

**SINTESIS SENYAWA METIL 9,10-EPOKSI STEARAT
DARI MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas*) ASAL PULAU TIMOR**

Synthesis of Methyl 9,10-Epoxy Stearate From Castrol Oil In Timor Island

Febri Odel Nitbani *, David Tambaru, Imanuel Gauru, Ardila Kusumawati

Jurusan Kimia, Fakultas Sains Dan Teknik
Nusa Cendana University, Kupang-NTT

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mensintesis senyawa metil 9,10-epoksi stearat dari minyak jarak pagar (*Jatropha curcas*) asal Pulau Timor. Minyak jarak pagar dapat diekstrak dari biji *Jatropha* menggunakan pelarut petroleum eter dengan rendemen 80,21% (b/b). Hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis basa Na-metoksida adalah metil linoleat (39,94%) dan metil oleat (33,52%). Epoksida hasil transesterifikasi minyak jarak pagar menggunakan pengoksidasi asam *m*-kloroperoksibenzoat menghasilkan campuran bentuk *cis* dan *trans* dari senyawa metil 9,10-epoksi stearat dengan masing-masing kemurnian 11,57% dan 21,13%.

Kata Kunci: minyak jarak pagar, metiloleat, epoksidasi

ABSTRACT

The research on the synthesis of methyl-9,10-epoxy stearate compound from Castrol oil (Jatropha curcas) in Timor Island has been done. Castrol oil could be isolated from Jatropha seeds using petroleum eter in 80,21% (w/w) yield. The two transesterification product of castrol oil using sodium metoxide as a base catalyst are methyl linoleate (39,94%) and methyl oleate (33,52%). Epoxidation reaction of castrol oil transesterification product using m-chloroperoxybenzoic acid (m-CPBA) could produce the mixture of cis and trans from of methyl 9,10-epoxy stearate compound in 11,57% and 21,13% purity respectively.

Key Word: Castrol oil, methyl oleate, epoxidation

PENDAHULUAN

Tanaman jarak sudah dikenal dan dimanfaatkan oleh masyarakat sebagai penerang sejak zaman penjajahan. Minyak jarak yang terkandung dalam biji jarak merupakan trigliserida yang disusun oleh asil-asil dari asam lemak jenuh maupun tidak jenuh yang diperoleh melalui proses ekstraksi menggunakan suatu pelarut nonpolar. Minyak jarak dapat dihasilkan dari spesies *Ricinus communis* (jarak kaliki) dan *Jatropha curcas* (jarak pagar). Minyak jarak kaliki banyak mengandung asam risinoleat dan banyak diaplikasikan sebagai pelumas. Minyak jarak pagar banyak mengandung asam lemak rantai panjang dan tidak jenuh

yakni asam oleat dan asam linoleat (Nitbani & Tambaru, 2005) dan banyak diaplikasikan sebagai biodiesel. Adanya gugus karbonil dan ikatan rangkap dalam trigliserida berbagai minyak nabati merupakan gugus-gugus yang reaktif untuk menjalani berbagai reaksi kimia organik diantaranya transesterifikasi (Guidotti *et al.*, 2003), epoksidasi (Guidotti *et al.*, 2003; Omar *et al.*, 2005), dan pembukaan cincin epoksida (Campanella & Baltanas, 2005).

Epoksida dari senyawa-senyawa asam lemak seperti asam oleat berperan untuk menghasilkan produk yang secara komersial penting dan ditemukan aplikasinya dalam berbagai bidang diantaranya sebagai

pemplastis (*plastisizer*) dan penstabil (*stabilizer*) untuk resin poli vinil klorida (PVC) (Gunstone & Hamilton, 2001). Epoksi dari trigliserida dan ester-ester turunannya (minyak epoksi ester) merupakan aditif untuk PVC karena memberikan stabilitas panas dan sinar yang sangat bagus, yang dihasilkan oleh gugus oksiran. Beberapa minyak epoksi ester merebut kira-kira 7% dari total pasar pemplastis. Epoksi minyak kedelai (*Soybean Oil*) mendominasi kira-kira 70% dari total produksi epoksi ester dari minyak nabati (Parreina *et al.*, 2002).

Ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tidak jenuh dari minyak nabati dapat ditransformasi secara komersial menjadi epoksida menggunakan oksidator asam peroksida, misalnya pada minyak kacang kedelai (Parreina *et al.*, 2002) dan metil linoleat (Guodung *et al.*, 2004). Terbentuknya epoksida dapat diidentifikasi menggunakan uji spektroskopi infra merah (Parreina *et al.*, 2002; Yadav & Satoskar, 1997), selain uji bilangan iodin dan bilangan oksiran.

