

## MODEL ISOTERM KESETIMBANGAN ADSORPSI ORYZANOL DALAM MINYAK BEKATUL PADA ADSORBEN SILIKA GEL DENGAN FASE GERAK n-HEKSANA:ASETON

Ari Diana Susanti<sup>1\*</sup>, Wahyudi Budi Sediawan<sup>2</sup>, S.K. Wirawan<sup>3</sup>, Budhijanto<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Jl. Ir. Sutami No. 36A 57315

<sup>2</sup>Mahasiswa Pasca Sarjana Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Jl. Grafika No.2 55281

<sup>34</sup> Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Jl. Grafika No.2 55281

\*[ariediana@uns.ac.id](mailto:ariediana@uns.ac.id)

### ABSTRAK

Oryzanol merupakan senyawa fitokimia yang penting dalam bidang farmasi, kosmetika, dan pangan fungsional. Oryzanol diperoleh sebagai produk samping pertanian padi. Isolasi dan purifikasi diperlukan untuk meningkatkan konsentrasi oryzanol. Salah satu metode pemungutan oryzanol adalah proses adsorpsi berkonsep kromatografi. Pengembangan konsep tersebut memerlukan kuantifikasi proses adsorpsi. Studi ini ditujukan untuk mempelajari kesetimbangan adsorpsi oryzanol dengan menggunakan fase gerak n-Heksana: Aseton = (85: 15). Model kesetimbangan yang digunakan adalah koefisien distribusi, Freundlich, dan Langmuir. Isoterm Freundlich menunjukkan keberhasilan dalam menggambarkan proses adsorpsi ini. Kajian termodinamika menunjukkan bahwa proses adsorpsi oryzanol dalam minyak bekatul menggunakan adsorben silika gel bersifat spontan, eksotermis, dan mengikuti mekanisme fisis pada kisaran suhu yang dicoba.

**Kata kunci:** adsorpsi, kesetimbangan, oryzanol, minyak bekatul

### ABSTRACT

*Oryzanol is an important phytochemical used in pharmaceutical, cosmetics and functional food. Its recovery as by product of rice farming. For practical usage, isolation and purification would be necessary due to the low concentration of oryzanol in crude rice bran oil (0.9-2.9%). Several separation methods have been developed, one of this methods is adsorption-based process that is a continuous chromatography concept. The concept requires quantification of its rate processes. In this study investigated equilibrium of oryzanol adsorption. N-Hexane: Acetone = (85: 15) was used as the mobile phase. The equilibrium models applied were coefficient distribution, Freundlich, and Langmuir with the values of the parameters calculated from experimental data. The Freundlich equilibrium models are most suitable for explaining the process. Thermodynamic parameters of the adsorption further confirmed the exothermic nature, physical mechanism and spontaneous for the experimental range temperatures.*

**Keywords :** adsorption, equilibrium, oryzanol, rice bran oil

### PENDAHULUAN

Oryzanol adalah senyawa *nutraceutical* bernilai ekonomi tinggi dalam bidang nutrisi (anti kanker dan anti kolesterol), farmasi (produksi obat penenang), dan kosmetik (krim dan lipstik) (Danielski dkk., 2005; Da Silva dkk., 2005). Oryzanol paling banyak ditemui dalam minyak bekatul (*Rice Bran Oil*, RBO) sebanyak 0,9 – 2,9% (Diack dan Saska, 1994).

Oryzanol memberikan efek *hypocholesteromic* (Seetharamaiah dan Chandrasekhara, 1989; Xu dan Godber, 2001) dan kekuatan antioksidannya hampir empat kali lipat dari senyawa vitamin E (tokoferol dan tokotrienol) (Hiramitsu dan Armstrong, 1991).

Indonesia merupakan produsen padi terbesar ketiga di dunia dengan produksi sebanyak 65 juta ton/tahun (FAO, 2009). Hal

ini menunjukkan sumber oryzanol yang melimpah yang pemanfaatannya hingga saat ini untuk peternakan. Sedangkan Jepang, China, Korea, dan Thailand yang telah melakukan pemanfaatan bekatul (Rukmini dan Raghuran, 1991).

