

SYNTHESIS ALKANOLAMIDE TETRAHIDROXY OCTADECANOATE COMPOUND FROM CANDLE NUT OIL

Pembuatan Senyawa Alkanolamida Tetrahidroksi Oktadekanoat yang Diturunkan dari Minyak Kemiri

Daniel

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Mulawarman University, Jl. Barong Tongkok No.4, Kampus Gn. Kelua, Samarinda

Received May 19, 2009; Accepted June 27, 2009

ABSTRACT

Candle nut oil could be transesterificated by methanol with concentrated H_2SO_4 as a catalyst to form fatty acid methyl ester. Methyl linoleate could be separated by Column Chromatography mechanism technic partition from fatty acid methyl ester (FAME) mixture, then it was treated by ethanolamine at base condition in benzene as solvent and sodium methylate as a catalyst at reflux condition for 6 hours to form an alkanolamide. Alkanolamide could be epoxydized by tert-butyl hydroperoxyde and peroxygenase as a catalyst and it was refluxed for 6 hours at 40 °C and nitrogen gas condition to form the epoxy alkanolamide octadecanoate, and then it was hydrolyzed by HCl 0.1 M to form alkanolamide tetrahydroxy octadecanoate (Polyol). Alkanolamide tetrahydroxy octadecanoate could be separated by Column Chromatography using silica gel H 40 and the eluent was the mixture of chloroform, ethyl acetate, formic acid in a ratio 90:10:1 (v/v/v). Determination of HLB value from alkanolamide tetrahydroxy octadecanoate is 13.096. Therefore, this compound was particularly suitable for application as an o/w emulsifiers. All of the reaction steps were confirmed by using FT-IR, 1H -NMR, GC-MS, Gas Chromatography and TLC.

Keywords: Esterification, Candle nut oil, Surfactant, Amidation, Polyol.

PENDAHULUAN

Kemiri (*Aleurites moluccana Wild*) merupakan tanaman yang banyak tumbuh di Indonesia, dimana biji buah kemiri banyak digunakan oleh masyarakat untuk bumbu masak, sedangkan dalam industri, biji buah kemiri juga dapat diambil minyaknya untuk berbagai keperluan misalnya untuk bahan cat, pernis, sabun, obat-obatan dan kosmetik. Minyak kemiri mengandung asam lemak rantai panjang atau *Long Chain Fatty Acid* (LCFA) dan kaya akan kandungan asam lemak tidak jenuh yakni $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ dan $C_{18:3}$. Senyawa ini cukup potensial untuk dilakukan epoksidasi seperti yang telah dilakukan terhadap minyak kacang kedelai [9], demikian juga terhadap metil linoleat [5].

Penggunaan senyawa poliol (polihidroksi) dari berbagai sumber banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan industri seperti halnya ester poliol dari senyawa sakarida dengan asam lemak yang digunakan sebagai bahan surfaktan dalam formulasi bahan makanan, kosmetik maupun dalam bidang farmasi seperti obat-obatan. Demikian juga dalam industri polimer, senyawa poliol digunakan untuk pembuatan berbagai bahan material seperti PVC, PET, polietilen/polipropilen, poliamida, poliester dan poliuretan yang banyak digunakan sebagai pemlastis, pelunak, maupun pemantap [11]. Senyawa poliol ini dapat

diperoleh dari hasil industri petrokimia, maupun langsung dari alam seperti selulosa, amilum maupun dari hasil transformasi minyak nabati hasil olahan industri oleokimia. Senyawa poliol dari minyak nabati di samping dapat diperbaharui, sumbernya mudah diperoleh juga akrab dengan lingkungan [5,6].

Ikatan rangkap dapat dilakukan transformasi kimia secara komersial menjadi epoksida menggunakan oksidator senyawa asam peroksida. Terbentuknya epoksidasi ini dapat dilihat dari jumlah ikatan rangkap yang terepoksidasi yang dapat dilakukan dengan uji bilangan oksirana [7], bilangan iodium, bilangan hidroksi [8] ataupun uji spektroskopi infra merah [10].

Dalam hubungan tersebut sangat menarik untuk memanfaatkan minyak nabati dalam hal ini minyak kemiri yang mengandung asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh seperti asam linoleat (omega-6) untuk digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan berbagai surfaktan, pelunak/pemantap dan sebagainya [10].

