

## Pengaruh Laju Pendinginan, Suhu, dan Lama Kristalisasi pada Profil Triasilgliserol dan Sifat Pelelehan Produk Fraksionasi Minyak Kelapa

### (The Effect of Critical Cooling Rate, Temperature and Crystallization Duration on Composition and Profile of Triacylglycerol and Melting Properties of Fractionation Product of Coconut Oils)

Mursalin<sup>1,2\*</sup>, Purwiyatno Hariyadi<sup>2,3</sup>, Eko Hari Purnomo<sup>2,3</sup>, Nuri Andarwulan<sup>2,3</sup>, Dedi Fardiaz<sup>2,3</sup>

#### ABSTRAK

Fraksionasi kering akan menghasilkan fraksi olein dan stearin dengan komposisi triasilgliserol (TAG) bertitik leleh tinggi dan rendah (S/L) yang berbeda dan distribusi TAG dalam bentuk *trisaturated* (St3), *disaturated* (St2U) dan *monosaturated* (StU2) yang juga berbeda dari minyak dalam kondisi alami. Penelitian ini bertujuan mengevaluasi pengaruh laju pendinginan kritis dan suhu kristalisasi pada perubahan komposisi dan profil TAG serta sifat pelelehan produk fraksionasi minyak kelapa. Minyak kelapa difraksionasi dengan memanaskannya pada suhu 70 °C lalu didinginkan pada berbagai laju pendinginan untuk mencapai beberapa ragam suhu kristalisasi, diaduk dengan kecepatan 15 rpm, dibiarkan mengkristal pada lama waktu yang berbeda dan difraksionasi dengan penyaringan vakum menggunakan kertas Whatman 40. Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju pendinginan kritis berbanding lurus dengan proporsi S/L, kandungan TAG St3 dan profil SFC tetapi berbanding terbalik dengan kandungan TAG St2U dan StU2 fraksi olein. Interval suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan proporsi S/L, kandungan St3 dan profil SFC fraksi olein lebih rendah dan kandungan TAG St2U serta StU2 yang lebih tinggi dibandingkan dengan interval suhu di bawah atau di atasnya. Fraksionasi minyak kelapa terjadi lebih efektif pada suhu kristalisasi yang tinggi dan atau pada laju pendinginan kritis yang rendah. Pada perlakuan pendinginan ini, TAG St3 yang bertitik leleh tinggi akan lebih terkonsentrasi pada fraksi stearin sedangkan TAG St2U, StU2, dan MCT akan lebih terkonsentrasi pada fraksi olein, sehingga akan meningkatkan sifat leleh fraksi stearin dan menurunkan sifat leleh fraksi olein.

Kata kunci: fraksionasi minyak, laju pendinginan kritis, minyak kelapa, profil TAG, sifat leleh, suhu kristalisasi

#### ABSTRACT

Dry fractionation will produce a fraction of olein and stearin with different composition of high melting and low melting as well the distribution of triacylglycerol (TAG) in the form of *trisaturated* (St3), *disaturated* (St2U) and *monosaturated* (StU2). This research aimed to study the effect of critical cooling rate and crystallization temperature on the composition and profile of TAG changes as well the melting properties of the fractionated coconut oil products. Coconut oil was heated at 70°C then cooled at different cooling rate to reach various crystallization temperatures. The oil was then stirred at 15rpm and allowed to crystallize at different period of time, and finally fractionated by vacuum filtration using Whatman #40 paper. Fractionation temperatures were the same as crystallization temperatures. The results showed that the critical cooling rate was proportional to the solid-like to liquid-like ratio, the content of St3 and SFC profile of olein fraction but inversely proportional to the content of St2U and StU2 TAG. Interval crystallization temperature between 21.30 and 21.73 °C produced the S/L ratio, the content of St3 TAG and SFC profiles of olein fractions lower and the content of St2U and StU2 TAG higher than the temperature interval below or above it. Coconut oil fractionation more effective in higher crystallization temperature or lower critical cooling rate. In these cooling treatments, St3 TAG which has high melting point would be concentrated at stearin fraction, while St2U and StU2 TAG and MCT would be at olein fraction. Therefore, it will increase melting properties of stearin fraction and decrease olein fraction.

Keywords: coconut oil, critical cooling rates, crystallization temperature, fractionation, melting properties, TAG profile

#### PENDAHULUAN

Laju pendinginan kritis dan suhu kristalisasi berperan penting dalam proses kristalisasi dan fraksionasi minyak kelapa. Laju pendinginan kritis adalah laju pendinginan yang diterapkan saat minyak mencapai suhu 29 °C hingga suhu kristalisasinya. Untuk menghasilkan kristal yang berukuran besar dan tidak mudah meleleh dapat diperoleh dengan menerapkan laju pendinginan kritis yang kurang dari 0,176 °C/menit (Mursalin *et al.* 2013).

<sup>1</sup> Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Jambi, Jalan Raya Jambi-Muara Bulian Km.15 Mendalo Darat, Jambi 36122.

<sup>2</sup> Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680.

<sup>3</sup> SEAFast CENTER, Institut Pertanian Bogor, Jl. Puspa No.1 Kampus IPB Darmaga 16680

\* Penulis korespondensi:

E-mail: mursalin\_murod@yahoo.com

Minyak kelapa mengandung campuran TAG dengan titik leleh tinggi dan rendah. Pada suhu dingin (*winter season*), TAG yang mempunyai titik leleh tinggi akan terkristal menjadi fraksi padat yang disebut dengan stearin, sedangkan TAG yang mempunyai titik leleh rendah akan tetap dalam keadaan cair yang disebut sebagai olein. Dengan proses fraksinasi kering sederhana, minyak kelapa dapat dibagi ke dalam beberapa kelas olein dan stearin.

Prinsip utama dari fraksinasi kering minyak atau lemak adalah berdasarkan pada perbedaan titik leleh komponen TAG penyusunnya dan proses pemisahan secara termomekanis, artinya TAG dengan titik leleh tinggi akan terpisah dari yang bertitik leleh rendah melalui kristalisasi parsial, yang diikuti dengan proses filtrasi (Huey *et al.* 2009; Timms 2005; Calliauw *et al.* 2010). Penerapan suhu kristalisasi yang berbeda dan atau laju pendinginan kritis yang berbeda akan menghasilkan jenis dan jumlah TAG yang terkristalisasi berbeda pula, begitu pula dengan komposisi, profil dan sifat leleh TAG yang ada pada fraksi stearin dan olein yang akan dihasilkan di akhir proses, tentu akan berbeda pula.