Metode adsorpsi banyak dipilih dalam industri minyak nabati (Boki et al., 1994) dan tahap penghilangan asam lemak bebas dan produk oksidasi lain (Toro-Vazquez dan Mendez-Montealvo, 1995). Pemungutan karoten dan vitamin E dari minyak juga menggunakan proses adsorpsi (Baharin dkk., 1998; Chu dkk., 2004). Prosedur kromatografi berprinsip adsorpsi dinilai sangat efisien untuk pemungutan senyawa *trace*, tetapi *scale-up* untuk kapasitas komersial perlu diteliti lebih lanjut (Lai dkk., 2009).

Sejumlah model matematis telah dikembangkan untuk mengkuantifikasi proses adsorpsi yang berlangsung isothermal, diantaranya model koefisien distribusi atau model Henry, model Freundlich, model Langmuir, dan lain-lain (Seader dkk., 2011).

### Model isotherm Freundlich

Model Isotherm Freundlich menggunakan asumsi bahwa adsorpsi terjadi secara fisika dan merupakan persamaan empirik, yang dinyatakan dengan persamaan:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

$K_F$  adalah konstanta freundlich terkait dengan kapasitas adsorpsi dan  $1/n_F$  adalah konstanta freundlich terkait dengan faktor heterogenitas/intensitas adsorpsi.

### Model isotherm Langmuir

Langmuir mengasumsikan bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs aktif yang proporsional dengan luas permukaan. Masing-masing situs aktif ini hanya dapat mengadsorpsi satu molekul, sehingga adsorpsi hanya terbatas pada pembentukan lapis tunggal (mono layer). Formulasi model isotherm Langmuir adalah:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

$K_L$  adalah konstanta Langmuir terkait dengan afinitas situs adsorpsi (L/mol). Jika nilai  $K_L$  lebih besar maka adsorben mampu menyerap lebih banyak adsorbat karena afinitasnya lebih kuat (Do, 1998).

### Model isotherm koefisien distribusi

Model Isotherm ini diberikan dengan korelasi:

$$q_e = K_d C$$

Model isotherm ini bermanfaat untuk investigasi parameter termodinamika proses dengan mempertimbangkan nilai ( $\Delta G^0$ ), ( $\Delta H^0$ ), dan ( $\Delta S^0$ ). Korelasi parameter termodinamika tersebut diberikan sebagai:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

## METODE

### Bahan

Minyak bekatul komersial produksi Amorn Chai Ltd. Thailand. Oryzanol diperoleh dari Tokyo Chemical Industries Co., Ltd. dengan kemurnian lebih dari 99% sesuai spesifikasi yang tercantum digunakan secara langsung tanpa pemurnian lanjut. Silika gel 60 F<sub>254</sub>, n-heksana, aseton, dan bahan kimia lain dengan tingkat kemurnian PA diperoleh dari Merck KGaA. Semua bahan diperoleh dari sumber komersial.

Percobaan kesetimbangan adsorpsi dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Adsorben silika gel dan minyak bekatul yang telah diketahui konsentrasi oryzanolnya dimasukkan ke dalam flakon. Batang pengaduk (*magnetic stirrer rod*) dimasukkan dalam flakon dan disegel dengan *aluminium foil* menggunakan *parafilm* kemudian *magnetic stirrer* dioperasikan pada kecepatan menengah untuk menjaga adsorben silika tidak keluar dari sistem cairan. Setelah dua jam operasi, cairan disaring menggunakan kertas saring dan filtrat dianalisa konsentrasi oryzanolnya secara spektrofotometri UV-Vis Spectrophotometer Hitachi model U-2900. Jumlah oryzanol yang teradsorpsi oleh silika dihitung sebagai selisih oryzanol awal dan oryzanol terukur pada akhir kesetimbangan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil percobaan adsorpsi untuk suhu berbagai suhu disampaikan dalam Tabel 1. Suhu percobaan dipilih dengan menyesuaikan suhu ruangan dan dibatasi oleh titik didih aseton dan n-heksana. Titik didih aseton sebesar 56,5 C dan titik didih n-heksana 68,7C.

