

PENULENAN ASID OLEIK MENTAH

DENGAN PROSES

PENGHABLURAN UREA

OLEH

KEAH HOOI HONG

Untuk memenuhi sebahagian daripada
keperluan penganugerahan
Ijazah Sarjana Muda Sains (Kepujian)
Universiti Sains Malaysia

Pusat Pengajian Sains Kimia
Universiti Sains Malaysia
Minden, Pulau Pinang

APRIL 1988

ISI KANDUNGAN

MUKASURAT

Penghargaan	i
Abstrak (Bahasa Malaysia)	ii
Abstract (English)	iv
Senarai Jadual	vi
Senarai Rajah	viii
Senarai Graf	ix

Tajuk : Penulenan asid oleik mentah dengan proses
penghabluran urea

1. Pengenalan	1
2. Kaedah Eksperimen	15
2.1 Bahan-bahan kimia	15
2.2 Penghabluran urea bagi asid oleik mentah	16
2.3 Analisis komposisi asid lemak hasil daripada penghabluran urea	18
2.4 Kesan masa dan suhu pengeraman terhadap keseimbangan dan komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama	19
2.5 Kesan nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman serta kadar penyejukan terhadap berat hasil penghabluran urea yang pertama	20

2.5.1	Kesan nisbah asid oleik : urea	21
2.5.2	Kesan suhu pengeraman	21
2.5.3	Kesan masa pengeraman	22
2.5.4	Kesan kadar penyejukan	22
2.6	Kesan nisbah asid oleik : urea, suhu serta masa pengeraman terhadap berat hasil penghabluran urea yang kedua	23
2.6.1	Kesan nisbah asid oleik : urea	24
2.6.2	Kesan suhu pengeraman	24
2.6.3	Kesan masa pengeraman	25
2.7	Kesan suhu terhadap ketulenan hasil penghabluran urea yang pertama	25
2.8	Kesan suhu terhadap ketulenan hasil penghabluran urea yang kedua	26
3.	Keputusan dan perbincangan	27
3.1	Kesan masa dan suhu pengeraman terhadap keseimbangan dan komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama	27
3.2	Kesan nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman serta kadar penyejukan terhadap berat hasil penghabluran urea yang pertama	45

3.3	Kesan nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman serta kadar penyejukan terhadap komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama	52
3.4	Kesan nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman terhadap berat hasil penghabluran urea yang kedua	60
3.5	Kesan nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman terhadap komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang kedua	65
3.6	Kesan suhu terhadap ketulenan hasil hasil penghabluran urea yang pertama dan kedua	68
4.	Kesimpulan	74
5.	Rujukan	77

PENGHARGAAN

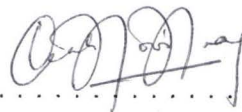
Saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada semua pihak yang terlibat dalam menjayakan perlaksanaan projek ini. Tanpa bantuan-bantuan tersebut, tentu sekali projek saya tidak dapat berjalan dengan begitu lancar.

Ucapan terima kasih ditujukan kepada penyelia projek saya, Dr. Boey Peng Lim, pembantu makmal Mr. Murugan yang telah sudi menolong menjayakan projek saya serta Mr. Chow Cheng Por atas bantuan teknik kromatografi gas-cecairnya.

Tidak kurang juga terima kasih diucapkan kepada Dr. T.T. Ang yang membenarkan saya menggunakan komputernya untuk menaip disertasi ini.

Penghargaan istimewa ditujukan kepada penyelia saya, Dr. Boey Peng Lim atas tunjuk ajar, nasihat serta cadangan berfaedah yang diberikan untuk menjayakan projek saya.

Oleh



(KEAH HOOI HONG)

ABSTRAK

Penulenan asid oleik mentah dengan proses penghabluran urea dikaji. Kajian ditumpukan kepada kesan masa dan suhu penggeraman terhadap keseimbangan dan komposisi hasil, kesan nisbah asid oleik : urea, masa dan suhu penggeraman serta kadar penyejukan terhadap berat dan komposisi hasil di samping kesan suhu terhadap ketulenan hasil.