Atas dasar pemikiran tersebut ingin dilakukan penelitian tentang pembuatan surfaktan alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat dari minyak kemiri, dimana dengan adanya ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak kemiri tersebut dapat mengalami reaksi adisi elektrofilik ataupun diepoksidasi dan selanjutnya

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-541749152
Email address : daniel_trg08@yahoo.com

dihidrolisis untuk membuka rantai epoksi yang menghasilkan senyawa poliol, dengan demikian minyak kemiri dapat diubah menjadi surfaktan yang memiliki gugus lipofil dan gugus hidrofil, dan tidak terbentuk furan seperti yang dilakukan oleh Piazza [10].

Untuk mencapai tujuan tersebut diatas minyak kemiri terlebih dahulu diesterifikasi menjadi campuran beberapa metil ester. Senyawa metil ester yang mengandung asam lemak jenuh di pisahkan terlebih dahulu dari senyawa yang mengandung asam lemak tidak jenuh (yang mempunyai ikatan rangkap dalam bentuk ester). Senyawa ini selanjutnya diamidasi dengan etanolamina untuk menghasilkan senyawa alkanolamida dan dilanjutkan epoksidasi terhadap ikatan π untuk membentuk senyawa epoksi dan selanjutnya dihidrolisis dengan HCl 0,1 N dan diharapkan menghasilkan senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat dan bukan menghasilkan senyawa furan [9,1].

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kemiri, bahan kimia dari Merck terdiri atas, metanol (CH_3OH) pa, etanolamin yang diperoleh dari Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin dan gas nitrogen UHP diperoleh dari Aneka Gas. Molecular sieve 4A° dibeli dari aldrich Chemical Co. Iodin, natrium metoksida, natrium sulfat anhydrous, kertas saring whatman, asam format, hidrogen peroksida, asam perbenzoat, asam formiat, heksan, metanol, benzen, asam sulfat, natrium klorida, petroleum eter, siklo heksan semuanya pro analis serta pelat kromatografi lapis tipis yang dilapisi (*pre coated layer*) dengan silika gel 60 G tanpa indikator fluoresen tebal 1,25 mm dan silika gel 40 H untuk kromatografi kolom dibeli dari E. Merck. Enzim peroxxygenase diperoleh dari Meito Sangyo Co. (Tokyo, Jepang). *Tertier-butyl hydroperoxide* dibeli dari Sigma Chemical Co. (St Louis, MO, USA).

Alat

Peralatan yang digunakan untuk melakukan reaksi terbuat dari alat gelas seperti reaktor dari gelas, beaker glass, erlenmeyer, batang pengaduk, dan alat yang dirancang seperti selang kaca untuk mentransfer pelarut dalam suasana gas nitrogen. Labu leher tiga, pendingin bola, corong pisah, corong tetes, desikator, kromatografi lapis tipis, *hot plate*, indikator universal, *glassware*, pompa vakum, *rotary evaporator*, termometer dan cincin De-Noay Tensiometer untuk menentukan harga HLB, dan instrumen yang digunakan adalah Gas

Chromatografi (GC), Spektrofotometer FT-IR, GC-MS dan $^1\text{H-NMR}$.

Prosedur Kerja

Ekstraksi Minyak Biji Kemiri

Biji kemiri dipisahkan dari kulit buah kemudian dikeringkan dan dihaluskan. Serbuk yang diperoleh dimaserasi dengan perendaman menggunakan pelarut *n*-heksana selama 48 jam selanjutnya disaring. Filtrat yang diperoleh ditambahkan Na_2SO_4 anhydrous dan dibiarkan semalam kemudian disaring. Pelarut dari filtrat diuapkan sehingga diperoleh minyak kemiri yang bebas air dan pelarut.

Pembuatan Metil Eser Minyak Kemiri Campuran

Ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi dengan pendingin bola dan tabung CaCl_2 serta pengaduk mekanik, dimasukkan 80 g sampel minyak kemiri, 40 mL metanol dan 80 mL benzena sambil diaduk dan didinginkan ditetaskan H_2SO_4 2 mL secara perlahan. Kemudian direfluks selama 5 jam. Kelebihan metanol dan pelarut diuapkan dengan alat *rotary evaporator*. Residu yang diperoleh diekstraksi dengan 100 mL *n*-heksana dan dicuci dengan 25 mL aquades sebanyak 2 kali. Lapisan atas diambil lalu ditambahkan Na_2SO_4 anhydrous lalu disaring. Filtratnya dirotari evaporasi untuk menguapkan *n*-heksana sehingga diperoleh metil ester minyak kemiri campuran dan dianalisis dengan spektrofotometer Kromatografi Gas untuk menentukan komposisi asam lemaknya, sedangkan untuk menentukan gugus fungsi dilakukan analisa spektroskopi FT-IR dan pemisahan antara metil linoleat dari metil ester lainnya dilakukan dengan kromatografi kolom menggunakan silika gel H 40 dan eluent kloroform:heksana:asam Formiat = 90:10:1 (v/v/v) dan diperoleh metil linoleat.

