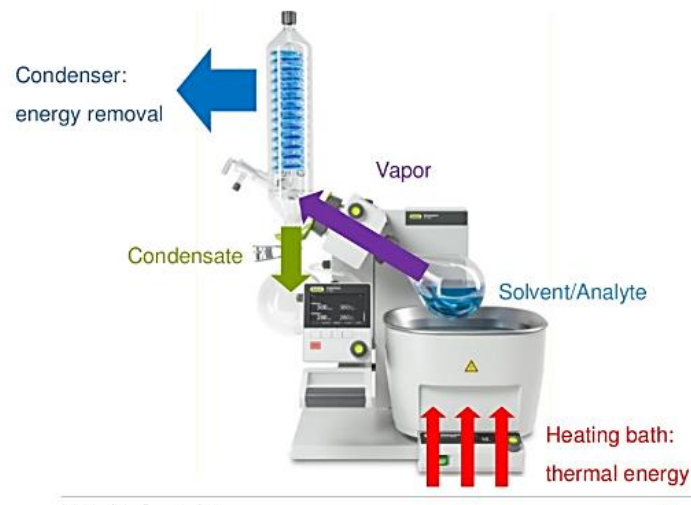
evaporator terbentuk sehingga akan mempengaruhi proses perpindahan panas dari *steam* ke bahan tersebut.

- b. Tekanan operasi
Mempengaruhi laju penguapan.
- c. Laju alir umpan
Besarnya kecilnya laju alir umpan akan mempengaruhi efisiensi pada proses penguapan.
- d. Sifat fisik dan kimia umpan
- e. Luas permukaan kontak antara umpan dan media pemanas berdasarkan panjang dan jumlah *tube*
- f. Laju alir *steam*
- g. Laju alir pendingin

2.8.1.1. Rotary Evaporator

Salah satu alat yang sering digunakan dari berbagai evaporator yaitu *Rotary Evaporator*, dimana alat ini bekerja dengan menggunakan prinsip vakum distilasi, sehingga tekanan akan menurun dan pelarut akan menguap dibawah titik didihnya alat ini bekerja seperti alat distilasi.

Pemanas pada alat ini menggunakan penangas air yang dibantu dengan rotavapor akan memutar labu yang berisi sampel oleh rotavapor sehingga pemanasan akan lebih merata. Selain itu, penurunan diberikan ketika labu yang berisi sampel diputar menyebabkan penguapan lebih cepat. Terjadinya pemutaran labu akan menyebabkan penguapan menjadi lebih cepat terjadi. Pompa vakum umumnya digunakan agar penguapan larutan terjadi menuju kondensor yang selanjutnya akan diubah kembali ke dalam bentuk cair.



Gambar 2.6 *Rotary Evaporator*

Bagian-bagian dari alat yang digunakan dalam proses *rotary evaporator* yaitu sebagai berikut :

a. *Water bath*

Water bath adalah alat yang berfungsi untuk menaikkan temperatur sampel dengan suhu yang dapat diatur sesuai kebutuhan. Dalam *water bath* terdapat bagian-bagian yaitu tampilan alat yang berfungsi :

- Layar penampil suhu
- Tombol *Up/Down* untuk menaikkan atau menurunkan suhu
- Tombol untuk mengatur suhu
- *Hot plate* untuk memanaskan *water bath*

b. Kondensor

Kondensor adalah alat yang digunakan untuk menurunkan temperatur uap pelarut yang telah menguap. Kondensor berbentuk spiral dirancang agar uap pelarut dapat dikondensasikan dan proses kondensasi berjalan dengan baik. Pada kondensor juga terdapat selang-selang kecil yang berfungsi sebagai tempat mengalir keluar uap gas yang tidak dapat terkondensasikan atau sering disebut gas

liar/gas buang, serta memiliki lubang yang berfungsi sebagai tempat keluar masuknya air dari mesin pendingin.

c. Mesin pendingin

Mesin pendingin merupakan alat yang digunakan untuk menurunkan temperatur air yang akan dipompakan menuju kondensor. Mesin ini memiliki dua selang yang berfungsi sebagai tempat mengalirnya air dari mesin pendingin ke kondensor.

d. Tungkai atas dan tungkai bawah

Tungkai bawah alat ini berfungsi untuk mengatur tinggi rendahnya labu sampel sedangkan tungkai atas dimana alat ini berfungsi mengatur kemiringan kondensor dan labu alas bulat

e. Labu alas bulat

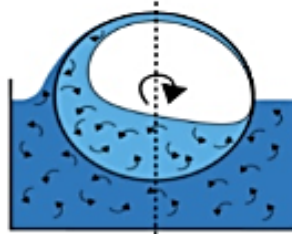
Terdapat dua labu alas bulat, yakni labu alas bulat tempat pelarut yang telah menguap dan labu alas bulat tempat sampel dan pelarut yang akan dipisahkan.

f. Pompa vakum

Pompa vakum merupakan alat yang digunakan untuk mengatur tekanan dalam labu, sehingga mempermudah penguapan sampel.

