



# Tinjauan Waktu Pengadukan pada Kondisi Kesetimbangan Proses Kompleksasi Urea Minyak Biji Anggur

Dwi Ardiana Setyawardhani<sup>1,a</sup>, Bagas Kiswantono<sup>1,b</sup>, Yulinar Pramesti Cahyani<sup>1,c</sup>, Mujtahid Kaavessina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret  
Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta

E-mail: <sup>a</sup>[dwiardiana@staff.uns.ac.id](mailto:dwiardiana@staff.uns.ac.id), <sup>b</sup>[bagaskiswantono@gmail.com](mailto:bagaskiswantono@gmail.com), <sup>c</sup>[yulinarp@gmail.com](mailto:yulinarp@gmail.com),  
<sup>d</sup>[mkaavessina@gmail.com](mailto:mkaavessina@gmail.com)

**Abstrak.** Asam lemak tak jenuh ganda (PUFA) berfungsi sebagai sumber nutrisi perkembangan otak pada anak, dan dapat mencegah berbagai penyakit degeneratif. Asam lemak tak jenuh ganda dapat diperoleh dari minyak nabati, salah satunya minyak biji anggur yang merupakan minyak non-edible. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu pengadukan terhadap peningkatan kadar asam lemak omega dalam minyak biji anggur dengan metode kompleksasi urea. Metode kompleksasi urea terdiri atas 3 tahap yaitu (1) tahap pemungutan asam lemak bebas, (2) tahap kristalisasi, dan (3) tahap pengambilan asam lemak tak jenuh. Langkah pertama yaitu pemungutan asam lemak bebas dari sampel yang telah disabunkan menggunakan KOH dan etanol 96%. Asam lemak bebas yang diperoleh dikristalisasi dengan penambahan urea, dengan 3 variasi waktu pengadukan (0 jam, 2 jam, dan 5 jam). Selanjutnya dilakukan pemurnian dengan evaporasi untuk mendapatkan senyawa kompleks urea, dan dilakukan analisis gas kromatografi untuk mengetahui komposisi asam lemak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu pengadukan pada kondisi kesetimbangan tidak terlalu berpengaruh untuk peningkatan kadar MUFA pada fase konsentrat. Hal ini ditandai dengan kadar SFA dalam fase konsentrat relatif tidak berubah, namun konsentrasi MUFA pada kondisi kesetimbangan (pengadukan 2-5 jam) relatif konstan.

**Kata kunci:** Asam lemak omega, kompleksasi urea, minyak biji anggur, asam lemak tak jenuh.

**Abstract.** Polyunsaturated fatty acids (PUFA) are important as a nutrient source for children's brain, and can prevent various degenerative diseases. Polyunsaturated fatty acids can be obtained from vegetable oils, such as grape seed oil which is a non-edible oil. This study aims to determine the effect of stirring time on increasing levels of omega fatty acids in grape seed oil using urea complexation method. Urea complexation method consists of 3 stages, there are (1) the stage of free fatty acid collection, (2) the crystallization stage, and (3) the stage of taking unsaturated fatty acids. The first step is collecting of free fatty acids from samples that have been saponification by using KOH and 96% ethanol. The free fatty acids obtained were crystallized by the addition of urea, with 3 variations of stirring time (0 hours, 2 hours, and 5 hours). Then purification is done by evaporation to obtain complex urea compounds, and gas chromatography analysis is performed to determine the composition of fatty acids. The results showed that the stirring time at equilibrium conditions did not significantly affect MUFA levels in the concentrate phase. This is characterized by relatively unchanged levels of SFA in the concentrate phase, but MUFA concentration at equilibrium conditions (stirring 2-5 hours) is relatively constant.