Fraksinasi kering akan menghasilkan fraksi olein dengan kandungan lemak jenuh lebih sedikit dan asam lemak takjenuh yang lebih banyak jika dibandingkan dengan minyak asal atau fraksi stearinnya. Asam lemak jenuh akan lebih terkonsentrasi pada fraksi stearin (Shi *et al.* 2001; Zaliha *et al.* 2004; Huey *et al.* 2009; Vereecken *et al.* 2010). Minyak sawit yang mengandung masing-masing 44,0 dan 39,2% asam palmitat dan oleat, jika difraksinasi akan menyebabkan berkurangnya palmitat hingga tinggal 39,8% dan meningkatnya asam oleat menjadi 42,5% dalam fraksi olein (Mamat *et al.* 2005). Minyak sawit kaya-oleat yang difraksinasi kering menghasilkan fraksi olein dengan kandungan asam lemak takjenuh yang lebih tinggi. Perbedaan utama antara minyak sawit kaya oleat dengan fraksi olein hasil fraksinasinya adalah kandungan asam palmitat dan stearat yang lebih rendah dan kandungan asam oleat yang lebih tinggi pada fraksi olein. Kandungan asam oleatnya 44,3% berbanding 48,4%, linoleatnya 10,8% berbanding 11,9%, palmitatnya 28,3% berbanding 30,4% dan stearatnya 10,2% berbanding 13,0% (Ramli *et al.* 2008).

Kandungan asam oleat dalam fraksi olein semakin meningkat dengan semakin menurunnya suhu kristalisasi. Fraksi cair memiliki kandungan asam oleat pada kisaran 60,1–63,1% dibandingkan dengan hanya 59,0% di minyak asalnya. Peningkatan kandungan asam oleat ini disertai dengan penurunan kandungan asam palmitat dan stearat, sedangkan asam lemak lainnya tidak menunjukkan perubahan yang nyata. Meskipun terdapat perbedaan proporsi kandungan asam lemak jenuh-takjenuh pada fraksi cair hasil fraksinasi minyak sawit kaya oleat, pengaruhnya pada kinetika dan mekanisme kristalisasi fraksi ini tidak terlalu terlihat secara signifikan pada suhu kristalisasi tinggi, tetapi terlihat berbeda sekali saat diamati pada suhu kristalisasi yang paling rendah, yaitu pada suhu 4 °C (Ramli *et al.* 2008).

Suhu fraksinasi yang lebih rendah menghasilkan olein dengan kandungan asam lemak jenuh yang lebih sedikit tetapi asam lemak tak jenuh lebih banyak dibandingkan jika fraksinasi dilakukan di suhu yang lebih tinggi. Pada suhu fraksinasi 15 °C, asam lemak utama dalam olein, yang dihasilkan dari fraksinasi campuran 80% RBD minyak sawit dengan 20% minyak bunga matahari, adalah palmitat (30,6%), oleat (38,4%), dan linoleat (24,9%). Pada suhu fraksinasi 18 °C, ada peningkatan asam palmitat, yaitu menjadi 31,1%, sedangkan asam oleat dan linoleat masing-masing berkurang menjadi 38,2 dan 24,6%. Suhu fraksinasi 21 °C menghasilkan olein dengan kandungan asam palmitat tertinggi, yaitu 32,0%, jumlah asam oleat menurun menjadi 38,1%, dan asam linoleat menjadi 23,8% (Mamat *et al.* 2005).

Pada penelitian ini akan dievaluasi bagaimana pengaruh laju pendinginan kritis dan suhu kristalisasi pada perubahan komposisi dan profil TAG dan sifat pelelehan produk fraksinasi minyak kelapa. Dengan mengetahui bagaimana laju pendinginan kritis dan suhu kristalisasi mempengaruhi komposisi, profil dan sifat leleh TAG produk akhir fraksinasi, efektivitas, dan efisiensi produksi bagi pengembangan produk olahan berbasis minyak kelapa akan dapat diwujudkan.

## METODE PENELITIAN

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *refined bleached deodorized coconut oil* dari PT Barco, Jakarta, dan standar TAG untuk analisis komposisi TAG. Fraksinasi kering yang diterapkan merupakan modifikasi cara yang dilakukan oleh Zaliha *et al.* (2004) dan Chaleepa *et al.* (2010). Minyak kelapa sebanyak 112 kg dipanaskan pada suhu 70 °C selama 10 menit kemudian didinginkan secara perlahan dengan beragam laju pendinginan (0,1–0,8 °C/menit) hingga dicapai suhu kristalisasi yang diinginkan, yaitu dari 18,0–22,5 °C. Setelah suhu kristalisasi tercapai, suhu minyak dijaga tetap konstan hingga akhir proses. Pengamatan dilakukan secara berkala sebanyak 6 kali dimulai setelah beberapa saat minyak mencapai suhu kristalisasi. Selama pendinginan, minyak diaduk dengan kecepatan 15 rpm. Fraksinasi dilakukan dengan penyaringan vakum menggunakan kertas Whatman #40 pada suhu yang sama dengan suhu kristalisasi sehingga dihasilkan fraksi padat (stearin) dan fraksi cair (olein).

Kristalisator yang digunakan terdiri atas 7 rangkaian peralatan utama, yaitu (1) tangki kristalisator minyak dengan sistem *double jacket* berkapasitas 120 kg dilengkapi dengan pengaduk mekanis yang bisa diatur kecepatannya, termokopel dan penukar kalor di bagian tengah tangki. (2) *Chamber* pemasok air dingin yang terhubung dengan penukar kalor dalam tangki minyak dilengkapi dengan termokopel dan pompa. (3) Sirkuit elektronik untuk mengatur suhu air di *chamber* dilengkapi dengan pompa otomatis untuk mengalirkan air dingin dari *chiller* berdasarkan program pendinginan yang ditetapkan. (4) *Chiller* yang digunakan untuk

memasok air dingin ke *chamber* pendingin. (5) Komputer untuk mengatur sistem urutan perlakuan pendinginan dan untuk merekam perubahan suhu minyak dan air pendingin selama pendinginan dan kristalisasi. (6) *Outlet* air dari *chamber* pendingin jika tidak ingin disirkulasikan ke *chiller*. (7) *Inlet* air dari kran ke *chamber* pendingin jika tidak ingin digunakan air dingin dari *chiller*.

Sampel ditarik dengan cara mengambil minyak beku sebanyak 125–250 mL yang berasal dari berbagai posisi pada tangki kristalisator lalu difraksionasi untuk memperoleh baik fraksi stearin maupun fraksi olein. Penarikan sampel dilakukan 6 kali pada saat minyak berada pada fase kristalisasi, yaitu fase setelah tahap pendinginan kritis saat suhu minyak dipertahankan konstan.