Pembuatan Senyawa Epoksi Dari Metil Linoleat

Sebanyak 97,6 g (0,1 mol) metil linoleat dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang sebelumnya telah dilengkapi dengan pendingin bola, termometer dan pengaduk magnet, kemudian ditambahkan 150 mL benzena kering. Metil ester minyak kemiri dan benzena diaduk hingga homogen. Selanjutnya ditambahkan 100 mL etanolamina dan katalis natrium metoksida, kemudian direfluks selama 4-6 jam. Hasil refluks kemudian didinginkan dan diuapkan pelarutnya dengan *rotary evaporator*. Selanjutnya ditambahkan pelarut heksana dan dicuci dengan asam sitrat 10% untuk menghilangkan katalisnya dan etanolamina yang berlebih atau yang tidak ikut bereaksi. Amida yang diperoleh direkristalisasi dengan pelarut *n*-heksana

pada suhu 0-5 °C dan dicuci dengan diklorometana kemudian disaring, residu dicuci kembali dengan petroleum eter sambil diaduk dan dibiarkan pada suhu kamar. Hasil yang diperoleh dikeringkan pada vakum desikator dan dianalisis dengan KLT, spektroskopi FT-IR serta titik lebur. Senyawa yang diperoleh sebanyak 20 g (0,03 mol) alkanolamida linoleat dimasukkan ke dalam labu leher dua dan dicampur dengan 24 mL buffer pH 7,5 dan 0,1% (b/v) Tween 20 (sebagai emulgator) dan diaduk pada awal pencampuran selama 1 jam pada suhu 25 °C. Kemudian ditambahkan 7,5 g tert-butyl hidroperoksida dan katalis peroksidase. Selama selang waktu 4 jam (setiap satu jam sekali) semua tert-butyl hidroperoksida telah ditambahkan. Kemudian hasil pencampuran direfluks pada suhu 40 °C selama 24 jam sambil dialirkan gas Nitrogen untuk mencegah pencampuran air yang terbentuk dengan produk selama reaksi berlangsung. Hasil reaksi diekstraksi dengan dietil eter sebanyak 2 x 100 mL dan ekstrak dicuci dengan akuades sebanyak 2 x 50 mL. Untuk memisahkan dietil eter dilakukan destilasi atau rotarievaporasi dan diperoleh senyawa epoksi dan dilakukan uji spektroskopi FT-IR.

Pembuatan Senyawa Alkanolamida Tetrahidroksi Oktadekanoat

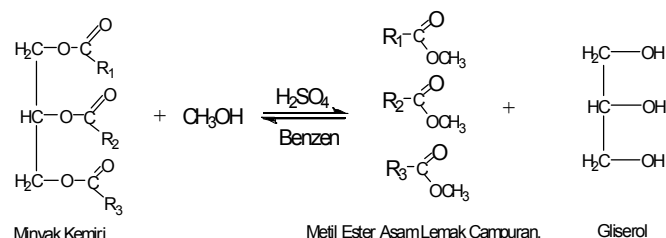
Hasil epoksi dari metil linoleat sebanyak 10 g dimasukkan ke dalam labu alas volume 1 L. Kemudian ditambahkan 20 mL HCl 0,1 M, selanjutnya campuran direfluks selama 1 jam. Hasil reaksi diekstraksi dengan dietil eter dan dicuci dengan air, kemudian dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhydrous selanjutnya disaring. Filtrat hasil saringan dirotarievaporasi serta residu yang diperoleh dari hasil penguapan adalah poliol. Kemudian dilakukan pemisahan dengan kolom kromatografi menggunakan silika gel H 40 dengan eluent kloroform : etil asetat : asam Formiat = 90:10:1 (v/v/v). Terhadap senyawa poliol yang diperoleh dilakukan penentuan bilangan Iodium, Bilangan Hidroksi dan analisa spektroskopi FT-IR, ¹H-NMR dan GC-MS serta penentuan nilai HLB untuk menggolongkan jenis mana surfaktan tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Minyak kemiri yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh secara ekstraksi maserasi menggunakan pelarut *n*-heksana. Dari 3000 g biji kemiri diperoleh minyak kemiri sebanyak 1950 g (65%). Minyak kemiri yang digunakan dimurnikan terlebih dahulu sebelum dilakukan metanolisis.