**Keywords:** Omega fatty acids, urea complexation, grape seed oil, unsaturated fatty acids.

## 9. Pendahuluan

Zat gizi yang berperan vital dalam proses tumbuh kembang sel-sel neuron otak untuk bekal kecerdasan bayi yang dilahirkan adalah asam lemak. Asam lemak terdiri dari asam lemak esensial (omega 3,EPA,DHA,omega 6,AA) dan asam lemak nonesensial (omega 9). Salah satu penyebab gizi buruk dan gizi kurang yaitu kurangnya konsumsi asam lemak esensial omega 3 pada balita[1]. Menurut data Departemen Kesehatan tan Indonesia (2016), pada balita umur 0-59 bulan status gizi buruk sebesar 3,4% dan gizi kurang 14,4%. Untuk terus menurunkan persen gizi buruk di Indonesia setiap tahun, perlu dilakukan beberapa upaya. Salah satunya adalah perbaikan gizi dengan mencukupi kebutuhan nutrisi pada balita. Dengan terpenuhinya kebutuhan nutrisi pada balita, diharapkan mereka dapat tumbuh dengan cepat sesuai dengan usia tumbuh kembang dan dapat meningkatkan kualitas hidup serta mencegah terjadinya morbiditas dan mortalitas[2].

Asam lemak omega merupakan jenis asam lemak tak jenuh, baik ganda (Poly Unsaturated Fatty Acid - PUFA) maupun tunggal (Mono Unsaturated Fatty Acid-MUFA). PUFA bersifat essensial dan harus dikonsumsi lewat makanan, sedangkan MUFA bersifat non-essensial dan dapat dihasilkan dari dalam tubuh. Keduanya sangat bermanfaat bagi kesehatan. PUFA terbagi atas asam lemak omega-3 (Linoleic Acid (LA), Alpha-Linolenic Acid (ALA), Eicosa Pentaenoic Acid (EPA) dan Docosa Hexaenoic Acid (DHA)) serta omega-6 (Gamma-Linolenic Acid-GLA), sedangkan asam lemak omega-9 (asam oleat) tergolong dalam MUFA[3].

Sumber asam lemak omega yaitu minyak nabati. Salah satu golongan minyak non edible adalah minyak biji anggur. Minyak biji anggur atau yang dikenal juga dengan nama *Grape seed oil* diperoleh dari biji anggur. Kandungan utama dalam minyak biji anggur yaitu asam lemak tak jenuh seperti asam linoleat dan vitamin E. Minyak biji anggur mengandung 75% asam linoleat, 15% asam oleat, 6% asam palmitat, 3% asam stearat dan 1% asam linolenat. Sifat antioksidan senyawa yang terkandung dalam minyak biji anggur serta asam lemak tidak jenuh yang tinggi dari minyak biji anggur menyebabkan minyak biji anggur lebih tahan dan tidak mudah teroksidasi sehingga sering dimanfaatkan dalam industri kosmetik, kuliner, farmasetika dan tujuan kesehatan lainnya[4].

Salah satu cara untuk meningkatkan PUFA yaitu dengan metode kompleksasi urea. Kompleksasi urea adalah metode untuk memisahkan asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh dengan membentuk kristal melalui penambahan urea. Teknik kristalisasi didasarkan pada kemampuan urea untuk membentuk kompleks dengan asam lemak bebas yang dikenal dengan nama inklusi urea (*urea inclusion compound*). Teknik kristalisasi urea telah diaplikasikan lebih dari 50 tahun untuk memisahkan asam lemak bebas. Teknik ini digunakan baik skala kecil untuk keperluan analisis maupun skala besar yang dilakukan di industri. Teknik ini banyak digunakan karena menggunakan suhu yang rendah, murah, dan ramah lingkungan. Biasanya teknik kristalisasi juga merupakan tahap yang dilakukan sebelum distilasi asam lemak bebas yang tidak jenuh untuk keperluan pemurnian[5].

Pada produksi konsentrat asam lemak omega, faktor-faktor yang berperan penting di antaranya adalah suhu kristalisasi[6], perbandingan jumlah urea dan asam lemak[7], waktu kristalisasi dan pengaruh pengadukan[5].

Pada penelitian sebelumnya telah dipelajari pengaruh perbandingan jumlah urea/FFA maupun perbandingan urea/etanol terhadap komposisi asam lemak di dalam konsentrat, serta jumlah perolehan (yield) yang dihasilkan dari sejumlah campuran asam lemak. Semakin tinggi perbandingan urea terhadap FFA, semakin besar pula kadar PUFA di dalam konsentrat, meskipun jumlah perolehannya menurun. Demikian pula apabila etanol yang ditambahkan makin banyak, kelarutan urea dalam etanol semakin besar sehingga menurunkan kecenderungan terbentuknya kristal, yang berakibat menurunnya kadar asam lemak omega dalam konsentrat[7].