Parameter yang dianalisis adalah profil dan komposisi TAG, yang dilakukan dengan metode AOCS *Official Methods* Ce 5c (2005) menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi dan detektor indeks refraksi, profil SFC yang dilakukan dengan metode IUPAC 2.150 ex 2.323, 1987 menggunakan *Bruker Minispec PC 100 NMR Analyzer* dan profil SMP dengan metode AOCS *Official Methods* Cc 3-25 (2005).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pola Perubahan Profil TAG berdasarkan Proporsi S/L

Hasil analisis profil TAG sebelum dan sesudah fraksionasi menunjukkan bahwa terdapat 12 macam TAG utama penyusun minyak kelapa, yaitu CpCaLa, CaCaLa, CaLaLa, LaLaLa, LaLaO, LaLaM, LaMP, LaMM, LaMO, MPO, dan PPL; dengan Cp adalah kaprilat, Ca adalah kaprat, La adalah laurat, O adalah oleat, M adalah miristat, P adalah palmitat dan L adalah linoleat. Fraksionasi kering dijalankan atas prinsip perbedaan titik leleh TAG penyusun minyak (Huey *et al.* 2009; Timms 2005; Calliau *et al.* 2010), oleh karena itu, ke-12 TAG penyusun minyak kelapa dibagi dalam 2 kelompok, yaitu kelompok yang mudah terkristalisasi atau *solid-like* (S) dan kelompok yang sukar terkristalisasi atau *liquid-like* (L). Yang termasuk kelompok S adalah LaLaLa, LaLaM, LaMP dan LaMM sedangkan yang termasuk kelompok L adalah CpCaLa, CaCaLa, CaLaLa, LaLaO, LaMO, MPO, dan PPL. Berdasarkan proporsi S/L, fraksi stearin memiliki nilai S/L yang lebih dari 0,5 sedangkan fraksi olein memiliki nilai S/L kurang dari 0,5. Semakin kecil nilai S/L berarti semakin banyak proporsi TAG yang sukar terkristalisasi berada dalam fraksi minyak.

Pada penelitian sebelumnya diketahui bahwa TAG rantai sedang atau *medium chain triglycerides* (MCT) lebih terkonsentrasi dalam fraksi olein selama fraksionasi kering minyak kelapa. Oleh karena itu, perubahan profil TAG produk fraksionasi kering minyak kelapa akan dilihat pada fraksi olein saja. Pada fraksionasi satu tahap, seperti penelitian ini, perubahan yang terjadi pada salah satu fraksi akan

menggambarkan perubahan yang terjadi pada fraksi lainnya, secara *inversely*.

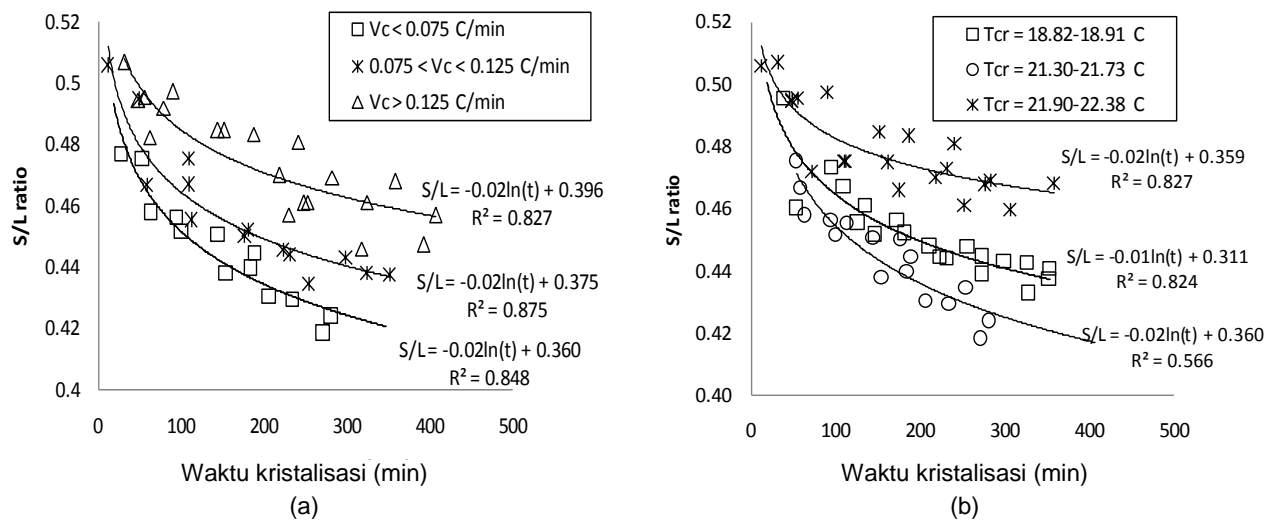
Proporsi S/L pada fraksi olein minyak kelapa pada semua perlakuan pendinginan cenderung menurun sedangkan pada fraksi stearin akan meningkat sebanding dengan semakin lamanya proses kristalisasi diterapkan. Pola perubahan proporsi S/L pada fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi dipengaruhi secara kuat oleh laju pendinginan kritis, lama proses kristalisasi, dan perbedaan suhu kristalisasi.

Laju pendinginan kritis berbanding lurus dengan proporsi S/L pada fraksi olein yang dihasilkan selama proses kristalisasi. Pada kisaran laju pendinginan kritis yang dipelajari, semakin rendah laju pendinginan kritis semakin rendah proporsi S/L, begitu pula sebaliknya (Gambar 1a). Perubahan proporsi S/L fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada berbagai laju pendinginan kritis yang dipelajari adalah sebagai berikut:  $S/L = -0,02 \ln(t) + 0,360$  untuk  $v_c < 0,075$  °C/menit;  $S/L = -0,02 \ln(t) + 0,375$  untuk  $0,075 < v_c < 0,125$  °C/menit; dan  $S/L = -0,02 \ln(t) + 0,396$  untuk  $v_c > 0,125$  °C/menit.

Penurunan proporsi S/L fraksi olein minyak kelapa selama waktu kristalisasi ternyata dipengaruhi juga oleh suhu kristalisasi ( $T_{cr}$ , °C). Pengaruh suhu kristalisasi pada pola perubahan proporsi S/L fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi, dapat dilihat pada Gambar 1b. Terlihat bahwa interval suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan proporsi S/L yang lebih rendah daripada interval suhu di bawah atau di atasnya. Perubahan proporsi S/L fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi di berbagai interval suhu kristalisasi yang dipelajari adalah sebagai berikut:  $S/L = -0,02 \ln(t) + 0,360$  untuk  $21,30 < T_{cr} < 21,73$  °C;  $S/L = -0,01 \ln(t) + 0,311$  untuk  $18,82 < T_{cr} < 18,91$  °C; dan  $S/L = -0,02 \ln(t) + 0,359$  untuk  $21,90 < T_{cr} < 22,38$  °C.

Suhu kristalisasi pada interval 21,30–21,73 °C menghasilkan proporsi S/L yang lebih rendah daripada interval suhu di bawah maupun di atasnya. Hal ini berarti bahwa pada kisaran suhu kristalisasi tersebut TAG yang bersifat *solid-like* berada dalam fraksi cair dengan jumlah paling sedikit, yang mengindikasikan bahwa tingkat pemisahan TAG berdasarkan titik leleh (kemudahan terkristal) pada kisaran suhu tersebut terjadi lebih efektif. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Mursalin *et al.* (2013) yang mengungkapkan bahwa kristalisasi pada interval suhu 21,30–21,73 °C menghasilkan kristal yang lebih stabil dengan ukuran yang lebih besar dan mudah untuk dipisahkan dengan filtrasi vakum.