Sintesis metil ester asam lemak dari minyak kemiri

Pembentukan metil ester asam lemak minyak kemiri dan pemisahannya secara Kromatografi Lapisan Tipis akan memberikan harga R_f mulai dari metil stearat (C18:0) = 0,60, oleat (C18:1) = 0,49, palmitat (C16) = 0,65, Linoleat (C18:2) = 0,45. Sedangkan R_f untuk linolenat mempunyai harga yang sama dengan R_f linoleat sebesar 0,42 dan harga R_f dari metil miristat sebesar 0,81, harga ini semua dibandingkan dengan harga R_f masing-masing metil esternya dalam bentuk tunggal. Selanjutnya untuk mengetahui berapa hasil pembentukan metil ester asam lemak berdasarkan reaksi interesterifikasi melakukan penimbangan, dan terlebih dahulu dilakukan pemisahan gliserol maupun senyawa kimia lainnya dari metil ester asam lemak yang terbentuk mengikuti prosedur yang biasa dilakukan. Pembentukan metil ester asam lemak campuran dari minyak kemiri memberikan hasil reaksi sebesar 97-98%. Metil ester tersebut ditentukan kandungan asam lemak bebasnya yaitu berkisar antara 0,03-0,05%. Metil ester yang diperoleh dari reaksi antara metanol dengan minyak kemiri menggunakan pelarut benzena dan katalis asam sulfat dengan pemanasan pada temperatur 80 °C selama 4-6 jam. Reaksi pembentukan metil ester asam lemak campuran dengan reaksi sebagai berikut:



R₁, R₂, R₃ = Palmitat, Stearat, Oleat, Linoleat dan Linolenat

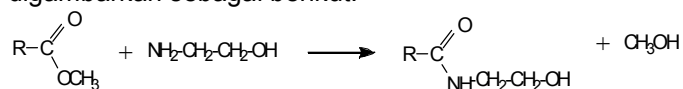
Hasil pemisahan metil ester minyak kemiri antara metil linoleat dengan metil ester lainnya dilakukan dengan kolom kromatografi menggunakan eluent Kloroform : Heksana : asam formiat = 9:1:0,1 (v/v/v). Terjadi pemisahan antara metil linoleat dengan metil ester lainnya didasarkan atas kepolaran. Dari Hasil analisis Kromatografi Gas terhadap fraksi awal hasil kolom kromatografi (fraksi 1-16, 1 fraksi = 10 ml) memberikan metil linoleat pada fraksi 10-16 untuk digunakan pada perlakuan selanjutnya.

Amidasi Metil Linoleat dengan Etanolamina

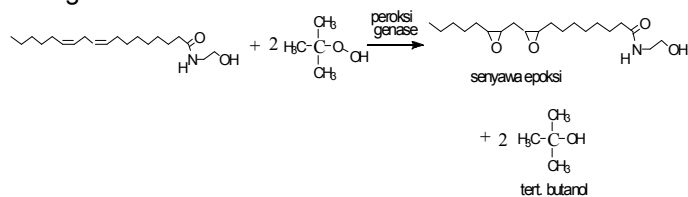
Senyawa alkanolamida diperoleh dengan mereaksikan metil linoleat dengan etanolamina menggunakan pelarut benzena dan katalis natrium metoksida pada kondisi refluks. Setelah tercapai reaksi yang sempurna pelarutnya diuapkan dengan rotary

evaporator dan diperoleh alkanolamida campuran dan etanolamina yang berlebih. Kemudian dilarutkan dengan *n*-heksana, dalam hal ini alkanolamida yang diperoleh dapat larut dalam *n*-heksana panas dan kelebihan etanolamina tidak dapat larut dalam pelarut tersebut sehingga mudah dipisahkan. Berdasarkan perbedaan kelarutan tersebut diharapkan alkanolamida yang diperoleh bebas dari bahan pereaksi. Pemurnian alkanolamida yang terbentuk juga dilakukan dengan *work-up* maupun destilasi secara pengurangan tekanan terhadap sisa metil ester asam lemak yang tidak ikut bereaksi membentuk alkanolamida. Juga dilakukan analisis pengujian terhadap alkanolamida yang terbentuk secara kromatografi lapis tipis maupun uji kualitatif secara gravimetrik melalui pembentukan endapan dan uji titik lebur. Ternyata alkanolamida yang diperoleh sebesar 64%.