Pengaruh suhu kristalisasi juga telah dipelajari pada penelitian sebelumnya[6]. Suhu merupakan faktor yang sangat penting, karena perubahan komposisi asam lemak yang terjadi cukup signifikan. Suhu yang semakin rendah menurunkan kelarutan inklusi urea-asam lemak, sehingga kristal yang terbentuk semakin banyak dan kadar PUFA dalam konsentrat meningkat.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu pengadukan terhadap peningkatan PUFA dalam minyak biji anggur dengan menggunakan metode kompleksasi urea.



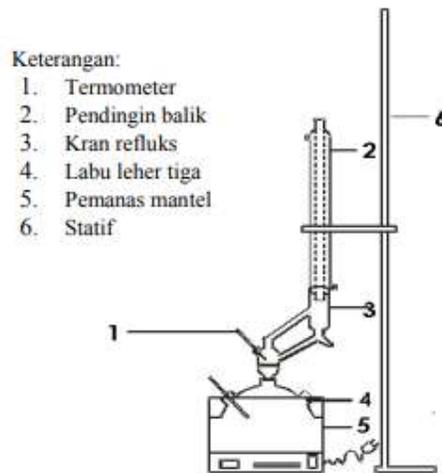
## 10. Metodologi

### 10.1. Bahan

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini yaitu minyak biji anggur. Bahan pendukung yang digunakan antara lain: etanol *food grade* berkadar 96,0%, KOH *pro analyze grade* dari Merck berkadar 85,0%, urea *pro analyze grade* dari Merck berkadar > 99,5%, aquadest, n-hexana teknis, HCl kadar 37,8%, dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *pro analyze grade* dari Merck berkadar 99,0%.

### 10.2. Alat

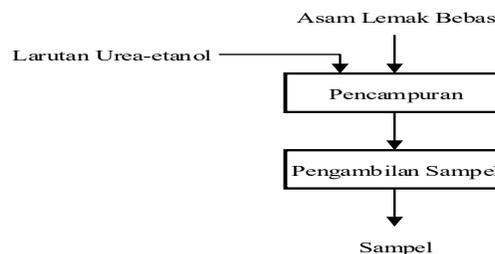
Alat yang digunakan dalam proses pengambilan FFA maupun inklusi urea meliputi alat-alat gelas (labu leher tiga dengan rangkaian pendingin), alat pemanas dan pengaduk (tersaji pada Gambar 1), serta *rotary evaporator*.



Gambar. 1. Skema rangkaian alat kompleksasi urea.