Tanaman jarak pagar banyak mengandung asam lemak tidak jenuh seperti asam linoleat dan oleat sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam mensintesis senyawa epoksida seperti pada minyak nabati lain. Ketegangan cincin epoksida menyebabkan suatu cincin epoksida sangat reaktif terhadap suatu nukleofil atau elektrofil sehingga mudah terjadi reaksi pembukaan cincin. Sintesis senyawa epoksida merupakan pekerjaan yang cukup menantang karena

membutuhkan kondisi reaksi yang tepat sehingga tidak terjadi pembukaan cincin epoksida.

Senyawa epoksida dari berbagai minyak nabati memiliki fungsi yang sangat ekonomis tetapi tidak mudah untuk mensintesis epoksida. Oleh karena itu penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa epoksi yaitu metil 9,10-epoksi stearat dari senyawa metil oleat hasil transesterifikasi minyak jarak pagar. Untuk mencapai tujuan ini, maka tahapan penelitian yang akan dilakukan meliputi isolasi minyak jarak pagar melalui proses ekstraksi soxhlet, reaksi transesterifikasi dengan katalis basa dilanjutkan dengan reaksi epoksidasi menggunakan variasi pengepoksidasian yaitu asam *m*-kloroperoksibenzoat (*m*-CPBA) dan asam peroksiasetat.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat refluks, alat-alat gelas laboratorium, satu set alat evaporator Buchii tipe R-124, alat timbangan elektrik (Libror EB-330 Shimadzu), lampu UV Camag-Cabinet II 254 nm, desikator vakum, polarimeter, alat penentu titik lebur Thiele, alat penentu tegangan muka (metode kenaikan kapiler), turbidimeter 2020, spektrometer Inframerah (FTIR, Shimadzu-8201 PC), spektrometer Resonansi Magnetik Inti Proton (¹H-NMR, Jeol JNM-MY60), Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS, Shimadzu QP-5000)

Bahan-bahan yang digunakan dalam

penelitian ini adalah biji jarak *Jatropha*, logam natrium (Na), natrium bikarbonat (Na_2CO_3), natrium karbonat (NaHCO_3), asam *m*-kloroperoksibenzoat (*m*-CPBA), asam sulfat, asam asetat glasial, hidrogen peroksida (H_2O_2), natrium hidroksida (NaOH), Kalium iodida (KI), asam klorida (HCl) 37%, metanol, petroleum eter (PE), etanol 95%, diklorometana, dietil eter, etil asetat, aseton, natrium sulfat (Na_2SO_4) anhidrat. Bahan kimia tersebut memiliki kualitas reagen grade dari E Merck.

Prosedur Kerja

Transesterifikasi minyak jarak dengan metanol

1. Ekstraksi Minyak Jarak *Jatropha*

Timbang 100 gram biji jarak *Jatropha* (disesuaikan dengan kapasitas Soxhlet) dan diblender sampai halus. Biji *Jatropha* yang sudah dihaluskan dibungkus dengan kertas saring dan ujung atas dan bawah ditutup dengan kapas bebas lemak. Masukkan hasil bungkus ke dalam Soxhlet. Masukkan petroleum eter sebanyak 60% dari volume labu ekstraksi dan lakukan ekstraksi selama 2,5 jam. Ekstrak yang diperoleh ditambah dengan Na_2SO_4 anhidrous dan selanjutnya dilakukan evaporasi PE. Minyak yang diperoleh selanjutnya dilakukan identifikasi warna, bau, juga penentuan berat jenis, indeks bias, bilangan iodin dan bilangan asam.

2. Netralisasi Minyak Jarak *Jatropha*

Minyak jarak *Jatropha* sebanyak 100 g dilarutkan ke dalam 100 mL PE dan dimasukkan ke dalam corong pisah.

Selanjutnya dimasukkan 100 mL larutan Na_2CO_3 35% (b/v) sambil dikocok perlahan-lahan. Lapisan bawah yang berwarna kuning keruh berbentuk gelatin dipisahkan, sedangkan lapisan atas ditambah lagi dengan 100 mL larutan Na_2CO_3 35% (b/v), kemudian dicuci dengan akuades hingga pH netral. Cairan kuning jernih yang diperoleh dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan dievaporasi untuk menghilangkan PE dan dilakukan penentuan bilangan asam. Prosedur ini diulang sampai bilangan asam menunjukkan angka 0 yang berarti minyak *Jatropha* tersebut sudah tidak mengandung asam lemak bebas.

3. Reaksi transesterifikasi

Minyak jarak *Jatropha* yang sudah dinetralisasi sebanyak 50 g (50 mmol) dan 200 mL metanol dimasukkan ke dalam labu yang sudah dilengkapi dengan pengaduk magnet. Ke dalam campuran dimasukkan 3 mL larutan natrium metoksida 16% (b/v). Campuran diaduk selama 45 menit sampai reaksi transesterifikasi sempurna. Hasil reaksi dievaporasi dan residu dilarutkan dalam 75 mL PE, dimasukkan ke dalam corong pisah dan dicuci dengan air sampai pH netral. Lapisan organik dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat, dan filtrat dievaporasi. Residu dianalisis dengan Spektrometer IR, ^1H NMR, dan GC-MS. Kesempurnaan reaksi dimonitor dengan KLT.