Berdasarkan *Hard Soft Acid Base* (HSAB), amidasi metil ester minyak kemiri dengan etanolamina dapat menghasilkan alkanolamida dimana H^+ dari NH_2 merupakan asam keras (*hard acid*) yang mudah bereaksi dengan O dari metoksi yang merupakan basa keras (*hard base*) dan NH^- dari etanolamin merupakan basa lunak (*soft base*) yang selanjutnya akan bereaksi dengan dengan gugus asil $R-C^+-O$ yang merupakan asam lunak (*soft acid*). Berdasarkan dukungan teori ini maka reaksi amidasi antara metil ester minyak kemiri tak jenuh dengan etanolamina secara hipotesis dapat digambarkan sebagai berikut:



Pembuatan senyawa epoksi dari alkanolamida linoleat menggunakan pereaksi tert butil hidroperoksida dengan katalis peroksidase dapat digambarkan sebagai berikut:

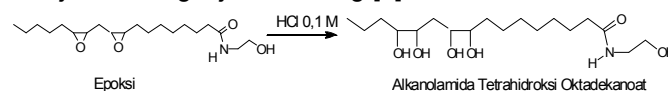


Senyawa epoksi yang diperoleh menghasilkan bilangan oksigen oksiran yaitu 5,7%. Penurunan bilangan lodin yang tajam dari 149,67 menjadi 3,7 menunjukkan terjadinya epoksidasi sekaligus menghasilkan hasil samping yang mengandung gugus hidroksil sehingga epoksi terbentuk adalah 82,3%. Spektrum FT-IR senyawa Epoksi alkanolamida linoleat memberikan puncak-puncak serapan pada daerah bilangan gelombang: 3298,0 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus NH. dan gugus OH juga muncul pada daerah ini dan berimpit dengan gugus NH sehingga tidak tampak jelas pada spektrum tapi didukung dengan puncak pada

daerah 1060,8 cm^{-1} . Vibrasi $CH\ sp^3$ muncul pada daerah bilangan gelombang 2920,0 dan 2850,6 cm^{-1} yang didukung dengan munculnya serapan pada daerah bilangan gelombang 1465,8 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi *bending* $CH\ sp^3$. Spektrum yang menunjukkan puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang 721,3 cm^{-1} adalah vibrasi *rocking* $(CH_2)_n$ dari asam lemak dimana $n \geq 4$. Vibrasi gugus $C=O$ (karbonil) muncul pada daerah bilangan gelombang 1643,2 dan 1562,2 cm^{-1} merupakan gugus khas dari $C=O$ amida. Gugus fungsi yang muncul menunjukkan bahwa senyawa epoksi alkanolamida telah terbentuk. Hal ini didukung dengan munculnya serapan rentangan asimetris sedang dan kuat dari gugus $C-O-C$ epoksi, masing-masing pada bilangan gelombang 1247,9 cm^{-1} dan 842,8 cm^{-1} . Selain itu didukung pula dengan hilangnya serapan rentangan $C=C$ pada daerah bilangan gelombang 1651 cm^{-1} yang menunjukkan telah terbentuknya gugus epoksi [3,11].

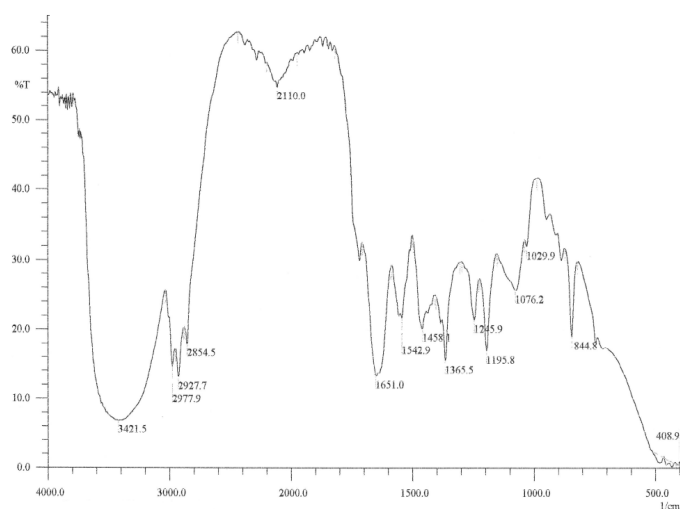
Pembuatan Senyawa Alkanolamida Tetrahidroksi Oktadekanoat (Poliol)

Senyawa polioli dari asam lemak telah banyak digunakan sebagai bahan pemlastis dalam matrik polimer untuk menghasilkan suatu material demikian juga sebagai pelunak maupun pemantap yang bertujuan agar diperoleh kekerasan dan kelunakan tertentu sehingga material tersebut mudah dibentuk menjadi berbagai jenis barang [2].

