

Metode Kompleksasi Urea Sebagai Sarana Pemungutan Asam Lemak Tak Jenuh Ganda dari Minyak Goreng Sawit

Fermanditya Petratama¹, Ardi Pratama²

¹Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sebelas Maret, Surakarta 57126
E-mail : pfermanditya@gmail.com

²Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sebelas Maret, Surakarta 57126
E-mail : ardipratamardii@gmail.com

ABSTRAK

Minyak nabati merupakan bahan yang kaya asam lemak tak jenuh ganda. Asam linoleat adalah salah satu jenis asam lemak tak jenuh ganda yang tidak dapat diproduksi oleh tubuh. Asam lemak ini berguna untuk kesehatan terutama untuk perkembangan otak dan pencegahan penyakit degeneratif. Dari pertimbangan ini, digunakan metode kompleksasi urea untuk mengambil konsentrat asam lemak tak jenuh ganda. Metode ini prinsipnya memisahkan asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh melalui penambahan urea. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari efek penambahan rasio urea terhadap asam lemak bebas, dan etanol pada proses kompleksasi minyak goreng sawit. Konsentrat asam lemak tak jenuh yang mengandung asam linoleat diperoleh dalam bentuk cair atau filtrat, dan asam lemak jenuh diperoleh dalam bentuk kristal. Penambahan urea mengakibatkan asam lemak jenuh terdesak keluar sehingga konsentrasinya berkurang. Penelitian ini menunjukkan penambahan rasio urea terhadap etanol dan asam lemak bebas meningkatkan konsentrasi asam lemak tak jenuh ganda. Konsentrasi asam lemak tak jenuh ganda meningkat dari 1,68% menjadi 65,88%, sedangkan konsentrasi asam lemak jenuh turun dari 50,92% menjadi 2,49%.

Kata Kunci

Asam Lemak Tak Jenuh Ganda, Minyak Goreng Sawit, Kompleksasi Urea

1. PENDAHULUAN

Minyak goreng sawit adalah bahan pangan dengan komposisi utama trigliserida yang berasal dari minyak sawit, dengan atau tanpa perubahan kimiawi, dan telah melalui proses pemurnian dengan penambahan vitamin A (SNI 7709 : 2012). Dalam minyak goreng kelapa sawit terdapat kandungan asam lemak jenuh (*Saturated Fatty Acid*/SFA) sebanyak 40-46% dalam asam palmitat, asam lemak tak jenuh tunggal (*Mono Unsaturated Fatty Acids*/MUFA) sebanyak 39-45% dalam asam oleat, dan asam lemak tak jenuh majemuk (*Poly Unsaturated Fatty Acids*/PUFA) sebanyak 7-11% dalam asam linoleat [1].

Metode fraksinasi kompleksasi urea digunakan untuk meningkatkan kadar asam lemak tak jenuh, asam linoleat. Metode fraksinasi kompleksasi urea adalah metode untuk memisahkan asam lemak tak jenuh dengan pembentukan kristal karena adanya penambahan urea. Pemilihan metode fraksinasi kompleksasi urea karena mampu menghasilkan konsentrat asam lemak tak jenuh yang maksimal untuk sejumlah bahan. Dalam metode ini, bahan dan peralatan yang digunakan sederhana dan pelarut mudah diperoleh serta ramah lingkungan [3].

Referensi [2] menunjukkan terdapat beberapa faktor yang harus diperhatikan dalam fraksinasi kompleksasi urea adalah suhu kompleksasi, waktu kompleksasi, dan rasio urea:asam lemak. Ketiga faktor tersebut berpengaruh terhadap rendemen dan kadar asam lemak tak jenuh dalam konsentrat yang dihasilkan.

Tujuan utama pada penelitian ini adalah penentuan rasio optimum urea terhadap asam lemak pada proses pemungutan asam lemak tak jenuh majemuk dari minyak goreng sawit. Peranan perubahan rasio asam lemak:urea pada saat proses kristalisasi berlangsung ditinjau terhadap karakterisasi kompleksasi urea, serta komposisi asam lemak yang dihasilkan di dalam konsentrat.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