Di dalam kajian ini, asid oleik mentah ditulenan dengan proses penghabluran urea sebanyak dua kali dengan metanol sebagai pelarut. Kesemua faktor di atas dikaji untuk kedua-dua proses penghabluran urea tersebut.

Kajian ini menunjukkan masa penggeraman selama 3 jam bagi sampel yang dieram pada suhu bilik dan 5 jam bagi sampel yang dieram dalam peti sejuk diperlukan supaya keseimbangan sistem itu dicapai. Sampel yang dieram dalam peti sejuk memberi hasil yang lebih tulen.

Di dalam penghabluran urea yang pertama, nisbah asid oleik : urea = 1 : 3 dan sampel dieram pada suhu bilik dicenderung untuk mendapat berat hasil asid oleik tulen yang tinggi. Kadar penyejukan didapati tidak memberi kesan yang ketara. Peratus ketulenan selepas penghabluran urea yang pertama didapati lebih daripada 70 % .

Bagi penghabluran urea yang kedua, nisbah asid oleik : urea = 1 : 4 dan sampel dieram pada suhu bilik memberi berat hasil yang tinggi. Akan tetapi, kesannya terhadap komposisi hasil tidak dapat ditentukan sebab ia bergantung kepada asid lemak dari cairan induk hasil penghabluran urea yang pertama. Secara keseluruhan, penghabluran urea yang kedua menghasilkan asid oleik dengan ketulenan lebih daripada 90%.

ABSTRACT

Purification of enriched oleic acid through urea crystallisation is studied. This research studies mainly the effect of incubation time and temperature on the equilibrium and composition of the urea crystallisation system, the effects of oleic acid : urea ratio, incubation time and temperature and rate of cooling on weight and composition of the product as well as the effect of temperature on purity of the product.

In this study, enriched oleic acid is purified twice through urea crystallisation with methanol as solvent. All the factors above were being studied for both of the urea crystallisations.

This study reveals that 3 hours of incubation time for sample at room temperature and 5 hours for refrigerated sample is needed for the system to reach equilibrium. Refrigerated sample produces purer oleic acid.

For the first urea crystallisation, oleic acid : urea = 1 : 3 and sample incubated at room temperature produced higher amount of pure oleic acid. However, rate of cooling has no obvious effect on the amount of product. Percent purity after first urea crystallisation is above 70 % .

For the second urea crystallisation, oleic acid : urea = 1 : 4 and sample incubated at room temperature produce higher amount of pure oleic acid. However, the effect on composition of the product cannot be obtained. This is due to the fact that composition of the product depends on the fatty acid from mother liquor of first urea crystallisation. As a whole, second urea crystallisation produces oleic acid over 90 % purity.

SENARAI JADUAL

MUKASURAT

1.1	Komposisi asid lemak mentah dari ACIDCHEM	8
3.1	Komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama yang diaram dalam peti sejuk	28
3.2	Nisbah % C _{18:1} / % C ₁₆ dan nisbah % taktepuan / % tepuan daripada analisis asid lemak dari cairan induk hasil penghabluran urea yang pertama untuk set yang diaram dalam peti sejuk	30
3.3	Komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama yang diaram pada suhu bilik	32
3.4	Nisbah % C _{18:1} / % C ₁₆ dan nisbah % taktepuan / % tepuan daripada analisis asid lemak dari cairan induk hasil penghabluran urea yang pertama untuk set yang diaram pada suhu bilik	34
3.5	Haba pembentukan dan pemalar keseimbangan kompleks urea	37
3.6	Berat hasil penghabluran urea yang pertama di bawah nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman serta kadar penyejukan yang berbeza	46

- 3.7 Komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama di bawah nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman serta kadar penyejukan yang berbeza 53
- 3.8 Berat hasil penghabluran urea yang kedua di bawah nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman yang berbeza 61
- 3.9 Komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang kedua di bawah nisbah asid oleik : urea, suhu dan masa pengeraman yang berbeza 66
- 3.10 Komposisi asid lemak hasil penghabluran urea yang pertama dan kedua, untuk kajian ketulenan 69