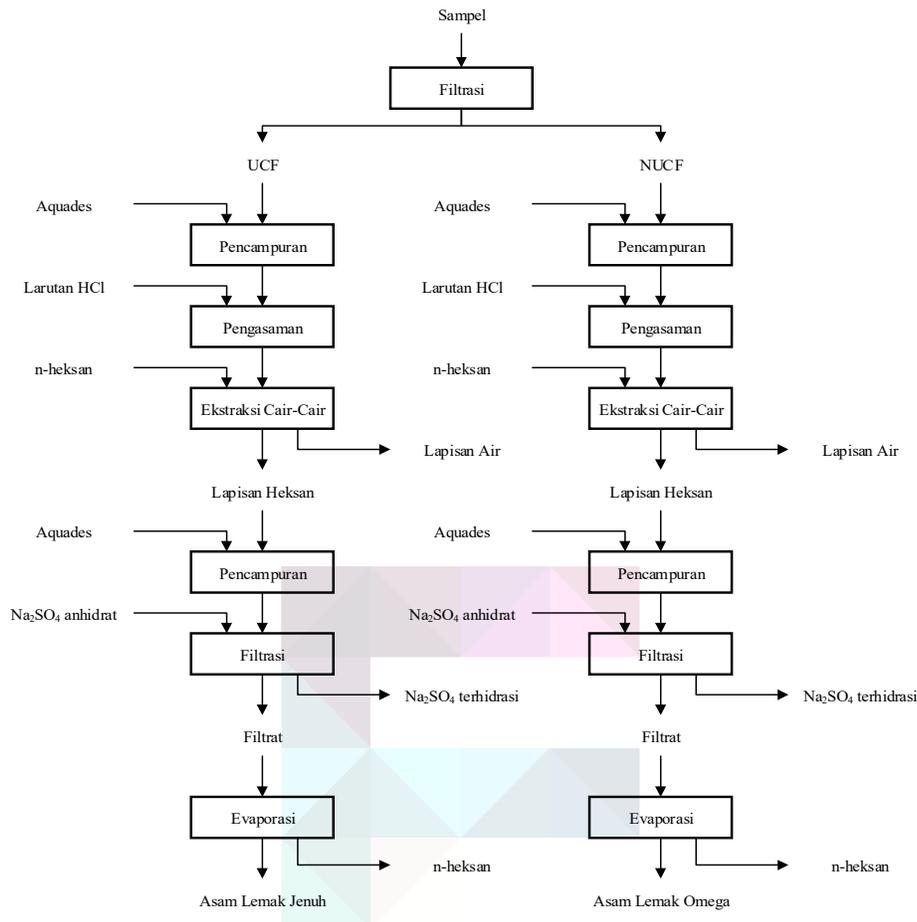
### 10.3. Prosedur

Langkah kerja pada penelitian ini meliputi tiga tahap, yaitu: 1) tahap penyiapan asam lemak bebas dari minyak nabati, 2) tahap kristalisasi (fraksinasi kompleksasi urea), dan 3) tahap pemungutan asam lemak tak jenuh[8]. Tahap penyiapan asam lemak bebas dari minyak biji anggur, meliputi hidrolisis minyak biji anggur dengan katalis KOH hingga diperoleh campuran asam lemak jenuh dan tak jenuh. Tahap fraksinasi kompleksasi urea ditunjukkan pada Gambar 2. Tahap ini diawali dengan proses kristalisasi yaitu di lakukan dengan mencampur 10 gram asam lemak bebas dengan larutan urea-ethanol 95% (w/v) dengan perbandingan urea : ethanol = 30 gram : 300 mL. Campuran tersebut diaduk hingga terbentuk campuran homogen. Kemudian pada proses kristalisasi divariasikan waktu pengadukan yang berbeda, yaitu tanpa pengadukan (0 jam), 2 jam, dan 5 jam, dengan suhu kristalisasi yang sama yaitu suhu kamar (28°C).



Gambar. 2. Diagram Alir Tahap Kristalisasi

Tahap pemungutan asam lemak omega, pemisahan dan pemurnian dari asam lemak jenuh ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar. 3. Diagram Alir Tahap Pemungutan Asam Lemak Omega

Tahap analisis sampel asam lemak di kedua fraksi dilakukan dengan rangkaian alat Gas Chromatography. Komposisi asam lemak dihitung berdasarkan luas area puncak dari masing-masing asam lemak pada kromatogram, relatif terhadap total asam lemak.