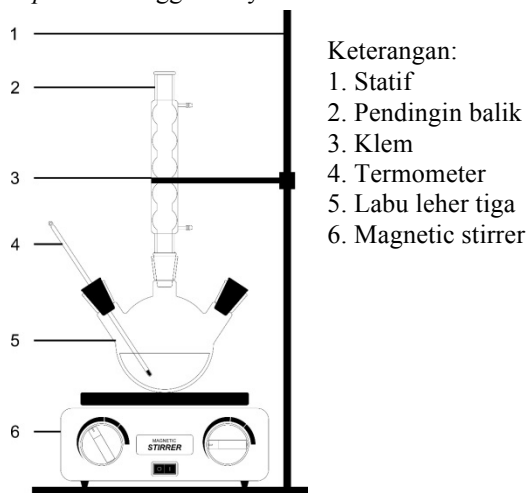
Bahan yang digunakan adalah minyak goreng sawit, etanol, aquadest, KOH, n-heksana, Na₂SO₄, urea, dan HCl. Rangkaian alat ekstraksi ditunjukkan pada Gambar 1, rangkaian alat kompleksasi ditunjukkan pada Gambar 2, dan rangkaian alat kristalisasi urea ditunjukkan pada Gambar 3.

2.2 Langkah Penelitian

Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahap, yaitu tahap persiapan asam lemak bebas, tahap kristalisasi, dan tahap pemungutan asam lemak tak jenuh. Langkah percobaan pada penelitian ini mengacu pada Referensi [2].

2.2.1 Persiapan Asam Lemak Bebas

Minyak goreng sawit disaponifikasi menggunakan etanol, KOH, dan aquadest agar diperoleh campuran asam lemak. Hasil saponifikasi dicampur dengan 150 ml aquadest. Kemudian diekstraksi 2 kali menggunakan 300 ml n-heksana. Setelah diekstraksi, campuran dimasukkan dalam corong pemisah sehingga terbentuk lapisan n-heksana dan lapisan air. Lapisan air yang terbentuk diasamkan menggunakan HCl 3N hingga mencapai pH = 1, kemudian terbentuk lapisan asam lemak dan lapisan dari lapisan air. Lapisan asam lemak diekstraksi kembali menggunakan 150 ml n-heksana. Setelah diekstraksi, campuran tersebut akan terbentuk lapisan n-heksana dan lapisan air. Lapisan air yang terbentuk dibuang. Kandungan air pada lapisan n-hexan dihilangkan menggunakan Na_2SO_4 dan diuapkan dengan *rotary evaporator* hingga menyisakan asam lemak bebas.



Gambar 1. Rangkaian Alat Ekstraksi

2.2.2 Kristalisasi

Tahap kristalisasi dilakukan dengan mencampurkan asam lemak bebas dengan larutan urea-etanol 96% (w/v). Pencampuran dilakukan pada suhu 60 °C dan penambahan pengadukan hingga campuran homogen menggunakan magnetic stirrer.

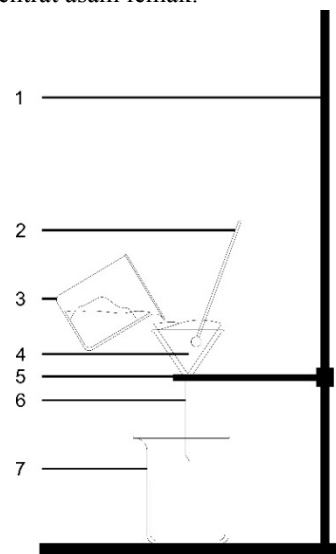
2.2.3 Pemungutan Asam Lemak Tak Jenuh

Pada tahap pemungutan asam lemak tak jenuh, kristal urea yang terbentuk (*Urea Complexing Fraction*, UCF) dipisahkan dari larutan (*Non Urea Complexing Fraction*, NUCF). NUCF dan UCF masing-masing ditambahkan aquadest sebanyak volume UCF dan

NUCF yang terbentuk, kemudian diasamkan menggunakan HCl 6 N hingga pH 4-5. Dilakukan ekstraksi selama 1 jam pada NUCF dan UCF dengan n-heksana sebanyak filtrat awal yang terbentuk sehingga terbentuk lapisan n-heksana dan lapisan air. Lapisan n-heksana dan lapisan air dipisahkan menggunakan corong pemisah. Kandungan air yang tersisa dalam lapisan n-heksana dihilangkan dengan Na_2SO_4 dan diuapkan dengan *rotary evaporator* hingga didapatkan konsentrat asam lemak.