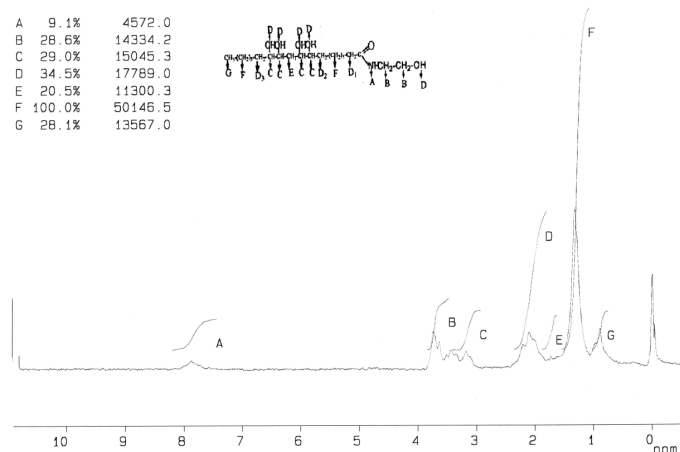


Dalam penelitian ini diperoleh senyawa poli hidroksi alkanolamida oktadekanoat berdasarkan pemisahan dengan Kolom kromatografi menggunakan fasa diam silika gel H 40 dan eluent Kloroform: Etil asetat: Asam Formiat = 90:10:1 (v/v/v) berdasarkan hasil fraksi-fraksinya, diperoleh senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat.

Spektrum FT-IR (Gambar 1) untuk senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat memberikan puncak-puncak serapan pada daerah bilangan gelombang: 3421,5 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus OH yang melebar dan kuat, dan Gugus NH juga muncul pada daerah ini dan berimpit dengan gugus OH sehingga tidak tampak jelas pada spektrum. Gugus NH juga didukung dengan puncak serapan pada daerah 1076,2 cm^{-1} . Vibrasi $CH\ sp^3$ muncul pada daerah bilangan gelombang 2977,9 dan 2854,5 cm^{-1} yang didukung dengan munculnya serapan pada daerah bilangan gelombang 1458,1 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi *bending* $CH\ sp^3$. Spektrum yang menunjukkan puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang 721,3 cm^{-1} adalah vibrasi *rocking* $(CH_2)_n$ dan



Gambar 1. Spektrum FT-IR Senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat

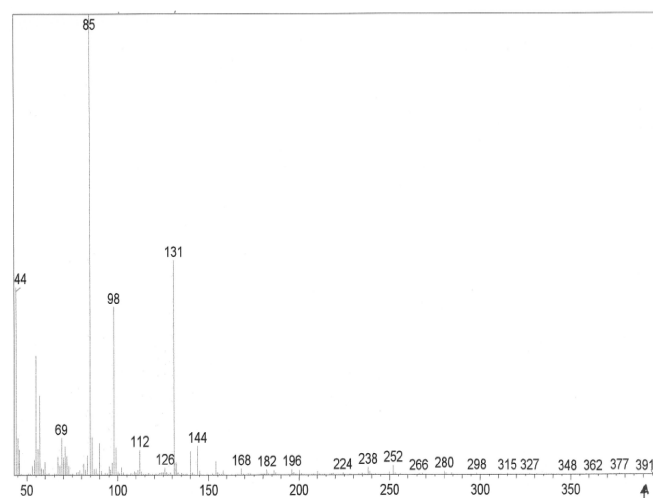


Gambar 2. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat pelarut CDCl_3

ri asam lemak dimana $n \geq 4$. Vibrasi gugus $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) muncul pada daerah bilangan gelombang 1651,0 dan $1542,9 \text{ cm}^{-1}$ merupakan gugus khas dari $\text{C}=\text{O}$ amida.

Dukungan spektrum $^1\text{H-NMR}$ (Gambar 2) dari senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat dalam pelarut CDCl_3 memberikan 7 lingkungan proton pergeseran kimia, yaitu $\delta = 0,9 \text{ ppm}$ (t, 3 H); $1,3 \text{ ppm}$ (m, 16 H); $1,59 \text{ ppm}$ (t, 2H); $2,0 \text{ ppm}$ (s, 5H); $2,1 \text{ ppm}$ (t, 2H); $2,2 \text{ ppm}$ (m, 2 H); $2,3 \text{ ppm}$ (m, 2H); $3,2 \text{ ppm}$ (s, 4H); $3,7 \text{ ppm}$ (s, 4H); $8,0 \text{ ppm}$ (s, 1H).