Suhu kristalisasi yang rendah menghasilkan ukuran kristal yang terbentuk relatif lebih kecil sehingga banyak kristal yang ikut tersaring dan tercampur ke dalam fraksi olein saat dilakukan filtrasi vakum. Untuk suhu kristalisasi yang tinggi, diduga proses kristalisasi tidak terjadi secara intensif sehingga masih banyak TAG yang bertitik leleh tinggi dan bersifat *solid-like* (S) yang belum sempat terkristalkan dan dihitung sebagai fraksi olein.



Gambar 1 Hubungan antara lama kristalisasi dan pola proporsi S/L fraksi olein minyak kelapa di 3 kelompok laju pendinginan kritis (a); dan 3 kelompok suhu kristalisasi (b).  $v_c$  = laju pendinginan kritis,  $T_{cr}$  = suhu kristalisasi; S/L= proporsi TAG titik leleh tinggi/rendah;  $t$  = lama kristalisasi.

### Pola Perubahan Kandungan TAG St3 pada Fraksi Olein Minyak Kelapa

Wujud padat-cair minyak sangat ditentukan oleh komposisi TAG penyusunnya; komposisi TAG yang berbeda akan menghasilkan titik cair minyak yang berbeda pula (O'Brien 2004; Huey *et al.* 2009). Berdasarkan jenuh-takjenuhnya, TAG minyak digolongkan dalam 4 jenis, yaitu St3, St2U, StU2, dan U3. Akan tetapi yang ada dalam minyak kelapa hanya ada 3, yaitu St3, St2U, dan StU2. Kelompok TAG yang tergolong sebagai St3 adalah CpCaLa, CaCaLa, CaLaLa, LaLaLa, LaLaM, LaMP, dan LaMM; 4 jenis TAG yang disebut pertama merupakan MCT yang bertitik leleh sangat rendah, kecuali LaLaLa, dan 3 jenis TAG terakhir ditambah LaLaLa merupakan St3 bertitik leleh tinggi, dan menjadi TAG utama penyusun fraksi stearin. Kelompok TAG yang tergolong sebagai St2U adalah LaLaO, LaMO, MPO, dan PPL. Kelompok TAG yang tergolong sebagai StU2 adalah MOO. Komposisi 3 jenis TAG ini dalam produk fraksionasi kering minyak kelapa akan sangat berbeda, bergantung pada laju pendinginan kritis, suhu kristalisasi dan lamanya proses kristalisasi diterapkan.

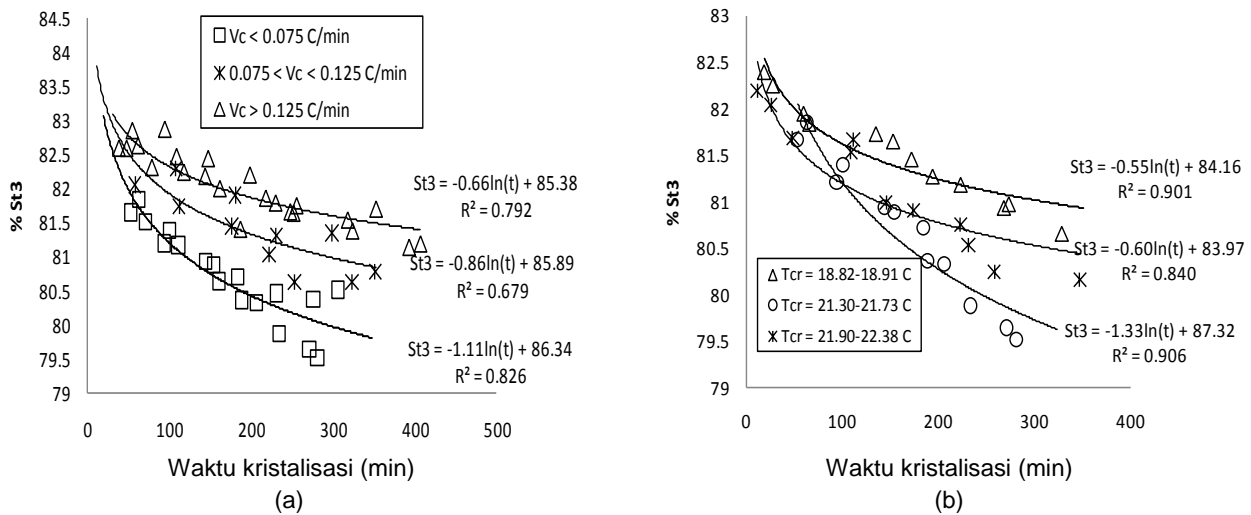
Kandungan St3 selama proses kristalisasi akan menurun pada fraksi olein dan meningkat pada fraksi stearin, sebanding dengan semakin lamanya proses kristalisasi diterapkan. Pola perubahan St3 fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi dipengaruhi secara kuat oleh laju pendinginan kritis, lama proses kristalisasi, dan perbedaan suhu kristalisasi yang diterapkan.

Laju pendinginan kritis berbanding lurus dengan kandungan St3 dalam fraksi olein hasil fraksionasi minyak kelapa. Pada kisaran laju pendinginan kritis yang dipelajari, semakin rendah laju pendinginan kritis, semakin sedikit jumlah St3 dalam fraksi olein, begitu pula sebaliknya (Gambar 2a). Perubahan kandungan St3 fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada berbagai laju pendinginan kritis yang

dipelajari dapat dijelaskan dengan persamaan:  $St3 = -0,66 \ln(t) + 85,38$  untuk  $v_c < 0,075$  °C/menit; untuk  $St3 = -0,86 \ln(t) + 85,89$   $0,075 < v_c < 0,125$  °C/menit; dan  $St3 = -1,11 \ln(t) + 86,34$  untuk  $v_c > 0,125$  °C/menit.

Peningkatan kandungan St3 fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi dipengaruhi juga oleh suhu kristalisasi ( $T_{cr}$ , °C). Pengaruh bersama suhu kristalisasi dan laju pendinginan kritis pada pola perubahan kandungan St3 fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi, khususnya untuk laju pendinginan kritis yang kurang dari 0,125 °C/menit, dapat dilihat pada Gambar 2b. Interval suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan jumlah kandungan St3 yang lebih rendah daripada interval suhu di bawah atau di atasnya. Perubahan kandungan St3 non MCT fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,125 °C/menit di interval suhu kristalisasi yang dipelajari dapat dijelaskan dengan persamaan:  $St3 = -1,33 \ln(t) + 87,32$  untuk  $21,30 < T_{cr} < 21,73$  °C;  $St3 = -0,55 \ln(t) + 84,16$  untuk  $18,82 < T_{cr} < 18,91$  °C; dan  $St3 = -0,60 \ln(t) + 83,97$  untuk  $21,90 < T_{cr} < 22,38$  °C.