Epoksidasi metil oleat menggunakan mCPBA

Campuran metil ester minyak *Jatropha* hasil transesterifikasi (2,5 mol) dan mCPBA

(5 mol) dilarutkan dalam 100 mL diklorometana dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 1 jam. Diklorometana sebanyak 100 mL ditambahkan ke dalam campuran kemudian dicuci dengan larutan NaHCO_3 0,1M (2x50 mL), selanjutnya dicuci dengan akuades 2x100 mL. Hasilnya dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan difiltrasi. Pelarut diklorometana dihilangkan dengan evaporasi menggunakan pengurangan tekanan. Hasilnya dianalisis dilakukan penentuan bilangan iodine, dan dianalisis dengan Spektrometer IR, ^1H NMR, dan GC-MS. Kesempurnaan reaksi dimonitor dengan KLT.

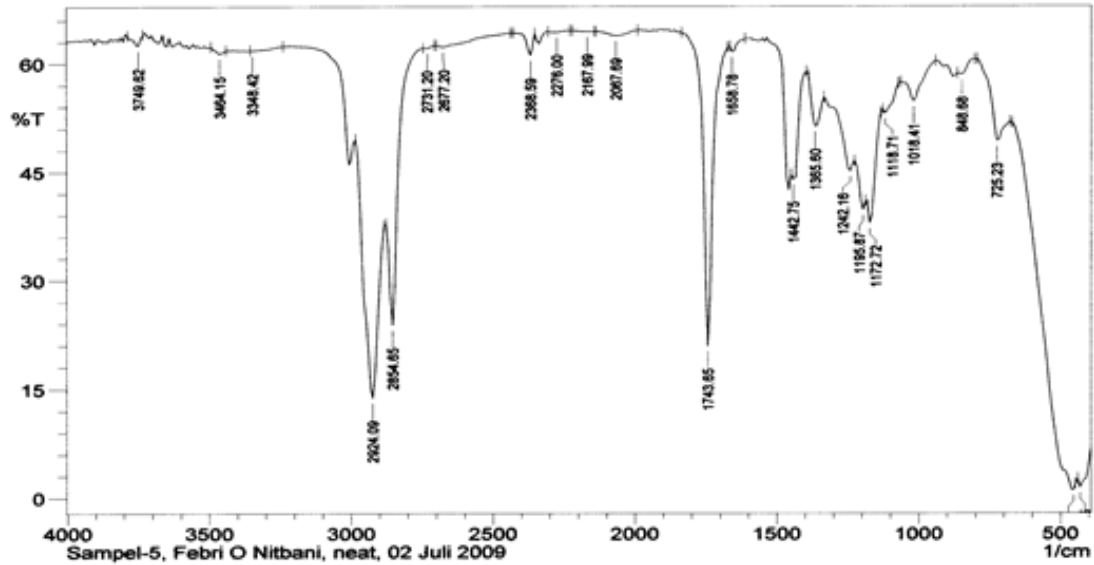
HASIL DAN PEMBAHASAN

Minyak jarak pagar dalam penelitian ini diperoleh dengan teknik ekstraksi soxhlet menggunakan pelarut petroleum eter. Minyak jarak pagar yang diperoleh berwarna kuning agak cair, rendemen 80-82%, berat jenis 0,905, bilangan asam dan bilangan iodine masing-masing 7,6 dan 113,6. Minyak jarak pagar dimurnikan dari pengotor terlebih dahulu melalui netralisasi menggunakan larutan Na_2CO_3 35% sebelum dimetanolisis. Indikasi keberhasilan proses netralisasi dalam penelitian ini adalah berkurangnya nilai bilangan asam dari 7,6 menjadi 0,178. Data ini menunjukkan bahwa minyak jarak pagar yang akan dimetanolisis hamper bebas dari pengotor seperti asam lemak bebas.