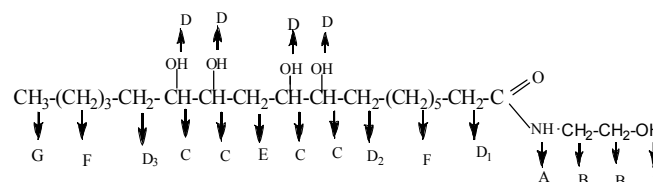
Pergeseran kimia pada $0,9 \text{ ppm}$ (t, 3H) menunjukkan tiga buah proton dari CH_3 pada ujung rantai senyawa (N-etanol- 9,10,12,13-tetrahidroksilinoil-amida). Untuk $\delta = 1,3 \text{ ppm}$ (m, 16 H) menunjukkan 16 buah proton pada gugus $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-$ dan $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-$ (dari atom C_3 sampai C_7 dan atom C_{15} sampai atom C_{17}). Pergeseran kimia pada $1,59 \text{ ppm}$ (t,



Gambar 3. Spektrum GC-MS senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat

2H) menunjukkan dua buah proton pada gugus $-\text{CH}_2-$ pada atom C_{11} . Sedangkan pergeseran kimia pada $2,0 \text{ ppm}$ (s, 5H) menunjukkan 5 buah proton pada gugus $-\text{OH}$ pada atom C_9 , C_{10} , C_{12} dan C_{13} dan pada pada ujung gugus etanolamina. Sedangkan untuk $2,1 \text{ ppm}$ (t, 2H) menunjukkan 2 buah proton pada gugus $-\text{CH}_2-$ pada atom C_2 . $\delta = 2,2 \text{ ppm}$ (m, 2H) menunjukkan dua buah proton pada gugus $-\text{CH}_2-$ pada atom C_8 . Pergeseran kimia pada $2,3 \text{ ppm}$ (m, 2H), menunjukkan 2 buah proton dari $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$ pada atom C_{14} . Pergeseran kimia pada $3,2 \text{ ppm}$ (s, 4H), menunjukkan 4 buah proton pada gugus $-\text{CH}-$ pada atom C_9 , C_{10} , C_{12} dan C_{13} . Pergeseran kimia pada $3,7 \text{ ppm}$ (s, 4H), menunjukkan 4 buah proton gugus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ pada gugus etanolamina. Pergeseran kimia pada $8,0 \text{ ppm}$ (s, 1H), menunjukkan satu buah proton pada gugus NH . Pergeseran kimia pada $2,1 \text{ ppm}$ menunjukkan terbentuknya senyawa poliol.

Dari spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat yang dihasilkan dapat dijelaskan lebih jauh berdasarkan jumlah proton yang disesuaikan dengan integral tiap lingkungan proton dari spektrum $^1\text{H-NMR}$ nya dapat dijelaskan sebagai berikut:



Spektrum hasil analisis data GC-MS memberikan puncak ion molekul pada m/z 391 (Gambar 3) pada *Ret. Time*: 28.10 yang merupakan berat molekul dari senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktadekanoat, dimana didukung dengan puncak-puncak pada m/z

Tabel 1. Data Penentuan Bilangan Penyabunan Senyawa Alkanolamida Tetrahidroksi Oktadekanoat

| Sampel | Massa sampel (gr) | | | | Volume titrasi HCl 0,5 N (ml) | | | | Bilangan Penyabunan |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|
| | M1 | M2 | M3 | M | V1 | V2 | V3 | V | |
| Blanko | - | - | - | - | 10,30 | 10,20 | 10,25 | 10,25 | - |
| Alkanolamida camp.(poliol) | 0,101 | 0,102 | 0,101 | 0,101 | 10,01 | 10,03 | 9,99 | 10,01 | 66,65 |
| Alkanolamida tetrahidroksi oktedekanoat | 0,106 | 0,105 | 0,107 | 0,106 | 9,99 | 10,08 | 10,05 | 10,04 | 55,57 |

Tabel 2. Data Penentuan Bilangan Asam Senyawa Alkanolamida Tetrahidroksi Oktadekanoat.

| Sampel | Massa sampel (gr) | | | | Volume titrasi KOH 0,02 N (ml) | | | | Bilangan Asam |
|---|-------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|---------------|
| | M1 | M2 | M3 | M | V1 | V2 | V3 | V | |
| Blanko | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alkanolamida camp.(poliol) | 0,105 | 0,103 | 0,107 | 0,105 | 18,54 | 18,50 | 18,58 | 18,54 | 196,92 |
| Alkanolamida tetrahidroksi oktedekanoat | 0,102 | 0,101 | 0,101 | 0,101 | 14,58 | 14,57 | 14,59 | 14,58 | 160,99 |

391–315 yang menunjukkan lepas gugus $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, munculnya puncak pada m/z 362 menunjukkan lepasnya gugus karbonil. Munculnya puncak pada m/z 85 menunjukkan gugus $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (88–3H). Muncul puncak Pada m/z 131 merupakan berat molekul dari fragmentasi $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$. Puncak pada m/z 44 merupakan fragmentasi pemecahan dari gugus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (45-1H), spektrumnya dapat dilihat pada Gambar 3.