Rendahnya kandungan St3 dalam fraksi olein menunjukkan bahwa pemisahan fraksi tersebut dari fase padatnya berjalan dengan efektif, karena St3 yang tergolong TAG bertitik leleh tinggi seharusnya terkonsentrasi di dalam fraksi stearin. Suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan fraksi olein dengan kandungan St3 lebih rendah dibandingkan dengan interval suhu kristalisasi di bawah maupun di atasnya. Hal ini dapat dimengerti karena penelitian sebelumnya mengungkapkan bahwa pada interval suhu tersebut kristal yang dihasilkan berukuran lebih besar dan lebih stabil sehingga lebih mudah dipisahkan saat fraksionasi menggunakan filtrasi vakum (Mursalin *et al.* 2013). Kristalisasi pada suhu yang lebih rendah dari 21,30–21,73 °C menyebabkan pembentukan kristal dengan stabilitas dan ukuran yang relatif lebih kecil sehingga saat fraksionasi banyak St3 dan TAG bertitik leleh tinggi ikut terbawa ke dalam fraksi olein.



Gambar 2 Hubungan antara lama kristalisasi dan pola perubahan St3 fraksi olein minyak kelapa di 3 kelompok laju pendinginan kritis (a); dan pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,125 °C/menit di 3 kelompok suhu kristalisasi (b).  $v_c$  = laju pendinginan kritis,  $T_{cr}$  = suhu kristalisasi; St3 = TAG *trisaturated*;  $t$  = lama kristalisasi.

Untuk suhu kristalisasi yang tinggi, diduga proses kristalisasi tidak terjadi secara intensif sehingga masih banyak St3 yang tidak terkristalkan dan terhitung sebagai fraksi olein, akibatnya kadar St3 yang terukur akan lebih tinggi.

**Pola Perubahan Kandungan TAG St2U pada Fraksi Olein Minyak Kelapa**

St2U tergolong TAG yang memiliki titik leleh relatif rendah sehingga selama proses kristalisasi jumlahnya cenderung meningkat pada fraksi olein dan sedikit menurun pada fraksi stearin, sebanding dengan semakin lamanya proses kristalisasi diterapkan. Pola perubahan St2U fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi juga dipengaruhi kuat oleh laju pendinginan kritis, lama proses kristalisasi, dan perbedaan suhu kristalisasi yang diterapkan.

Laju pendinginan kritis berbanding lurus dengan kandungan St2U dalam fraksi olein hasil fraksionasi minyak kelapa. Pada kisaran laju pendinginan kritis yang dipelajari, semakin tinggi laju pendinginan kritis akan menghasilkan jumlah St2U yang semakin banyak, begitu pula sebaliknya (Gambar 3a). Perubahan kandungan St2U fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada berbagai laju pendinginan kritis yang dipelajari dapat dijelaskan dengan persamaan sebagai berikut:  $St2U = 0,587 \ln(t) + 12,51$  untuk  $v_c < 0,075 \text{ °C/menit}$ ;  $St2U = 0,641 \ln(t) + 11,78$  untuk  $0,075 < v_c < 0,125 \text{ °C/menit}$ ; dan  $St2U = 0,507 \ln(t) + 12,15$  untuk  $v_c > 0,125 \text{ °C/menit}$ .

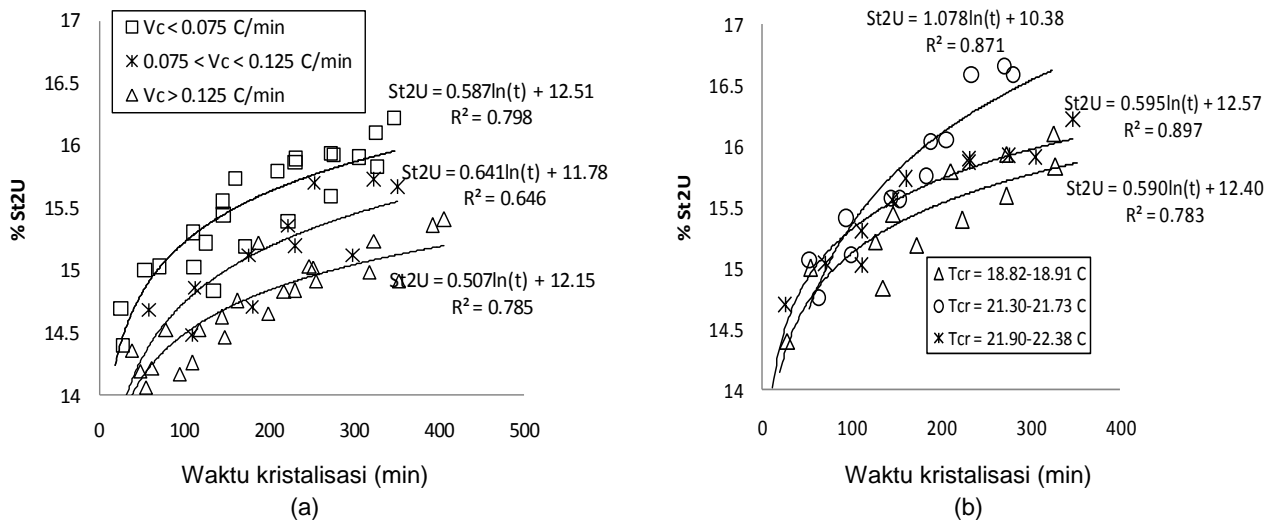
Pengaruh suhu kristalisasi pada pola perubahan kandungan St2U dalam fraksi olein lebih terlihat hanya pada laju pendinginan kritis yang kurang dari 0,125 °C/menit (Gambar 3b). Interval suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan jumlah kandungan St2U yang lebih tinggi daripada interval suhu di bawah atau di atasnya. Perubahan kandungan St2U fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,125 °C/menit di interval suhu kristalisasi yang dipelajari

dapat dijelaskan dengan persamaan:  $St2U = 1,078 \ln(t) + 10,38$  untuk  $21,30 < T_{cr} < 21,73 \text{ °C}$ ;  $St2U = 0,590 \ln(t) + 12,40$  untuk  $18,82 < T_{cr} < 18,91 \text{ °C}$ ; dan  $St2U = 0,595 \ln(t) + 12,57$  untuk  $21,90 < T_{cr} < 22,38 \text{ °C}$ .