Sintesis Metil Ester Asam Lemak dari Minyak Jarak Pagar

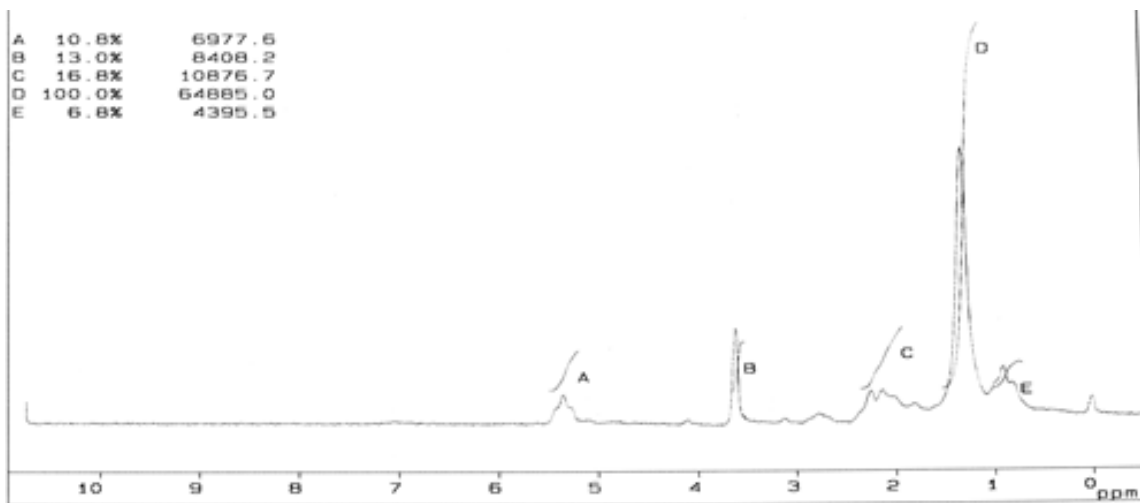
Pembentukan metil ester asam lemak dilakukan melalui reaksi transesterifikasi pada suhu menggunakan katalis basa natrium metoksida (reaksi metanol dan NaOH). Selama 2 jam. Hasil reaksi dimurnikan dan diperoleh metil ester berwarna kuning cair dengan rendemen 81,2% .

Hasil analisis menggunakan Spektrofotometer Infra Merah menghasilkan spektrum (Gambar 1) yang dapat diinterpretasikan sebagai berikut: Serapan lemah dan tajam di daerah $3008,7\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh vibrasi rentangan $\text{Csp}^2\text{-H}$. Tidak adanya serapan di daerah $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (akibat rentangan simetris dan asimetris dari C=C-C=C) membuktikan bahwa senyawa yang dianalisis bukan suatu cincin aromatik atau alkena terkonjugasi tetapi suatu alkena tidak terkonjugasi. Serapan pada bilangan gelombang $2924\text{-}2854,5\text{ cm}^{-1}$ karakteristik dari gugus alkil yang disebabkan oleh vibrasi rentangan $\text{Csp}^3\text{-H}$. Serapan di daerah $1442,7$ dan $1357,8\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus $\text{-CH}_2\text{-}$ dan -CH_3 . Adanya serapan tajam dengan intensitas kuat di daerah $1743,6\text{ cm}^{-1}$ karakteristik untuk gugus karbonil. Serapan karakteristik untuk suatu ester asam lemak dengan adanya vibrasi rentangan -C-O-C ester pada hasil transesterifikasi ditunjukkan oleh pita serapan di daerah $1242,1$ dan $1172,7\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 1. Spektrum IR hasil transesterifikasi minyak jarak pagar

Analisis menggunakan spektrometer ^1H NMR memberikan spektrum (Gambar 2) dan dapat diinterpretasikan sebagai berikut :



Gambar 2. Spektrum ^1H NMR hasil transesterifikasi minyak jarak pagar

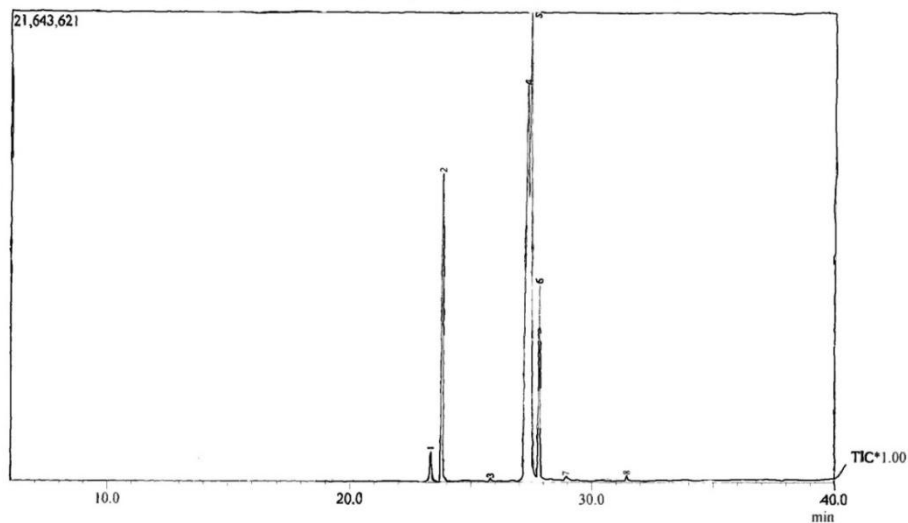
Terdapat 5 puncak dimana puncak A pada $\delta = 5,5$ ppm diperkirakan adalah proton-proton pada gugus alkena, dimana campuran metil ester mungkin mengandung metil ester tidak jenuh. Puncak B pada $\delta = 3,5$ ppm merupakan resonansi proton-proton yang terikat pada gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$) campuran metil ester. Proton pada puncak C pada $\delta = 2,2$ ppm adalah proton $-\text{CH}_2-$ yang

terikat langsung pada gugus karbonil metil ester atau atom C-2. Puncak D pada $\delta = 1,3$ ppm adalah semua proton $-\text{CH}_2-$ selain proton C-2 pada metil ester sedangkan puncak E adalah proton metil pada atom Cw pada campuran metil ester.