Oleh karena itu variasi suhu hanya hingga suhu 40 C untuk minimasi penguapan fase gerak yang berakibat perubahan komposisi dan konsentrasi oryzanol terukur yang mengalami pergeseran

Tabel 3. Konsentrasi Oryzanol pada Kesetimbangan (Ce) dan Jumlah Oryzanol yang Terjerap (qe) pada Berbagai Suhu

| T= 29,5 C       |               |                     | T= 34 C         |               |                     | T= 40 C         |               |                     |
|-----------------|---------------|---------------------|-----------------|---------------|---------------------|-----------------|---------------|---------------------|
| m silika<br>(g) | Ce<br>(mg/mL) | qe<br>(mg/g silika) | m silika<br>(g) | Ce<br>(mg/mL) | qe<br>(mg/g silika) | m silika<br>(g) | Ce<br>(mg/mL) | qe<br>(mg/g silika) |
| 0.1403          | 0.00057       | 0.010178            | 0.1428          | 0.00190       | 0.024000            | 0.1428          | 0.001904      | 0.024000            |
| 0.1406          | 0.00365       | 0.014219            | 0.1409          | 0.00397       | 0.039188            | 0.1409          | 0.003291      | 0.072971            |
| 0.1408          | 0.00627       | 0.035159            | 0.1418          | 0.00511       | 0.041625            | 0.1418          | 0.005114      | 0.041625            |
| 0.1401          | 0.00694       | 0.038053            | 0.1415          | 0.00639       | 0.061897            | 0.1415          | 0.006392      | 0.061897            |
| 0.1400          | 0.00834       | 0.046240            | 0.1424          | 0.00767       | 0.053483            | 0.1424          | 0.007670      | 0.116326            |
| 0.1400          | 0.01104       | 0.037400            | 0.1420          | 0.01004       | 0.095200            | 0.1420          | 0.008758      | 0.158220            |

Tabel 1 menunjukkan konsentrasi oryzanol dalam kesetimbangan dan jumlah oryzanol yang teradsorp per massa adsorben silika. Jumlah maksimum oryzanol yang terserap oleh adsorben tergantung pada kekuatan untuk memecahkan tahanan lapis batas.

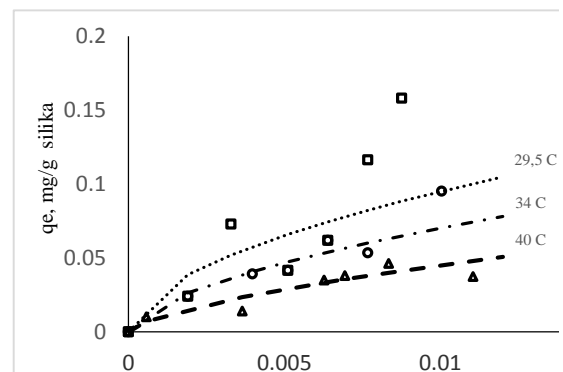
#### Model isoterm Freundlich

Peristiwa adsorpsi oryzanol ini dapat dikuantifikasi menggunakan persamaan isoterm Freundlich, dan nilai konstantanya ditampilkan dalam Tabel 2 dan hasil perhitungan digambarkan dalam Grafik 1.

Tabel 2. Konstanta Model Isoterm Freundlich

| Konstanta | Suhu   |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|
|           | 29,5 C | 34 C   | 40 C   |
| $K_F$     | 1,1495 | 1,0572 | 0,8753 |
| $n_F$     | 1.8471 | 1.6987 | 1.5523 |
| $R^2$     | 0,8767 | 0,9828 | 0,9632 |
| SSE, %    | 0,7443 | 0,0762 | 0,0693 |

Isoterm Freundlich merupakan tipe eksperimental/empiris untuk menjelaskan proses adsorpsi non ideal pada permukaan yang heterogen salah satunya karena perbedaan gugus fungsional pada permukaan adsorben. Permukaan adsorben semakin heterogen apabila nilai  $1/n_F$  mendekati nol.