SENARAI RAJAH

MUKASURAT

1.1	Carta aliran proses penghasilan asid lemak oleh kilang penyulingan ACIDCHEM	4
3.1	Struktur heksagonal urea dalam kompleks urea	41
3.2	Kromatogram bagi asid oleik mentah	72
3.3	Kromatogram bagi asid lemak dari mendakan urea hasil penghabluran urea yang kedua yang dieram pada suhu bilik	73

- 3.1 Graf % C_{18:1} / % C₁₆ dan % taktepuan / % tepuan terhadap masa pengeraman bagi penghabluran urea yang pertama yang dieram dalam peti sejuk 31
- 3.2 Graf % C_{18:1} / % C₁₆ dan % taktepuan / % tepuan terhadap masa pengeraman bagi penghabluran urea yang pertama yang dieram pada suhu bilik 35

1.0 PENGENALAN

Penggunaan asid lemak di dunia ialah lebih kurang 1.5 juta tan, daripada jumlah ini, lebih kurang 85 % digunakan oleh negara Jepun, Amerika Syarikat dan negara-negara EEC (1). Satu kajiselidik baru-baru ini menunjukkan analisis statistik penggunaan (1) adalah seperti berikut :

<u>Penggunaan</u>	<u>Peratusan</u>
Terbitan nitrogen	17.3 %
Ester	16.8 %
Garam logam	13.8 %
Emulsi pempolimeran	19.4 %
Pemprosesan getah	19.4 %
Sabun	13.3 %

Malaysia adalah pengeluar minyak sawit yang terbesar di dunia. Pada tahun 1986, ia menghasilkan 7,505,000 tan minyak sawit iaitu 10.5 % daripada kesemua minyak yang dihasilkan di dunia. Ini adalah mengikut kajian PORIM (Palm Oil Research Institute Of Malaysia) yang terbaru.

Komposisi minyak sawit mentah (2) adalah seperti berikut :

<u>Nama asid lemak</u>	<u>Peratus</u>
Asid miristik, C ₁₄	0 - 2
Asid palmitik, C ₁₆	38 - 48
Asid stearik, C ₁₈	3 - 6
Asid arakidik, C ₂₀	0 - 1
Asid oleik, C _{18:1}	38 - 44
Asid linoleik, C _{18:2}	9 - 12

Minyak sawit merupakan bahan mentah bagi asid lemak yang baik. Komponen utamanya ialah asid palmitik (38 - 48 %). Asid palmitik ini boleh digunakan dalam penghasilan "germicides", bahan solek, pengemulsi, "shortening", simen dan berbagai produk yang lain dan juga dalam industri getah.