Analisis menggunakan kromatografi gas (Gambar 3) dan spektrometer massa menunjukkan bahwa produk transesterifikasi

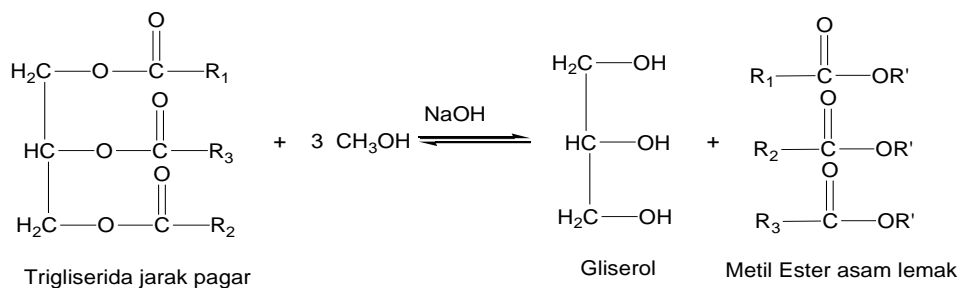
adalah campuran metil ester asam lemak baik jenuh dan tidak jenuh. Puncak 4 pada waktu retensi 27,33 menit dengan kadar 39,94% memberikan ion molekuler pada $m/z = 294$ yang sesuai dengan berat molekul dari metil linoleat yang memiliki ikatan rangkap pada C_{9-10} dan C_{12-13} . Puncak 5 pada waktu retensi 27,467 menit dengan kadar 33,35% memberikan ion molekuler pada $m/z = 296$

yang sesuai dengan berat molekul dari metil oleat yang memiliki ikatan rangkap pada C_{9-10} . Puncak lain dalam kromatogram adalah 1,13% metil palmitoleat (puncak 1, $t_r = 23,32$ menit), 16,38% metil palmitat (puncak 2, $t_r = 23,81$ menit), 8,55% metil stearat (puncak 6, $t_r = 27,81$ menit).



Gambar 3. Kromatogram Komposisi Minyak Jarak Pagar

Reaksi pembentukan metil ester dari trigliserida minyak jarak pagar mengikuti reaksi sebagai berikut :



R1, R2, R3 = Palmitoleat, palmitat, linoleat, oleat dan stearat

Epoksidasi Metil Oleat dengan Asam *m*-Kloroperoksibenzoat

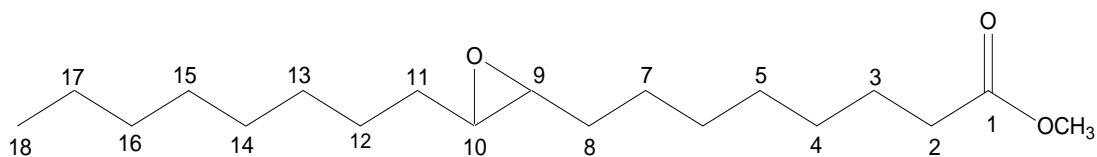
Metil oleat yang terdapat di dalam campuran diepoksidasi menggunakan asam *m*-kloroperoksibenzoat (*m*-CPBA), dimana

reaksi ini dilakukan pada suhu kamar. Epoksidasi terhadap hasil transesterifikasi menggunakan *m*-CPBA memberikan hasil berupa minyak kental berwarna putih.

Rendemen $9,7 / 12,5 \times 100\% = 77,6\%$.