Gambar 1. Grafik hubungan qe dan Ce pada Model isoterm Freundlich Berbagai Suhu

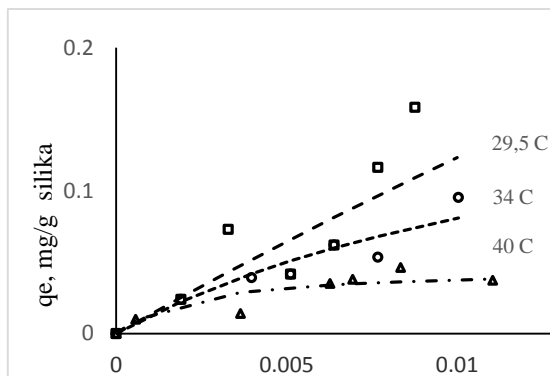
Pada proses adsorpsi oryzanol oleh silika, nilai  $n_F$  menjauhi nol dan nilainya kurang dari 10, sehingga merupakan proses adsorpsi pada permukaan homogen dan bersifat reversible (Do, 1998).

#### Model isoterm Langmuir

Tabel 3. Konstanta Model Isoterm Freundlich

| Konstanta | Suhu   |         |        |
|-----------|--------|---------|--------|
|           | 29,5 C | 34 C    | 40 C   |
| $Q_0$     | 1.3959 | 0.2084  | 0.0455 |
| $b$       | 9.6811 | 63.3127 | 473.88 |
| $R^2$     | 0.8241 | 0.9280  | 0.7301 |
| SSE, %    | 0.4664 | 0.0517  | 0.0324 |

Adsorpsi oryzanol pada silika gel dikuantifikasi dengan persamaan isoterm Langmuir, sehingga diperoleh nilai  $Q_0$  dan  $b$  seperti pada Tabel 3 dan Gambar 2.



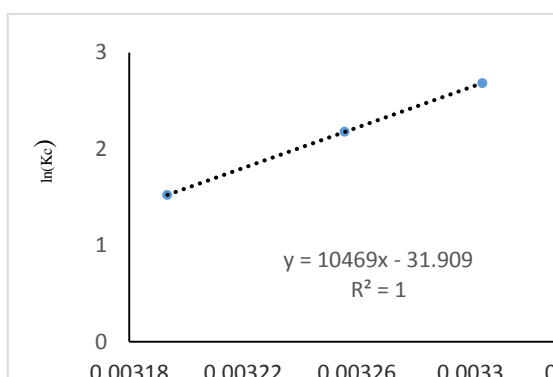
Gambar 2. Grafik hubungan  $q_e$  dan  $C_e$  pada Model isotherm Langmuir Berbagai Suhu

### Model isotherm koefisien distribusi dan parameter termodinamika

Model isotherm koefisien distribusi digunakan untuk mengetahui parameter termodinamika melalui perbandingan konstanta equilibrium  $K_c$ . Nilai  $K_c$  dan parameter termodinamika disajikan dalam Tabel 4 dan Gambar 3.

Tabel 4. Parameter Termodinamika untuk Adsorpsi Oryzanol pada Silika Gel

| T, K   | $K_c$ | $\Delta G^0$ | $\Delta H^0$ | $\Delta S^0$ |
|--------|-------|--------------|--------------|--------------|
| 302.65 | 14.62 | -6.75        | -87,0        | -0.27        |
| 307.15 | 8.84  | -5.56        | -87,0        | -0.27        |
| 313.15 | 4.59  | -3.96        | -87,0        | -0.27        |



Gambar 3. Korelasi  $\ln(K_c)$  dan  $1/T$

$\Delta G^0$  pada rentang suhu penelitian bernilai negatif yang berarti proses spontan. Namun demikian ada kemungkinan nilai  $\Delta G^0$  akan berubah menjadi positif yang merupakan indikasi proses adsorpsi berlangsung tidak

spontan pada suhu lebih tinggi. ada kecenderungan menjadi positif

Nilai  $\Delta G^0$  kurang dari 81 kJ/mol yang menunjukkan proses adsorpsi oryzanol merupakan adsorpsi fisis sehingga reversibel. Nilai  $\Delta H^0$  dan  $\Delta S^0$  bernilai negatif semua yang berarti proses adsorpsi spontan dan eksotermis.