Keterangan:

1. Statif
2. Pengaduk kaca
3. Gelas beaker
4. Kertas saring
5. Klem
6. Corong kaca
7. Gelas beaker



Gambar 2. Rangkaian Alat Kristalisasi

2.2.4 Analisis Data

Konsentrat asam lemak yang diperoleh dianalisis konsentrasi asam lemak tak jenuhnya menggunakan analisis *Gas Chromatography* (GC). Konsentrasi asam lemak tak jenuh dalam minyak goreng sawit ditunjukkan oleh grafik hasil analisis GC.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Minyak goreng sawit yang digunakan dalam penelitian ini mengandung asam palmitat (C16:0), stearat (C18:0), oleat (C18:1), linoleat (C18:2), dan asam linolenat (C18:3). Penelitian ini mempelajari pengaruh perubahan rasio urea:asam lemak bebas terhadap perubahan konsentrasi asam lemak yang dihasilkan pada fasa konsentrat dan filtrat. Asam lemak yang dihasilkan meliputi SFA, MUFA, dan PUFA. Dalam hal ini, ketiga senyawa tersebut merupakan senyawa berantai lurus, sehingga berdasarkan hasil prediksi menggunakan *molecular connectivity index*, Wiener's *index*, dan *eccentric connectivity index*, senyawa-senyawa tersebut mampu membentuk inklusi dengan urea [10].

Kristal urea yang terbentuk dari tahap kristalisasi dipisahkan antara UCF dan NUCF. Analisis NUCF dilakukan dengan GC, kemudian hasil analisis

diringkas kandungan asam lemak yang paling dominan. Asam Linoleat digunakan sebagai parameter yang mewakili PUFA. Asam palmitat digunakan sebagai parameter untuk mewakili SFA. Variabel bebas yang digunakan pada penelitian ini adalah rasio mol urea:asam lemak bebas (Free Fatty Acid, FFA) yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Variasi Penambahan Urea pada Kompleksasi

FFA (gram)	Urea (gram)	Etanol (mL)	Urea:Etanol	Urea:FFA (mol)
7	20	100	1:5	12,9 : 1
7	40	200	1:5	25,9 : 1
7	60	300	1:5	38,8 : 1

Pada Referensi [5], digunakan rasio mol urea:FFA 12,6:1 untuk mencapai konsentrasi asam lemak tak jenuh yang optimal. Sedangkan menurut Referensi [7] rasio volume urea:asam lemak kurang dari 2,5:1 menunjukkan konsentrasi asam lemak tak jenuh yang cenderung rendah, diduga disebabkan karena kesetimbangan antara jumlah urea, jumlah asam lemak jenuh, dan jumlah asam lemak tak jenuh untuk membentuk inklusi urea belum terjadi. Rasio ini yang digunakan sebagai acuan untuk menggunakan rasio 12,9:1, dan lebih mudah untuk menentukan massa urea yang akan dipakai pada penelitian ini.

Sebelum dilakukan proses kompleksasi urea, asam lemak dianalisis. Asam lemak yang digunakan sebagai acuan adalah asam lemak yang telah melalui proses persiapan. Dari hasil analisis asam lemak dengan menggunakan analisis GC maka diperoleh komposisi asam-asam lemak yang terdapat pada minyak goreng sawit seperti tercantum pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Analisis GC terhadap Minyak Goreng Sawit Sebelum Kompleksasi Urea

Name	Peak	Ret. Time	Area	Height	Area%
C16:0	1	25,118	86349524	9055320	35,07
C16:1	2	34,411	3936886	855616	1,60
C18:0	3	38,900	39018168	6739315	15,85
C18:1	4	42,277	88499145	10258045	35,94
C18:2	5	42,443	2561364	199620	1,04
C18:3	6	42,881	1573302	123128	0,64
C20:1	7	46,662	24301968	4432680	9,87
Total			246240357		
Saturated Fatty Acid				50,92%	
Mono Unsaturated Fatty Acid				47,41%	
Poly Unsaturated Fatty Acid				1,68%	

Dari hasil analisis asam lemak menggunakan GC setelah dilakukan proses kompleksasi urea maka diperoleh asam-asam lemak yang dapat dilihat pada Tabel 3 sampai dengan Tabel 5.