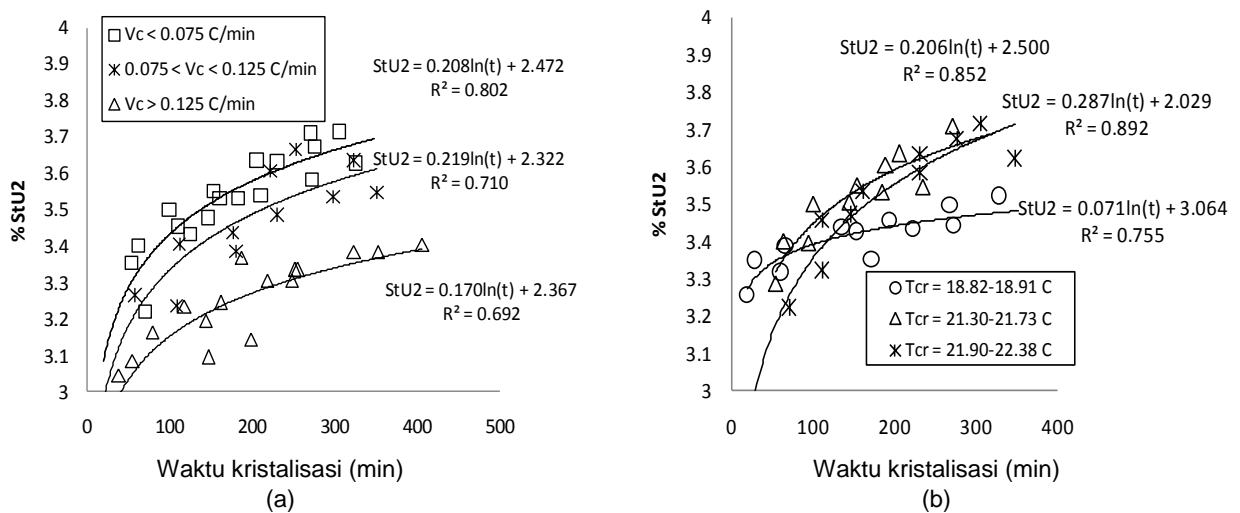
Meningkatnya kandungan St2U dalam fraksi olein selama proses kristalisasi bukan karena penambahan jumlah, melainkan karena berkurangnya komponen TAG bertitik leleh tinggi dari fraksi tersebut sehingga secara proporsional St2U akan terhitung menjadi lebih tinggi dan seolah-olah meningkat atau menjadi lebih banyak dari jumlahnya semula. Suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan fraksi olein dengan kandungan St2U lebih tinggi dibandingkan dengan interval suhu kristalisasi di bawah maupun di atasnya. Hal ini mengindikasikan bahwa pada interval suhu tersebut pemisahan fraksi padat berjalan lebih efektif, tidak banyak komponen St2U yang terperap dalam kristal dan ikut terpisah ke dalam fraksi stearin. Ini membuktikan bahwa interval suhu tersebut adalah interval suhu kristalisasi yang baik dalam fraksionasi kering minyak kelapa skala 120 kg. Kristalisasi minyak kelapa pada suhu lebih rendah atau lebih tinggi menghasilkan kandungan St2U lebih rendah, berarti ada 3 kemungkinan yang menjadi penyebabnya. Pertama adalah karena St2U banyak terperap dalam kristal dan terikut dalam fase padat saat filtrasi vakum, kedua adalah karena TAG bertitik leleh tinggi tidak terlalu banyak terkristalisasi dan dipisahkan sebagai fase padat, dan yang ketiga adalah gabungan dari kedua kemungkinan yang ada tersebut.

**Pola Perubahan Kandungan TAG StU2 pada Fraksi Olein Minyak Kelapa**

StU2 adalah TAG yang memiliki titik leleh rendah dan tergolong sebagai TAG yang *liquid-like* dan cenderung akan terkonsentrasi di dalam fraksi olein pada akhir fraksionasi kering. Oleh karena itu, seyogianya StU2 akan selalu meningkat secara proporsional dalam fraksi olein dan selalu menurun pada fraksi stearin, sebanding dengan semakin



Gambar 3 Hubungan antara lama kristalisasi dan pola perubahan St2U fraksi olein minyak kelapa di 3 kelompok laju pendinginan kritis (a); dan pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,125 °C/menit di 3 kelompok suhu kristalisasi (b).  $v_c$  = laju pendinginan kritis,  $T_{cr}$  = suhu kristalisasi; St2U = TAG *disaturated monounsaturated*;  $t$  = lama kristalisasi.



Gambar 4 Hubungan antara lama kristalisasi dan pola perubahan StU2 fraksi olein minyak kelapa di 3 kelompok laju pendinginan kritis (a); dan pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,125 °C/menit di 3 kelompok suhu kristalisasi (b).  $v_c$  = laju pendinginan kritis,  $T_{cr}$  = suhu kristalisasi; StU2 = TAG *monosaturated diunsaturated*;  $t$  = lama kristalisasi.

lamanya proses kristalisasi diterapkan. Pola perubahan StU2 fraksi olein minyak kelapa selama kristalisasi dipengaruhi kuat oleh laju pendinginan kritis, lama proses kristalisasi, dan perbedaan suhu kristalisasi yang diterapkan.

Laju pendinginan kritis berbanding terbalik dengan kandungan StU2 dalam fraksi olein hasil fraksinasi minyak kelapa. Pada kisaran laju pendinginan kritis yang dipelajari, semakin tinggi laju pendinginan kritis, semakin sedikit jumlah StU2, begitu pula sebaliknya (Gambar 4a). Pola perubahan kandungan StU2 fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada berbagai laju pendinginan kritis yang dipelajari dapat dijelaskan dengan persamaan sebagai berikut:  $StU2=0,208\ln(t)+2,472$  untuk  $v_c < 0,075 \text{ }^\circ\text{C/menit}$ ;  $StU2=0,219\ln(t)+2,322$  untuk  $0,075 < v_c < 0,125 \text{ }^\circ\text{C/menit}$ ; dan  $StU2=0,170\ln(t)+2,367$  untuk  $v_c > 0,125 \text{ }^\circ\text{C/menit}$ .

Pengaruh suhu kristalisasi pada pola perubahan kandungan StU2 dalam fraksi olein lebih terlihat hanya pada laju pendinginan kritis yang kurang dari 0,125 °C/menit (Gambar 4b). Pada semua interval suhu kristalisasi, peningkatan lama kristalisasi akan meningkatkan jumlah StU2 dalam fraksi olein secara logaritmik dan pada interval suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan jumlah kandungan StU2 yang lebih tinggi daripada interval suhu di bawah atau di atasnya. Perubahan kandungan StU2 fraksi olein minyak kelapa selama proses kristalisasi pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,125 °C/menit di interval suhu kristalisasi yang dipelajari dapat adalah sebagai berikut:  $StU2=0,206\ln(t)+2,500$  untuk  $21,30 < T_{cr} < 21,73 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $StU2=0,071\ln(t)+3,064$  untuk  $18,82 < T_{cr} < 18,91 \text{ }^\circ\text{C}$ ; dan  $StU2=0,287\ln(t)+2,029$  untuk  $21,90 < T_{cr} < 22,38 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sama halnya dengan yang terjadi pada TAG St2U, meningkatnya kandungan StU2 dalam fraksi olein

selama proses kristalisasi bukan karena penambahan jumlah TAG tersebut selama proses kristalisasi. StU2 tergolong TAG yang memiliki titik leleh sangat rendah sehingga tidak akan terkristalisasi dan terpisah ke fraksi stearin atau berkurang jumlahnya dalam fraksi olein, kecuali karena terjepit di antara kristal yang dan terbawa ke dalam fraksi stearin. Sekali lagi, hal ini mengindikasikan bahwa suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C, yang menghasilkan fraksi olein dengan kandungan StU2 lebih tinggi dibandingkan dengan interval suhu kristalisasi di bawah maupun di atasnya, adalah interval suhu kristalisasi terbaik dalam fraksionasi kering minyak kelapa skala 120 kg.