Dengan *rotary evaporator* akan didapatkan cara penguapan pelarut tanpa pemanasan berlebih dan terhindar dari resiko merusak sampel yang biasanya merupakan molekul kombinasi yang sensitif dan kompleks antara pelarut yang telah diturunkan titik didihnya dengan komponen yang akan dipisahkan (Laurence dan Christopher, 1989).

Keuntungan penggunaan *rotary evaporator* antara lain dapat memperoleh pembentukan lapisan film tipis dengan cepat akibat pelarut yang tersebar seluas area labu atau vial mengalami gaya sentrifugal dan gaya friksional antara dinding labu (vial) yang berotasi dengan cairan sampel (Laurence dan Christopher, 1989).



Gambar 2.7 Proses Pemisahan pada *Rotary Evaporator*

2.8.2 Distilasi

Distilasi atau penyulingan adalah suatu proses pemisahan bahan kimia berdasarkan perbedaan kecepatan atau kemudahan menguap (volatilitas) bahan. Dalam penyulingan, campuran zat dididihkan sehingga menguap dan uap ini kemudian didinginkan kembali ke bentuk cairan. Senyawa dalam campuran yang memiliki titik didih lebih rendah akan terlebih dahulu menguap. Proses distilasi ini didasarkan pada teori bahwa masing-masing komponen pada suatu campuran akan menguap pada titik didihnya. Model ideal distilasi didasarkan pada hukum Raoult dan hukum Dalton. Adapun jenis-jenis dari distilasi yaitu distilasi sederhana, distilasi fraksionasi, distilasi uap dan distilasi vakum. Selain itu ada pula distilasi ekstraktif dan distilasi *azeotropic homogeneous*, distilasi menggunakan garam berion, distilasi *pressure-swing*, serta distilasi reaktif.

2.8.2.1 Distilasi Sederhana

Proses pemisahan pada distilasi sederhana berada pada perbedaan titik didih yang jauh dengan salah satu komponen bersifat *volatile*. Ketika campuran mengalami pemanasan maka komponen yang memiliki titik didih lebih rendah akan menguap terlebih dulu. Selain perbedaan titik didih, perbedaan kevolatilan berperan dalam kecenderungan sebuah substansi untuk menjadi gas. Contoh aplikasi distilasi sederhana ialah proses memisahkan campuran alkohol dan air.

2.8.2.2 Distilasi Fraksionasi

Distilasi fraksionasi adalah proses pemisahan distilasi kedalam bagian-bagian dengan titik didih makin lama makin tinggi yang selanjutnya pemisahan bagian-bagian ini dimaksudkan untuk distilasi ulang. Distilasi fraksionasi berfungsi untuk memisahkan campuran larutan yang terdiri dari dua komponen atau lebih, dari suatu larutan dengan perbedaan titik didihnya. Distilasi ini dapat digunakan untuk campuran dengan perbedaan titik didih kurang dari 20°C dan bekerja pada tekanan atmosfer atau dengan tekanan rendah. Aplikasi dari distilasi jenis ini digunakan untuk memisahkan komponen-komponen minyak mentah, minyak atsiri dan lain sebagainya.

Perbedaan distilasi fraksionasi dan distilasi sederhana terletak ada tidaknya kolom fraksionasi. Dikolom ini terjadi pemanasan secara bertahap dengan suhu yang berbeda-beda pada setiap plate atau tahapnya. Pemanasan yang bervariasi ini bertujuan untuk mendapatkan distilat yang lebih murni dari tahap-tahap sebelumnya.

2.8.2.3 Distilasi Uap

Distilasi uap digunakan pada campuran senyawa-senyawa yang memiliki titik didih mencapai 200°C atau lebih. Distilasi uap dapat menguapkan senyawa-senyawa ini dengan suhu mendekati 100°C dalam tekanan atmosfer menggunakan uap atau air mendidih. Sifat fundamental dari distilasi uap yaitu dapat mendistilasi campuran senyawa di bawah titik didih dari masing-masing senyawa campurannya. Selain itu, untuk campuran yang tidak larut dalam air disemua suhu distilasi uap dapat digunakan, tapi dapat didistilasi dengan air. Aplikasi dari distilasi uap adalah untuk mengekstrak beberapa produk seperti minyak eucalyptus dari eucalyptus, minyak sitrus dari lemon atau jeruk, dan untuk ekstraksi minyak parfum dari tumbuhan.

Campuran dipanaskan melalui uap air yang dialirkan kedalam campuran dan ditambahkan juga dengan pemanasan. Sebelum masuk ke labu distilat, uap dari campuran akan naik ke atas menuju ke kondensor untuk menghasilkan distilat.

2.8.2.4 Distilasi Vakum

Distilasi vakum biasanya digunakan jika senyawa ingin didistilasi tidak stabil, dengan pengertian dapat terdekomposisi sebelum atau mendekati titik didihnya atau campuran yang memiliki titik didih diatas 150°C. Metode distilasi ini tidak dapat digunakan pada pelarut yang titik didihnya rendah jika kondensornya menggunakan air dingin karena komponen yang menguap tidak dapat dikondensasi oleh air. Maka dari itu untuk mengurangi tekanan dapat menggunakan pompa vakum atau aspirator. Aspirator berfungsi sebagai penurun tekanan pada distilasi vakum.