Penentuan nilai HLB

Senyawa alkanolamida dalam bentuk poliol yang diperoleh dapat ditentukan nilai HLB dengan menggunakan metode titrasi dengan menentukan bilangan penyabunan dan bilangan asam dari alkanolamida tetrahidroksi oktedekanoat hasil sintesis, yang hasilnya seperti ditunjukkan pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Diperoleh harga Bilangan Penyabunan (P) sebesar 55,57 dan harga Bilangan Asam (A) sebesar 160,99. Dari harga bilangan penyabunan (P) dan harga bilangan asam (A) selanjutnya dihitung harga HLB dengan rumus: $\text{HLB} = 20 [1 - (P/A)]$. Dari perhitungan menggunakan rumus diatas diperoleh harga HLB senyawa alkanolamida tetrahidroksi oktedekanoat sebesar 13,096 yang dapat digunakan sebagai bahan pengemulsi o/w.

KESIMPULAN

Pengolahan minyak kemiri menjadi metil ester asam lemak dan diamidasi dengan etanolamina menghasilkan alkanolamida linoleat dan selanjutnya diepoksidasasi dengan tert butil hidroperoksida menghasilkan senyawa epoksi dan dihidrolisis dengan HCl 0,1 M menghasilkan senyawa poliol alkanolamida tetrahidroksi oktedekanoat, bukan senyawa furan.

Senyawa poliol alkanolamida linoleat yang diperoleh baik untuk bahan pengemulsi o/w ataupun

sebagai pelunak/pemantap dimana harga HLB senyawa: alkanolamida tetrahidroksi oktedekanoat sebesar 13,096 yang dapat digunakan sebagai bahan pengemulsi o/w.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada tim instrumentasi laboratorium kimia organik dan biokimia FMIPA Universitas Mulawarman yang telah banyak membantu dalam penelitian ini dari awal sampai selesai dan memberi kesempatan untuk mengembangkan metode ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Acrt, H.A.J., and Jacobs, P.A., 2004, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, 9, 305.
2. Andreas, H., "PVC Stabilizers", In Gachter, R. and Muller, H., 1990, *Plastics Aditives Handbook*, 3rd, Hanser Publisers, Munich, Germany, 301-302.
3. Ayorinde, F.O., Butler, B.D., and Clayton, M.T., 1990, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 11, 844-845.
4. Brahmana, H.R., Dalimunthe, R., dan Ginting, M., 1998, "*Pemanfaatan Asam Lemak Bebas Minyak Kelapa Sawit Dan Inti Sawit Dalam Pembuatan Nilon 9-9 dan Ester Sorbitol Asam Lemak*", Laporan RUT III Kantor Menteri Negeri Riset dan Teknologi, Dewan Riset Nasional, Jakarta, 1-50
5. Guodung, D.U., Tekin, A., Hammond, E.G., and Woo, K.K., 2004 *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, 4.
6. Hedman, B., Pisspanen, P., El-Ouafi and Norin, T., 2003, *J. Sur. & Det.*, 6, 1, 47.
7. Official Methods and Recomendel Practices of the American Society, A.O.C.S. Official Method Cd 9-57; 1989, *Oxirane Oxygen*, 4th ed, Vol.1, 9-57.
8. Official Methods and Recomendel Practices of the American Society, A.O.C.S. Official Method Cd 13-60; 1989, *Hidroxy Value*, 4th ed, Vol.1, 13-60.

9. Parreina, T.F., Purreca, M.M., Sales, H.J.S., and Almedia, W.B.D., 2002, *Aplied Spectroscopy*, 56, 12, 301-309.
10. Piazza, G.J. and Foglia, T.A., 2006, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 81, 10, 933-937.
11. Siddiqi, S.F., Ahmad, F., Siddiqi, M.S., and Osman, S.M., 1984, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 61, 4, 798-800.
12. Xuedong, W., Zhang, X., Yang, S., Chen, H., and Wang, D., 2000, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 77, 5, 561-563.