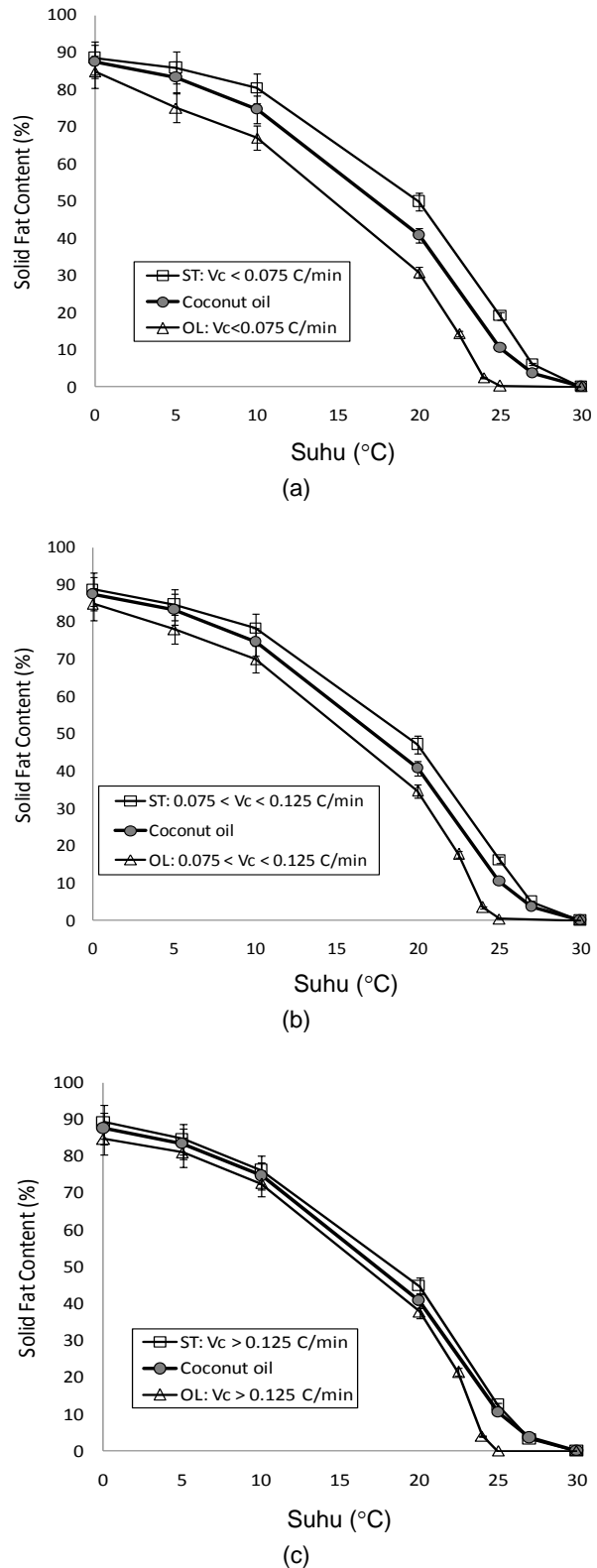
**Pola Perubahan Profil SFC Produk Fraksionasi Minyak Kelapa**

SFC dari setiap fraksi yang dihasilkan dari semua kombinasi perlakuan laju pendinginan kritis dan suhu kristalisasi diukur sebagai fungsi dari suhu. Pada Gambar 5 dapat dilihat profil SFC fraksi olein dan stearin hasil fraksionasi minyak kelapa pada 3 jenis laju pendinginan kritis serta SFC minyak kelapa sebagai pembanding. Profil SFC minyak kelapa mengalami perubahan secara nyata setelah mengalami fraksionasi. Perbedaan profil SFC fraksi olein dan stearin menunjukkan efektivitas fraksionasi yang telah dilakukan. Laju pendinginan kritis ternyata berpengaruh kuat pada efektivitas fraksionasi minyak kelapa, yang ditunjukkan oleh perbedaan profil SFC kedua fraksi dibandingkan dengan profil SFC minyak kelapa sebelum fraksionasi. Laju pendinginan kritis kurang dari 0,075 °C/menit menghasilkan efektivitas fraksionasi yang paling tinggi (Gambar 5a). Semakin tinggi laju pendinginan kritis, semakin kurang efektif tingkat pemisahan kedua fraksi (Gambar 5b dan c). Hal ini terutama disebabkan oleh semakin banyaknya MCT, TAG St2U dan StU2 cair yang terjepit dan ikut tersaring bersama TAG St3 padat ke dalam fraksi stearin atau karena semakin banyaknya TAG St3 padat yang lolos dari saringan dan masuk ke dalam fraksi olein. Kemungkinan pertama kecil peluangnya untuk terjadi, karena fraksi padat minyak hanya dapat menjerap fraksi cairnya bila ukuran kristal yang terbentuk sangat besar, sebaliknya kemungkinan kedua adalah yang paling mungkin, yaitu karena kristal yang terbentuk berukuran kecil.

TAG St3 yang banyak berada pada fraksi stearin menyebabkan terjadinya peningkatan sifat leleh fraksi tersebut dibandingkan dengan minyak kelapa sebelum difraksionasi. Hal ini sesuai dengan pendapat Hashimoto *et al.* (2001), bahwa TAG St3 yang bertitik leleh tinggi dalam produk minyak akan meningkatkan sifat pelelehannya. Hasil pengamatan ini menunjukkan bahwa laju pendinginan kritis berbanding terbalik dengan peningkatan sifat leleh fraksi stearin dan berbanding lurus dengan penurunan sifat leleh fraksi olein.

Pengaruh suhu kristalisasi pada profil SFC produk fraksionasi minyak kelapa dapat dilihat pada Gambar 6. Pada Gambar 6c terlihat bahwa pada suhu kristalisasi yang tinggi pemisahan fraksi olein dari

stearin minyak kelapa lebih efektif (ditandai dengan jarak profil SFC kedua fraksi dengan SFC minyak kelapa sebelum fraksionasi yang lebih jauh). Hal ini

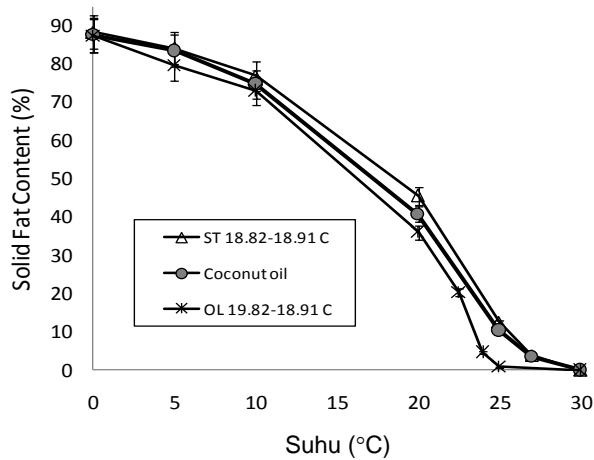


Gambar 5 Profil SFC minyak kelapa pada fraksi olein dan stearin sebelum dan sesudah fraksionasi pada laju pendinginan kritis kurang dari 0,075 (a), antara 0,075–0,125 (b), dan lebih dari 0,125 °C/menit (c); OL = olein; ST = stearin;  $v_c$  = laju pendinginan kritis.