Tabel 3. Hasil Analisis GC terhadap Minyak Goreng Sawit Setelah Kompleksasi Urea pada Rasio Mol Urea:FFA 12,9:1

Name	Peak	Ret. Time	Area	Height	Area%
C16:0	1	34,417	19660063	4720006	10,72
C16:1	2	38,386	10513008	5952950	5,73
C18:0	3	38,836	1238231	321888	0,68
C18:1	4	42,295	65510885	8087280	35,72
C18:2	5	42,455	83519501	8907456	45,53
C18:3	6	42,563	2979208	666199	1,62
Total			183420896		
Saturated Fatty Acid				11,4%	
Mono Unsaturated Fatty Acid				41,45%	
Poly Unsaturated Fatty Acid				47,15%	

Tabel 4. Hasil Analisis GC terhadap Minyak Goreng Sawit Setelah Kompleksasi Urea pada Rasio Mol Urea:FFA 25,9:1

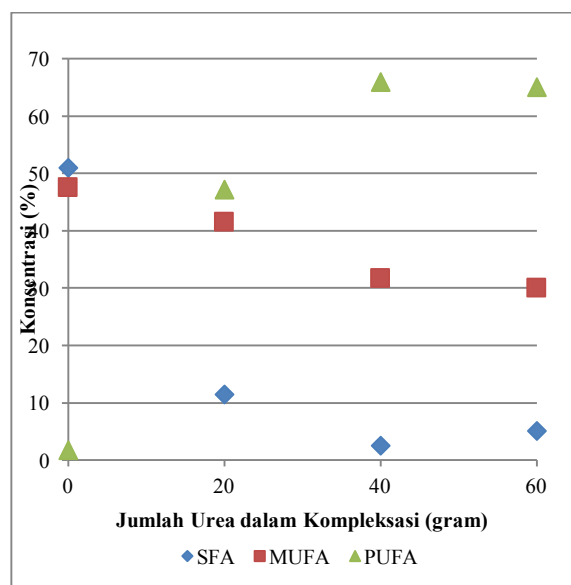
Name	Peak	Ret. Time	Area	Height	Area%
C16:0	1	38,384	1930639	446573	1,27
C18:0	2	38,827	1847840	391311	1,22
C18:1	3	42,294	47980505	8053033	31,63
C18:2	4	42,464	99106412	9369418	65,33
C18:3	5	42,650	841931	201727	0,55
Total			151707327		
Saturated Fatty Acid				2,49%	
Mono Unsaturated Fatty Acid				31,63%	
Poly Unsaturated Fatty Acid				65,88%	

Tabel 5. Hasil Analisis GC terhadap Minyak Goreng Sawit Setelah Kompleksasi Urea pada Rasio Mol Urea:FFA 38,8:1

Name	Peak	Ret. Time	Area	Height	Area%
C16:0	1	38,381	5668484	1365957	4,28
C18:0	2	38,816	1081659	274421	0,82
C18:1	3	42,281	39730592	7744678	29,97
C18:2	4	42,437	80478283	8697012	60,72
C18:3	5	49,418	5587468	698652	4,22
Total			132546486		
Saturated Fatty Acid				5,1%	
Mono Unsaturated Fatty Acid				29,97%	
Poly Unsaturated Fatty Acid				64,94%	

Hasil kompleksasi dengan rasio mol urea:FFA 12,9:1, meningkatkan konsentrasi PUFA dari 1,68% menjadi 47,15%, dan menurunkan SFA dari 50,92% menjadi 11,4%. Penurunan konsentrasi SFA menunjukkan bahwa terdapat pengurangan molekul SFA pada saat kompleksasi akibat terjerapnya molekul SFA ke dalam kristal urea. Pengurangan konsentrasi SFA juga terjadi pada rasio mol urea:FFA 25,9:1. Namun pada rasio mol urea:FFA 38,8:1, konsentrasi SFA naik menjadi 5,1%, dan konsentrasi PUFA turun menjadi 64,94%. Hal ini menunjukkan pada penambahan urea sebanyak 60 gram, kristal urea telah mencapai keadaan jenuh.