## 11. Hasil dan Pembahasan

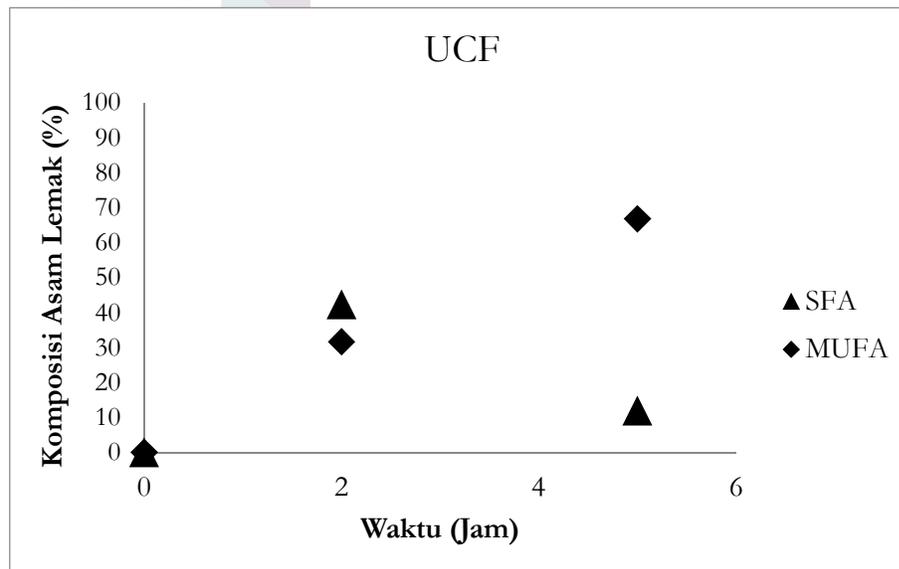
Minyak biji anggur merupakan minyak alami yang berasal dari biji anggur jenis *Vitis Vinifera* yang banyak tumbuh di Spanyol, Italia, dan Prancis. Minyak biji anggur dipilih karena dengan pertimbangan minyak biji anggur merupakan salah jenis *non edible oil* yang memiliki kandungan asam linoleat (omega 6) yang tinggi yaitu 60-76%, asam oleat (omega 9) 12-27%, asam stearat 3-6%, dan asam palmitat 6-8% [9]. Penelitian ini mempelajari pengaruh waktu pengadukan terhadap komposisi asam lemak pada kompleksasi urea dari minyak biji anggur. Dari hasil analisis asam lemak pada penelitian ini terlihat bahwa pengadukan memberikan pengaruh terhadap perubahan komposisi asam lemak di fasa konsentrat (NUCF) maupun di fase kristal (UCF) pada awal kompleksasi. Kemampuan senyawa organik berantai lurus untuk membentuk inklusi dengan urea lebih mudah dibandingkan senyawa organik yang rantainya bercabang. SFA merupakan asam lemak jenuh sehingga termasuk senyawa berantai lurus. Sedangkan MUFA merupakan asam lemak tak jenuh yang memiliki satu ikatan rangkap sehingga sedikit berbelok, namun lekukannya tidak terlalu signifikan. Karena termasuk senyawa berikatan lurus, SFA dan MUFA berdasarkan hasil prediksi menggunakan *molecular*



*connectivity index*, Wiener's *index* dan *eccentric connectivity index* yang digambarkan melalui *topological descriptors*, asam lemak tersebut mampu membentuk inklusi dengan urea[10].

Metode kompleksasi merupakan metode peningkatan asam lemak tak jenuh yang berdasarkan pada kemampuan urea untuk membentuk senyawa kompleks dengan asam lemak bebas atau lebih dikenal dengan nama fraksinasi kompleksasi urea[11]. Senyawa kompleks yang terbentuk dalam metode fraksinasi kompleksasi urea berbentuk kristal. Pembentukan senyawa kompleks urea terjadi pada saat proses kompleksasi. SFA dan PUFA dapat dipisahkan dengan kompleksasi urea karena perbedaan linearitas rantai alkil keduanya. SFA tidak memiliki ikatan rangkap, akibatnya ikatan rantainya berupa ikatan lurus dan panjang serta bersifat rigid (kaku) sehingga ukurannya kecil dan relatif mudah memasuki rongga kristal urea. Sedangkan MUFA memiliki satu ikatan rangkap pada ikatannya sehingga bentuk ikatan molekul MUFA cenderung melekok dan lebih lentur dibandingkan SFA akibatnya ukurannya lebih besar, sehingga makin sulit untuk memasuki rongga kristal urea dan sulit terinklusi ke dalam kristal urea.