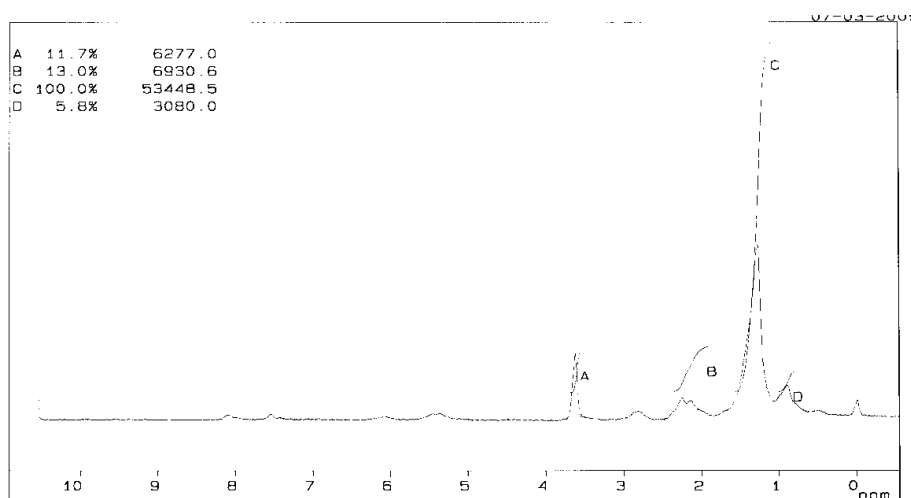
Produk yang diharapkan dari

reaksi epoksidasi metil oleat dengan mCPBA memiliki struktur sebagai berikut :



metil 9,10-epoksi stearat

Analisis produk menggunakan Spektrofotometer ^1H NMR dalam pelarut DMSO dapat dilihat pada Gambar 4.

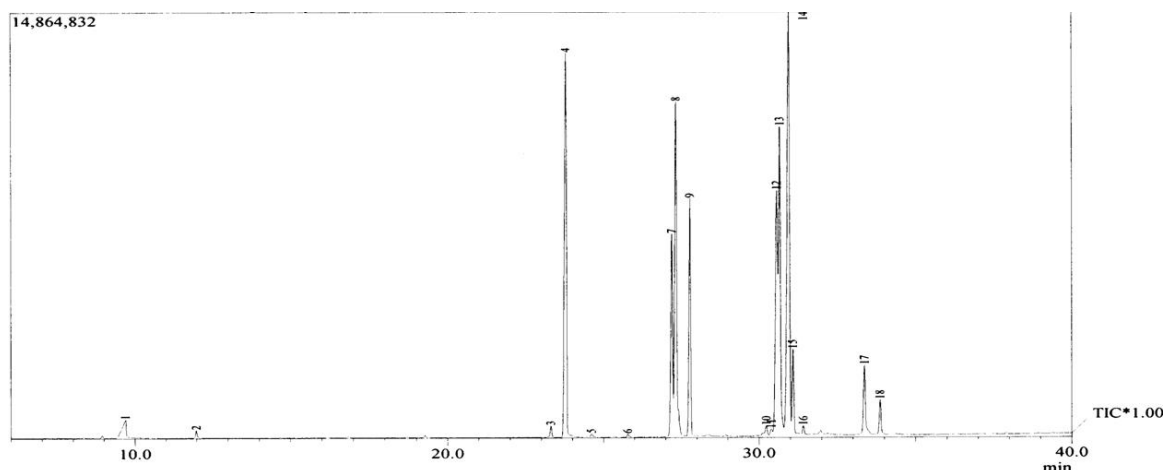


Gambar 4. Spektrum ^1H NMR epoksidasi metil oleat dengan m-CPBA

Data pada spektrum ^1H NMR yang disajikan pada Gambar 5 tidak menunjukkan serapan pada $\delta = 7-8$ ppm yang berarti tidak terdapat cincin aromatik dalam sampel yang dianalisis. Hal ini berarti produk yang dianalisis tidak mengandung asam benzoat dan senyawa ester dari asam benzoat sebagai hasil pembukaan cincin epoksi stearat. Hilangnya serapan pada $\delta = 5-6$ ppm yang merupakan resonansi dari proton alkena menunjukkan bahwa senyawa yang dianalisis hampir tidak mengandung ikatan rangkap dua. Data ini sudah cukup

meyakinkan bahwa terdapat metil ester tidak jenuh yang sudah terkonversi menjadi senyawa epoksida.

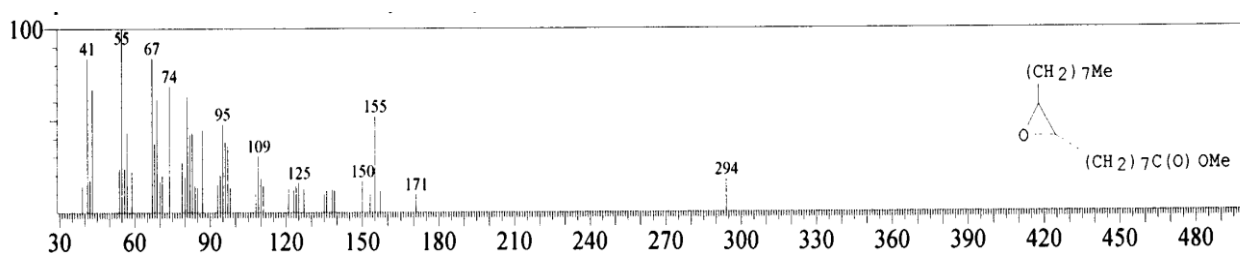
Puncak A pada $\delta = 3,6$ ppm merupakan resonansi proton metoksi ($-\text{OCH}_3$). Puncak B pada $\delta = 2,1$ ppm dengan jumlah proton 4 H merupakan resonansi dari proton-proton pada C_2 dan proton pada C_{9-10} pada cincin epoksida, sedangkan proton metilen lain beresonansi pada $\delta = 1,5$ ppm yang terdapat pada puncak D. Proton-proton metil yang terikat pada C_ω beresonansi pada $\delta = 0,9$ ppm yang terdapat pada puncak E.