Kecenderungan penurunan konsentrasi PUFA hingga 64,94% pada rasio mol urea:FFA 38,8:1 diiringi dengan naiknya konsentrasi SFA hingga 5,1%. Kecenderungan yang sama ditunjukkan oleh Referensi [4] yang meneliti kompleksasi urea pada ester asam lemak, menyatakan bahwa penambahan urea berlebih hanya sedikit meningkatkan kadar ester linoleat, dan setelahnya justru menurunkan konsentrasi PUFA di fraksi UCF. Perubahan komposisi yang konsisten terjadi pada MUFA, namun tidak demikian halnya dengan SFA dan PUFA. Apabila rasio mol urea:FFA diperbesar, kemungkinan perubahan komposisi SFA dan PUFA di fraksi UCF relatif besar, oleh karena itu rasio mol urea:FFA yang optimal perlu dilakukan ketika proses kompleksasi urea berlangsung. Perubahan komposisi asam-asam lemak di fraksi konsentrat ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil Kompleksasi Urea pada Semua Variabel

Pada penelitian ini, konsentrasi SFA pada rasio urea:FFA 38,8:1 lebih tinggi daripada rasio 25,9:1. Hal ini menunjukkan penambahan urea berlebih mengakibatkan penurunan konsentrasi PUFA, karena urea tidak mampu lagi menjerap SFA. Berdasarkan data, sebaiknya kompleksasi urea dilakukan pada rasio kurang dari atau sama dengan 25,9:1.

Menurut Referensi [5], senyawa asam oleat yang dalam hal ini merupakan MUFA merupakan senyawa asam lemak isomer dengan asam eleostearat. Asam eleostearat merupakan asam lemak tak jenuh dengan isomer trans. Sedangkan asam oleat merupakan MUFA dengan isomer cis. Senyawa dengan isomer molekul trans cenderung membentuk rantai lurus. Hal ini memudahkan senyawa MUFA dan isomer-

trans untuk dapat membentuk inklusi dengan urea. Sebaliknya, PUFA yang mempunyai isomer-cis cenderung membentuk ikatan rantai lebih bengkok, sehingga pada keadaan yang belum jenuh, PUFA dapat dengan mudah membentuk inklusi dengan urea. Pada keadaan yang sudah jenuh, kristal urea cenderung dipenuhi oleh senyawa yang berantai lurus. Senyawa yang berantai bengkok didesak keluar oleh senyawa berantai lurus, dan ukuran sesuai dengan kristal. Peristiwa ini disebut dengan guest exchange dimana senyawa MUFA yang berantai bengkok didesak keluar oleh molekul SFA yang berantai lurus [4].

Menurut [11] terdapat praduga asam lemak yang terlepas lebih dulu adalah asam lemak tak jenuh tunggal dibandingkan asam lemak jenuh. Lekukan yang terdapat pada asam lemak tak jenuh tunggal pada ikatan gandanya diduga tidak mampu memberi kesempatan kepada urea untuk membentuk saluran-saluran inklusi yang panjang, sehingga berdampak terhadap energi ikatan total antara inklusi urea dengan asam lemak tak jenuh tunggal menjadi kecil. SFA dan PUFA merupakan senyawa berantai lurus, sehingga memenuhi syarat untuk membentuk inklusi dengan urea. Namun PUFA lebih sulit untuk membentuk inklusi dengan urea karena ikatan rangkap menjadikan molekul asam lemak tersebut lebih lentur dan melekok sehingga diameternya bertambah besar. Makin banyak jumlah ikatan rangkap, dan makin besarnya diameter molekul mengakibatkan asam lemak kesulitan untuk membentuk inklusi dengan urea [9].

Terdapat kemungkinan pada rasio urea:asam lemak yang rendah, asam lemak tidak dapat membentuk kompleks inklusi dengan urea karena jumlah urea tidak cukup. Akibatnya konsentrasi PUFA yang dihasilkan dalam konsentrat rendah. Penurunan konsentrasi PUFA pada rasio urea:asam lemak yang tinggi diduga diakibatkan oleh asam lemak yang telah sempurna membentuk inklusi dengan urea, sehingga ada kelebihan urea yang tidak membentuk kompleks dengan asam lemak. Oleh karena itu perlu digunakan rasio yang optimal pada saat proses kompleksasi urea.

Tabel 6 menunjukkan perubahan konsentrasi SFA dan PUFA oleh beberapa peneliti setelah dilakukan kompleksasi urea. Pada penelitian ini juga menunjukkan hasil yang sama dengan penelitian yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya.