Dalam metode fraksinasi kompleksasi urea, pencampuran antara asam lemak bebas dengan urea dilakukan dengan bantuan pengadukan dengan variasi 0 jam (tanpa pengadukan), 2 jam dan 5 jam. Kemudian didapatkan hasil analisa terhadap komposisi asam lemak yang diperoleh. Hasil analisa tersebut membuktikan bahwa perbedaan perlakuan waktu pengadukan menghasilkan perbedaan komposisi asam lemak di fase kristal (UCF) maupun konsentrat (NUCF). Pada fraksi UCF terjadi peningkatan kadar SFA untuk pengadukan antara 0 jam hingga 2 jam. Pengadukan selama 2 jam menunjukkan konsentrasi SFA paling banyak, sedangkan pada waktu pengadukan 5 jam konsentrasi SFA kembali menurun. Hal ini terjadi karena pengadukan yang terlalu lama dapat mengubah tendensi asam-asam lemak untuk membentuk inklusi dengan urea, dan mempermudah pergantian *guest molecules* bagi asam lemak tak jenuh khususnya MUFA yang membentuk inklusi-kurang stabil, sehingga MUFA yang awalnya tidak dapat berinklusi dengan urea, dapat masuk ke rongga kristal urea menggantikan SFA[12]. Di sisi lain, konsentrasi MUFA di fraksi UCF menunjukkan kecenderungan bahwa semakin lama waktu pengadukan semakin meningkat pula konsentrasi MUFA yang didapatkan. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 1

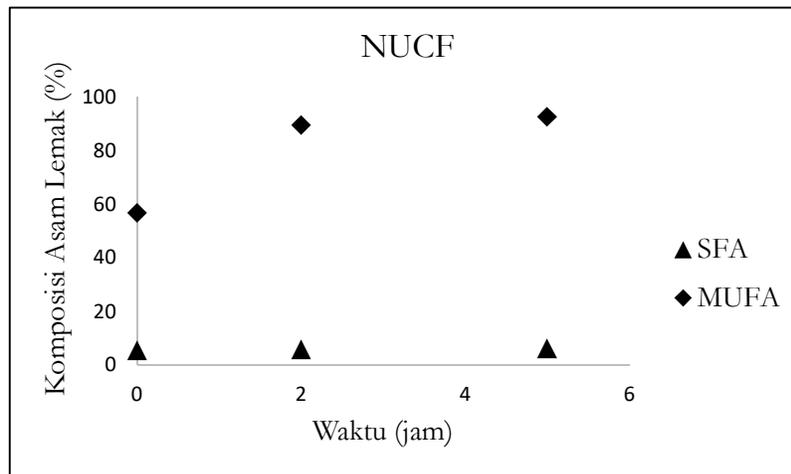


Gambar 4. Pengaruh waktu pengadukan terhadap komposisi SFA dan MUFA di fase kristal (UCF)

Selain dapat mempermudah pergantian *guest molecules*, pengadukan juga dapat menipiskan lapisan film di permukaan rongga kristal urea, sehingga mampu menurunkan tahanan transfer massa. Dengan semakin kecilnya tahanan transfer massa, maka molekul asam lemak dapat berpindah lebih cepat dari bulk cairan ke permukaan rongga kristal. Dengan demikian, molekul asam lemak dapat semakin mudah masuk ke dalam rongga kristal dan membentuk inklusi dengan urea, khususnya bagi asam lemak yang diameter lebih kecil. Waktu pengadukan yang semakin lama juga terbukti mempermudah asam oleat (MUFA) untuk lebih mudah terinklusi ke dalam kristal urea, karena memiliki ukuran molekul yang masih relatif kecil untuk masuk ke rongga kristal. Selain itu pengadukan terbukti juga dapat meningkatkan frekuensi tumbukan antara partikel

urea dengan asam lemak, yang mengakibatkan penambahan jumlah dan jenis asam lemak yang dapat terinklusi ke dalam kristal urea[13].

Perubahan komposisi asam lemak di fasa konsentrat (NUCF) merupakan dampak dari perubahan komposisi asam lemak di fasa UCF. Apabila terjadi pergantian *guest molecules* pada fraksi UCF maka akan berdampak juga terhadap perubahan komposisi asam lemak di NUCF. Pada Gambar 2 terlihat bahwa di fraksi NUCF, pengadukan berpengaruh terhadap kadar MUFA sedangkan SFA tidak terlalu terpengaruh dengan adanya pengadukan. Hal ini dapat dilihat pada waktu pengadukan antara 0-2 jam kadar MUFA yang didapatkan semakin meningkat akan tetapi setelah lebih dari 2 jam pengadukan konsentrasi MUFA yang didapatkan tidak terlalu berubah signifikan (konstan) karena sudah dalam kondisi mendekati kesetimbangan.