Gambar 5. Kromatogram epoksidasi metil oleat dengan m-CPBA

Analisis produk epoksidasi menggunakan kromatografi gas (Gambar 5) dan spektrometer massa menunjukkan bahwa puncak 13 dengan kadar 11,57% pada

$t_r = 30,667$ menit adalah senyawa metil *cis*-9,10-epoksi stearat dimana tingkat kemiripan spektra massa puncak 13 dengan pustaka adalah 92%.

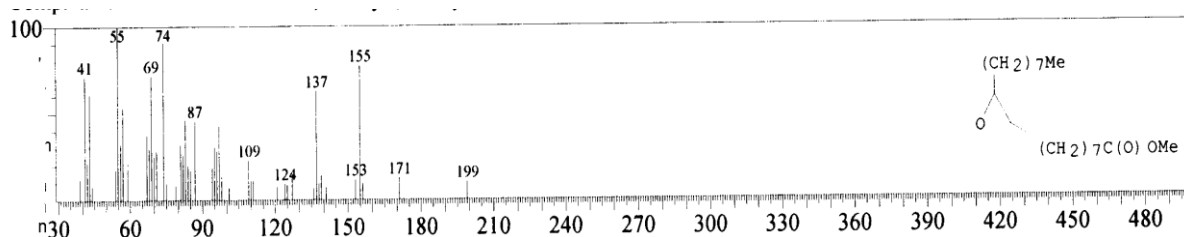


Gambar 6. Spektra massa puncak 13 pada $t_r = 30,667$ menit

Spektra massa puncak 13 (Gambar 6) menunjukkan bahwa ion molekuler dari senyawa metil *cis*-9,10-epoksi stearat dengan $m/z = 312$ tidak tampak karena tidak stabil dan terfragmentasi sebelum sampai detektor. Puncak dengan $m/z = 294$ merupakan hasil pelepasan fragmen H_2O . Spektra massa puncak 13 dengan $m/z = 155$ merupakan pelepasan fragmen $C_8H_{13}O_2$ dari fragmen dengan $m/z = 294$. fragmen dengan $m/z = 109$ merupakan pelepasan molekul

C_2H_6O dan melepaskan lagi fragmen C_4H_6 menghasil puncak dasar dengan $m/z = 55$.

Puncak 14 dengan kadar 21,13% pada $t_r = 30,967$ menit adalah senyawa metil *trans*-9,10-epoksi stearat dimana tingkat kemiripan spektra massa puncak 13 dengan pustaka adalah 93%. Spektra massa puncak 14 (Gambar 7) memberikan pola fragmentasi yang mirip dengan spektra massa puncak 13 (Gambar 6).