Tabel 6. Perbandingan Hasil Kompleksasi Urea pada Beberapa Penelitian

Referensi	Bahan	Konsentrasi Sebelum Kompleksasi		Konsentrasi Setelah Kompleksasi	
		SFA	PUFA	SFA	PUFA
[3]	Minyak Kemiri	46,85 %	0,23%	9,88%	60,26%
	Minyak Kedelai	53,78 %	0,62%	6,46%	53,5%
	Minyak Jarak Pagar	75,43 %	0,74%	1,93%	74,14%
[6]	Minyak Kedelai	52,48 %	47,53%	50,24 %	49,76%
[8]	Minyak Sawit	35,76 %	21,85%	10,21 %	29,93%
Penelitian ini	Minyak Sawit	50,92 %	1,68%	2,49%	65,88%

4. KESIMPULAN

Fraksinasi kompleksasi urea merupakan metode yang terbukti dapat meningkatkan konsentrasi asam lemak tak jenuh di dalam minyak goreng sawit. Semakin banyak jumlah urea dalam kompleksasi, semakin banyak molekul asam lemak jenuh (SFA) yang terjepit kedalam kristal urea sehingga menurunkan konsentrasi SFA dan meningkatkan konsentrasi asam lemak tak jenuh ganda (PUFA). Konsentrasi PUFA dalam minyak goreng sawit dapat ditingkatkan sampai 65,88% berat. Rasio optimal dicapai pada 12,9:1 – 25,9:1. Penelitian lebih lanjut terkait dengan kompleksasi urea perlu untuk dilakukan, khususnya penambahan pada variabel percobaan lain, dan interval variasi rasio mol urea:FFA yang lebih luas

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada pihak Universitas Sebelas Maret yang telah mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Sartika, D. A. R., *Pengaruh Asam Lemak Jenuh, Tidak Jenuh dan Asam Lemak Trans terhadap Kesehatan*, Jurnal Kesehatan Masyarakat Nasional Vol. 2, Universitas Indonesia, pp. 154-159, Feb 2008

[2] Wanasundara, U. N., dan Sahidi, F., *Concentration of Omega 3 Polyunsaturated Fatty Acids of Sea Blubber Oil by Urea Complexation: Optimization of Reaction Condition*, Food Chemistry 64, pp. 41-49, 1999

[3] Mayurid, *Pemisahan PUFA yang Dihasilkan dari Beberapa Minyak Nabati Secara Fraksinasi Kompleksasi Urea*, USU Repository, Universitas Sumatera Utara, 2009

[4] Kalsi, P. S., *Organic Reactions and Their Mechanism*, New Age International Publishers, New Delhi, India, 2000

[5] Schlenk, H., dan Holman, R. T., *Separation and Stabilization of Fatty Acids by Urea Complexes*, Department of Biochemistry and Nutrition Texas Agricultural Experiment Station, Texas, United States of America, pp. 5001-5004, Nov 1950

[6] Setyawardhani, D. A., Sulisty, H., Sediawan, W. B., Fahrurrozi, M., *Peranan Waktu Pengadukan terhadap Karakteristik Kompleksasi Urea sebagai Sarana Pemisahan Asam Lemak Omega dari Minyak Nabati*, Reaktor Vol. 16 No. 2, Universitas Diponegoro, Semarang, pp. 81-86, Jun 2016

[7] Purwanto, M. G. Marianti., *Pengaruh Konsentrasi Papain, Rasio Berat Urea:Minyak, dan Suhu Kristalisasi dalam Kompleksasi Omega-3 dari Limbah Minyak Ikan*, Jurnal Imliah Sains dan Teknologi, 7(1) 216-222, 2013

[8] Idris, A., Loh, S. K., *Uses Fractination of Used Palm Oil Methyl Esters*, Journal of Oil Palm Research Vol. 25 (3), Malaysian Palm Oil Board, Malaysia, 2014

[9] Setyawardhani, D. A., Sulisty, H., Sediawan, W. B., Fahrurrozi, M., *Separating Poly-Unsaturated Fatty Acids From Vegetable Oil Using Urea Complexation: The Crystallisation Temperature Effects*, Journal of Engineering Science and Technology, 41-49, Jan 2015

[10] Thakral, S., Madan, A. K., *Topological Models for Prediction of Adductibility of Branched Aliphatic Compounds in Urea*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 56, pp.405-412, 2008

[11] Horiyah, A., Mappiratu, Ridhay, A., *Optimalisasi Kondisi Pemurnian Asam Lemak Tak Jenuh dari Minyak Ikan Lele Sangkuriang (Clarias batracus) dengan Metode Kompleksasi Urea*, Online Journal of Natural Science, Vol. 5(1), 60-68, Mar 2016

[12] Bi, Y., Ding, D., Wang, D., *Low-melting-point Biodiesel Derived from Corn Oil via Urea Complexation*, Bioresource Technology 101, pp.1220-1226, 2010