Gambar 4. Pengaruh waktu pengadukan terhadap perubahan komposisi SFA dan MUFA di fase konsentrat (NUCF)

## Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu pengadukan tidak terlalu berpengaruh pada komposisi SFA pada fase konsentrat. Hal ini ditandai dengan kadar SFA dalam fase konsentrat relatif tidak berubah. Pada kondisi kesetimbangan pengadukan 2-5 jam, konsentrasi MUFA relatif konstan

## Referensi

- [1] F. M. Diana, "Omega 3," *J. Kesehat. May.*, vol. 6, no. 2, pp. 113–117, 2012.
- [2] Y. Retnowati, "Pola Konsumsi Omega 3 Dari Makanan Berbahan Ikan Pada Ibu Hamil di Kota Tarakan," pp. 3–11, 2007.
- [3] J. . Nettleton, *Omega-3 Fatty Acids and Health*. New York: Chapman & Hall, 1995.
- [4] M. U. Maheswari and P. G. M. Rao, "Antihepatotoxic effect of grape seed oil in rat," Tamilnadu, India, 2004.
- [5] D. A. Setyawardhani, H. Sulisty, W. B. Sediawan, and M. Fahrurrozi, "Peranan Waktu Pengadukan Terhadap Karakteristik Kompleksasi Urea sebagai Sarana Pemisahan Asam Lemak Omega dari Minyak Nabati," *J. Tek. Kim.*, vol. 16, no. 2, pp. 81–86, 2016.
- [6] D. A. Setyawardhani, H. Sulisty, W. B. Sediawan, and M. Fahrurrozi, "Separating poly-unsaturated fatty acids from vegetable oil using urea complexation: The crystallisation temperature effects," *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 10, no. Spec.issue3, pp. 41–49, 2015.
- [7] D. A. Setyawardhani, A. Pratama, and F. Petratama, "The Concentration of Polyunsaturated Fatty Acid in Palm Oil by Urea Complexation," *Equilibrium*, vol. 2, no. 1, 2018.
- [8] U. N. Wanasundara and F. Shahidi, "Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation : optimization of reaction conditions," *Food Chem.*, vol. 65, pp. 41–49, 1999.



- [9] B. Martinez, "Grape Seed Oil," 2006.
- [10] S. Thakral and A. K. Madan, "Topological models for prediction of adductability of branched aliphatic compounds in urea," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 56, no. 3–4, pp. 405–412, 2006.
- [11] D. G. Hayes, Y. C. Bengtsson, J. M. Van Alstine, and F. Setterwall, "Urea complexation for the rapid, ecologically responsible fractionation of fatty acids from seed oil," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 75, no. 10, pp. 1403–1409, 1998.
- [12] J. Martí-Rujas, A. Desmedt, K. D. M. Harris, and F. Guillaume, "Kinetics of molecular transport in a nanoporous crystal studied by confocal raman microspectrometry: Single-file diffusion in a densely filled tunnel," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 43, pp. 12339–12344, 2007.
- [13] J. L. Guil-Guerrero and E.-H. Belarbi, "Purification process for cod liver oil polyunsaturated fatty acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 78, no. 5, pp. 477–484, 2001.





Pemakalah :  
Yulinar Pramesti Cahyani  
11.30-11.40 WIB

<p>Pertanyaan :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Menurut saudara Yulinar apakah sudah mencapai harapan ?</li><li>- Bagaimana yang harus dilakukan untuk mngetasinya ? (Dwi Ardiana)</li></ul>	<p>Jawaban :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Belum, seharusnya sfa semakin lama semakin meningkat, tapi kenyataannya menurun pada jam tertentu. Kadar mufa nya harusnya semakin menurun pada SCF.</li><li>- Ditambah lagi variasi pengadukannya.</li></ul>
--	--