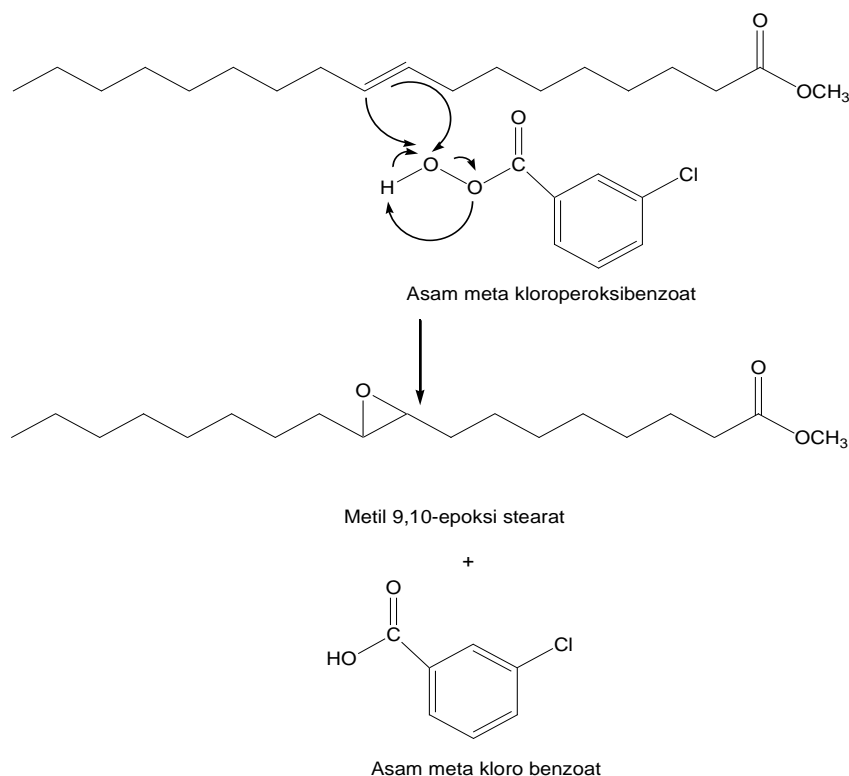


Gambar 7. Spektra massa puncak 14 pada $t_r = 30,967$ menit

Senyawa puncak 13 dan 14 dipastikan sebagai senyawa metil 9,10-epoksi stearat dalam bentuk *cis* dan *trans* yang merupakan hasil epoksidasi dari metil oleat dalam campuran metil ester hasil transesterifikasi minyak jarak pagar. Dengan demikian kadar senyawa metil 9,10-epoksi stearat yang dihasilkan memiliki kadar 32,70%. Dapat dipastikan bahwa hampir semua metil oleat (33,53%) dalam campuran teroksidasi oleh

asam m-kloroperoksibenzoat dengan perbandingan mol 1:2. Oleh karena reaksi ini dilakukan pada suhu kamar maka penelitian ini berhasil menerapkan prinsip *green chemistry* dalam hal efisiensi energi reaksi dimana reaksi kimia berhasil dilakukan tanpa pemanasan.

Mekanisme reaksi epoksidasi metil oleat dan asam m-kloroperoksibenzoat diperkirakan sebagai berikut:



Gambar 8. Mekanisme reaksi epoksidasi metil oleat dengan m-CPBA

Senyawa epoksi yang dihasilkan merupakan reaksi epoksida terhadap metil

oleat saja karena metil linoleat ternyata berubah menjadi halida asam lemak yaitu

asam linoleat klorida yang merupakan senyawa pada puncak 12 dengan waktu retensi 30,572 menit.

KESIMPULAN

1. Minyak jarak pagar dapat diekstrak dari biji jarak pagar menggunakan petroleum eter dengan rendemen berkisar 82% (b/b).
2. Hasil transesterifikasi menggunakan katalis Na Metoksida menunjukkan bahwa minyak jarak pagar mengandung metil ester tidak jenuh berupa metil linoleat (39,94%) dan metil oleat (33,52%).
3. Reaksi epoksidasi menggunakan mCPBA terhadap metil oleat menghasilkan metil 9,10-epoksi stearat dalam bentuk campuran *cis* dan *trans* epoksi dengan kadar total 32,7%.

DAFTAR PUSTAKA

Campanella, A., dan Baltanas, M.A., 2005, Degradation of The Oxirene Ring of Epoxidized Vegetables Oils in Liquid-Liquid Systems: Hydrolisis and Attack by H₂O₂, *Latin American Applied Research*, 35:205-210

Demirbas, A., 2002, Biodiesel from Vegetable Oils Via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy*

Conversion and Management, 43, 2349-2356

Guidotti, M., Ravasio, N., Psoro, R., Gianotti, E., Marchese, L., dan Cluccia, S., 2003, Hetero-genous Catalytic Epoxidation of Fatty Acid Methyl Ester on Titanium-Grafted Silicas, *Green Chemistry*, 5, 421-424

Gan, L.H., Goh, S.H., dan Ooi, K.S., 1992, Kinetic Studies of Epoxidation and Oxiran Cleavage of Palm Oil Methyl Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69(4):347-349

Gunstone, F.D., dan Hamilton, R.J., 2001, *Oleochemical Manufacture and Applications*, *Sheffield Academic Press Ltd*, London

Guodung, D.U., Tekin, A., Hammond, E.G., dan Woo, K.K., 2004, Catalytic Epoxidation of Methyl Lindeate, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81 (4)

Nitbani, F.O., dan Tambaru, D., 2009, Pemanfaatan Minyak Jarak (*Jatropha curcas*) untuk Sintesis Senyawa Surfaktan Non Ionik, Laporan Hibah Bersaing, Lemlit Undana, Kupang, 1-60

Omar, M.N.B., Hamilton, R.J., dan Maynihan, H.A., 2005, Stereoselective Preparation of Epoxy Fluoro and Related Derivatives of Ricinoleic Acid and 13(S)-Hydroxyoctadeca-9(Z),11(E)Dienoic Acid, diakses 17-3-2006

Parreina, T.F., Purreca, M.M., Sales, H.J., dan Almedia, W.B.D., 2002, *Applied Spectroscopy*, 56, 12, 301-309

Yadav, G.D., dan Satoskar, D.V., 1997, Kinetics of Epoxidation of Alkyl Esters of Undecylenic Acid: Comparison of Traditional Routes vs Ishii-Venturello Chemistry, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74(4):397-407