### SIMPULAN DAN SARAN

Kesetimbangan proses adsorpsi oryzanol dalam bekatul menggunakan adsorben silika gel dapat dikuantifikasi menggunakan model isotherm Freundlich dan Langmuir. Berdasarkan nilai kelinearan dan SSE, model isotherm Freundlich paling sesuai untuk menggambarkan proses adsorpsi tersebut.

Tinjauan parameter termodinamika menunjukkan adsorpsi oryzanol tersebut merupakan proses spontan, eksotermis, mekanisme secara adsorpsi fisis, dan *reversible*. Proses adsorpsi oryzanol tidak berlangsung spontan pada suhu yang lebih tinggi.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Tim peneliti menyampaikan terimakasih atas pendanaan yang telah diberikan oleh Lembaga Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat (LPPM) Universitas Sebelas Maret melalui skim Hibah Disertasi dan Doktor Baru (PDDB-UNS) dengan kontrak Nomor: 624/UN27.11/PL/2015.

### DAFTAR PUSTAKA

- Baharin, B. S. et al., 1998, Separation of Palm Carotene from Crude Palm Oil by Adsorption Chromatography with a Synthetic Polymer Adsorbent, JAOCS, vol. 75
- Boki, K. et al., 1994, Bleaching Rapeseed and Soybean Oils with Synthetic Adsorbents and Attapulgit, JAOCS, vol.71
- Chu, B. S., et al., 2004. Separation of Vitamin E from Palm Fatty Acid Distillate using Silica I: Equilibrium of Batch Adsorption, Journal of Food Engineering, Vol. 62, hlm. 97-103.
- Da Silva, M. A., Sanches, C., and Amante, E. R., 2005, Prevention of Hydrolytic Rancidity in Rice Bran, Journal of Food Engineering, Vol. 75
- Danielski, L., Zetzl, C., Hense, H., and Brunner, G., 2005, A Process Line for

- the Production of Refined Rice Oil from Rice Bran, *Journal of Supercritical-Fluids*, Vol. 34
- Diack, M., and Saska, M., 1994, Separation of Vitamin E and g-Oryzanols from Rice Bran by Normal-Phase Chromatography, *JAOCS*, Vol. 71
- Do, D. D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London.
- Iqbal, et al., 2005, Antioxidant Properties and Components of Some Commercially Available Varieties of Rice Bran in Pakistan, *Food Chemistry*, Vol. 93
- Mahmoud, D., K., 2012. Langmuir Model Application on Solid-Liquid Adsorption Using Agricultural Wastes: Environmental Application Review, *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment*, vol.1, hlm.170-199.
- Renuka Devi, R., and Arumugan, C., 2007, Phytochemical Characterization of Defatted Rice Bran and Optimization of a Process for Their Extraction and Enrichment, *Bioresource Technology*, Vol. 98
- Seader, J.D., et. al., 2011. Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations, John Wiley & Sons, USA.
- Yang, R.T., 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New Jersey. (Book)
- Suzuki, M., 1990. Adsorption Engineering, Kodansha Ltd., Tokyo.
- Seetharamaiah, G.S. and Chandrasekhara, N., 1989, Studies on Hypocholesterolemic Activity of Rice Bran Oil, *Atherosclerosis*, Vol. 78
- Toro-Vazquez, J. F., dan Mendez-Montealvo, G., 1995, Competitive Adsorption among Sesame Oil Components in a Concentrated Miscella System, *JAOCS*, vol. 72
- Xu, Z.; and Godber, J. S., 1999, Purification and Identification of Components of g-oryzanol in Rice Bran Oil, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 47
- Xu, Z. M., & Godber, J. S., 2001, Antioxidant Activities of Major Components of Oryzanol from Rice Bran using a Linoleic Acid Model, *JAOCS*, Vol.78