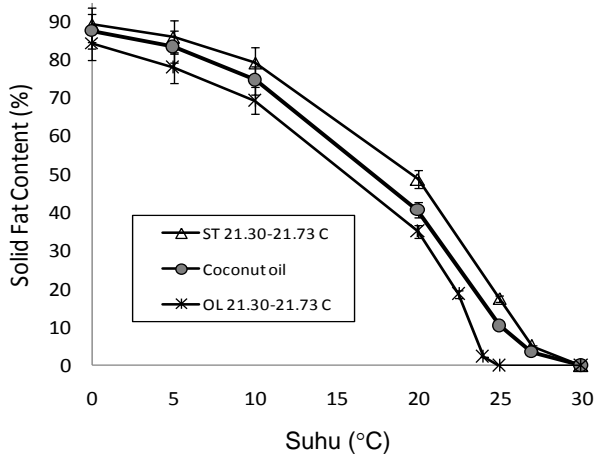
menunjukkan bahwa suhu kristalisasi minyak kelapa berbanding lurus dengan efektivitas fraksionasinya.

Penurunan sifat leleh pada fraksi olein dan peningkatan pada fraksi stearin terlihat dalam rentang yang sempit, tetapi dapat dicatat bahwa suhu

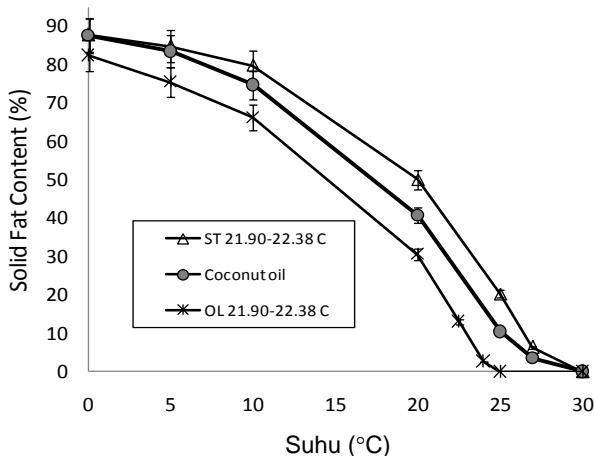
kristalisasi yang rendah akan menghasilkan profil SFC tertinggi pada fraksi olein di interval suhu 0–20 °C dan terendah pada fraksi stearin. Dengan kata lain dapat dikatakan bahwa suhu kristalisasi berbanding terbalik dengan profil SFC fraksi olein tetapi berbanding lurus dengan profil SFC fraksi stearin.



(a)



(b)



(c)

Gambar 6 Profil SFC minyak kelapa pada fraksi olein dan stearin sebelum dan sesudah fraksionasi pada suhu kristalisasi 18,82–18,91 °C (a); suhu kristalisasi antara 21,30–21,73 °C (b); suhu kristalisasi 21,90–22,38 °C (c); OL = olein; ST = stearin;  $T_{Cr}$  = suhu kristalisasi.

## KESIMPULAN

Laju pendinginan kritis berbanding lurus dengan proporsi S/L, dan kandungan TAG St3 fraksi olein minyak kelapa tetapi berbanding terbalik dengan kandungan TAG St2U dan StU2 fraksi olein. Interval suhu kristalisasi 21,30–21,73 °C menghasilkan proporsi S/L dan kandungan St3 fraksi olein lebih rendah dan kandungan TAG St2U serta StU2 yang lebih tinggi dibandingkan dengan interval suhu di bawah atau di atasnya.

SFC merupakan fungsi dari suhu kristalisasi, pada suhu kristalisasi yang tinggi akan dihasilkan SFC yang rendah di fraksi olein tetapi tinggi pada fraksi stearin. Suhu kristalisasi berbanding terbalik dengan SFC olein dan berbanding lurus dengan SFC stearin.

Fraksionasi minyak kelapa terjadi lebih efektif pada suhu kristalisasi yang tinggi dan atau pada laju pendinginan kritis yang rendah. Pada perlakuan pendinginan ini, TAG St3 yang bertitik leleh tinggi akan lebih terkonsentrasi pada fraksi stearin sedangkan TAG St2U, StU2 dan MCT akan lebih terkonsentrasi pada fraksi olein, sehingga akan meningkatkan sifat leleh fraksi stearin dan menurunkan sifat leleh fraksi olein.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi atas bantuan dana penelitian program Hibah Doktor tahun 2012 dan SEAFast Center IPB yang telah menyediakansarana penelitian.

## DAFTAR PUSTAKA

- Calliauw G, Fredrick E, Gibon V, De Greyt W, Wouters J, Foubert I, Dewettinck K. 2010. On the fractional crystallization of palm olein: solid solutions and eutectic solidification. *Food Res Internat.* 43: 972–981.
- Chaleepa K, Szepes A, Ulrich J. 2010. Effect of additives on isothermal crystallization kinetics and physical characteristics of coconut oil. *Chem Phys Lipids.* 163(4): 390–396.
- Hashimoto S, Nezu T, Arakawa H, Ito T, Maruzeni S. 2001. Preparation of sharp-melting hard palmid fraction and its use as hard butter in chocolate. *J Am Oil Chem Soc.* 78: 455–460.



- Huey SM, Hock CC, Lin SW. 2009. Characterization of low saturation palm oil products after continuous enzymatic interesterification and dry fractionation. *J Food Sci.* 74(4): E177–E183.
- Mamat H, Aini IN, Said MY, Jamaludin R. 2005. Physicochemical characteristics of palm oil and sunflower oil blends fractionated at different temperatures. *Food Chem.* 91:731–736.
- Mursalin, Hariyadi P, Purnomo EH, Andarwulan N, Fardiaz D. 2013. Fraksionasi kering minyak kelapa menggunakan kristalisator skala 120 kg untuk menghasilkan fraksi minyak kaya triasilgliserol rantai menengah. *J Littri.* 19(1): 41–49.
- O'Brien RD. 2004. *Fats and oils; formulating and processing for applications.* Washington, D.C(US): CRC Press LLC.
- Ramli MR, Siew WL, Cheah KY. 2008. Properties of high-oleic palm oils derived by fractional crystallization. *J Food Sci.* 73(3): 140–145.
- Shi Y, Smith CM, Hartel RW. 2001. Compositional effects on milk fat crystallization. *J Dairy Sci.* 84(11): 2392–2401.
- Timms RE. 2005. Fractional crystallisation—the fat modification process for 21<sup>st</sup> century. *Eur J Lipid Sci Technol.* 107: 48–57.
- Vereecken J, Foubert, Smith KW, Sassano GJ, Dewettinck K. 2010. Crystallization of model fat blends containing symmetric and asymmetric monounsaturated triacylglycerols. *Eur J Lipid Sci Technol.* 112: 233–245.
- Zaliha O, Chong CL, Cheow CS, Nur Izzah AR, Kellens MJ. 2004. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. *J Food Chem.* 86(2): 245–250.