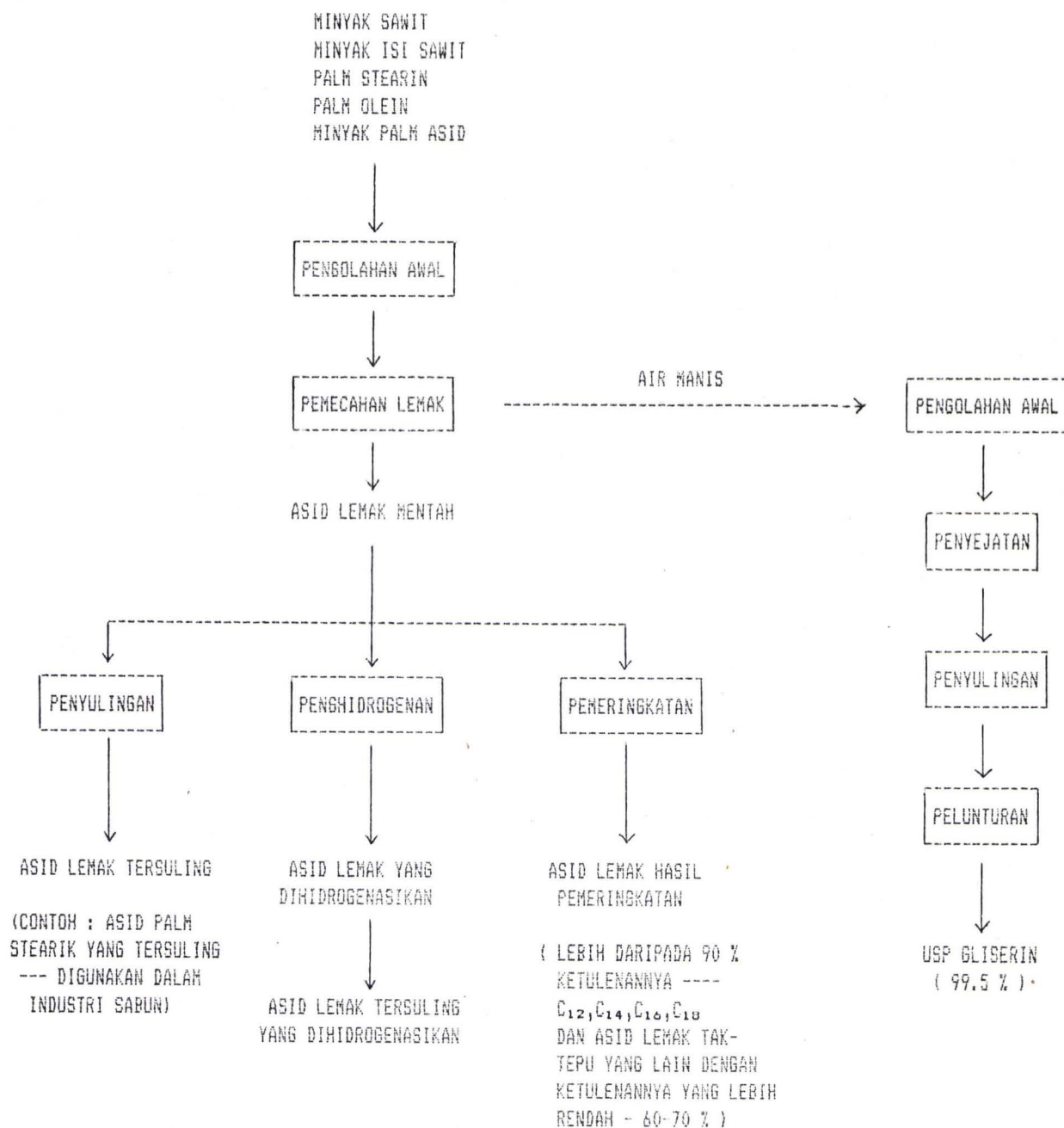
Selain daripada itu, minyak sawit juga mengandungi asid oleik dengan peratusan yang tinggi (38 - 44 %). Kandungan asid oleik yang tinggi ini adalah bernilai sebab asid oleik boleh digunakan dalam berbagai industri misalnya pembuatan "soft pliable leather", penghasilan getah tiruan dan bersama dengan stirena atau butadiena untuk membuat asid "azelaic" dan asid pelorganik. Asid oleik juga boleh melalui pempolimeran memberi dimer dan trimer yang digunakan dalam pembuatan damar dan pelekat.

Asid oleik boleh diasingkan atau dihidrogenasikan menjadi asid stearik. Bila dihidrogenasikan asid taktepu ini, asid stearik yang terhasil digunakan untuk membuat pelekat larut panas (hot melt adhesive) dan dalam pembuatan lilin untuk mengawal keterangan nyalaan, menghilangkan asap, bau yang busuk dan meninggikan ' burning up action' supaya menghalang pengaliran lilin yang terlarut.

Asid lemak ini boleh dihasilkan secara industri. Carta alirannya (3) ditunjukkan dalam Rajah 1.1.

Rajah 1.1 : Carta aliran proses penghasilan asid lemak oleh

 kilang penyulingan ACIDCHEM



Asid lemak yang didapati dalam proses industri ini adalah asid lemak tepu dengan ketulenan yang tinggi iaitu lebih daripada 90 % . Hasil asid lemak taktepu seperti asid oleik hanya boleh didapati dengan ketulenan antara 60 - 70 % sahaja dengan proses industri ini. Oleh itu, kajian ini dijalankan bertujuan untuk menghasilkan asid oleik yang tulen melalui proses penghabluran urea.

Asid lemak yang dihasilkan daripada industri minyak sawit ini mempunyai berbagai kegunaannya. Kegunaannya disenaraikan dibawah :

i) Pembuatan sabun dan detergen (4)

Asid lemak dapat meninggikan kualiti sabun. Bendasing seperti fosfotida, " albumineral ", " mucilaginous gums " dan bahan takdisaponifikasikan yang menyebabkan ketidakstabilan dalam sabun telah dikeluarkan semasa pengolahan awal. Proses saponifikasi asid lemak dengan alkali adalah secara spontan, jadi ia mengurangkan kos. Tambahan pula, kandungan logam seperti ferum dan kuprum yang merupakan pro-oksidan tidak terkandung dalam asid lemak. Dengan itu, sabun dan detergen daripada asid lemak adalah tinggi kualitinya dengan kos penghasilan yang rendah.

ii) Pembuatan lilin (5)

Asid stearik membuat lilin lebih keras dan lebih senang dikeluarkan daripada acuan. Lilin daripada asid stearik mempunyai takat lebur yang lebih tinggi. Akibatnya ia mempunyai hayat yang lebih panjang. Di samping itu, warna nyalaan lebih terang dan jelas dan tiada pengaliran lilin yang lebur disekelilingnya.

iii) Penghasilan bahan solek dan 'toilettries' (6)

Ini termasuk membuat krim, 'lotion', bedak (powder), palit (ointment), shampoo, celak mata (mascaras), 'hair-dressings', ubat pembersih gigi (dentrifice), krim mencukur (shaving cream), 'deodorants' dan 'anti-perpirants' daripada asid palmitik dan asid oleik.

Kebaikan utama dengan menggunakan asid lemak terbitan minyak sawit adalah ia merupakan satu sumber semulajadi yang boleh dibaharui (renewable). Terbitan minyak sawit ini terutama pentingnya dalam pembentukan emulsi untuk pembuatan bahan solek.

iv) Penghasilan cat dan bahan salutan permukaan (7)

Penghasilan asid lemak dengan penyulingan dibawah vakum adalah satu langkah yang penting untuk penghasilan

"alkyd resin" yang berkualiti tinggi. "alkyd resin" yang dimodifikasikan boleh digunakan sebagai "binder" cat. Ia dihasilkan dari tindakbalas antara "alkyd resin" dengan asid lemak dari minyak sawit. Asid lemak hasil penyulingan juga tidak mengandungi konstituen yang tidak dikehendaki dan memberi bahan yang tulen, warna yang baik dan kualiti yang tetap kepada industri cat. Asid lemak taktepu juga digunakan sebagai resin salutan permukaan yang dikenali sebagai asid lemak "kering" sebab kebolehannya untuk rangkaian-silang melalui pengoksidaan udara.

v) Penghasilan getah (8)

Fungsi asid lemak yang utama ialah kegunaannya dalam pengvulkanan getah. Pengvulkanan melibatkan pemanasan getah dengan sulfur dan agen pengvulkanan yang lain termasuk pengaktif (accelerator) organik, oksida zink dan asid lemak berantai panjang atau sabun zink daripada asid ini.

Asid lemak juga digunakan sebagai pelcumbut atau 'plasticisers' semasa 'compounding' dan operasi yang lain. Asid lemak memberi sifat pelicin kepada getah. Ia berfungsi sebagai agen pengeluar acuan (mould release agent) untuk mengeluarkan bahan yang divulkanisasikan terutamanya getah keras seperti kotak bateri (battery cases).

Komposisi asid oleik mentah adalah seperti berikut :

Jadual 1.1 : KOMPOSISI ASID OLEIK MENTAH DARI ACIDCHEM

NAMA ASID LEMAK	PANJANG RANTAI	IKATAN GANDADUA
ASID LAURIK	C-12	0
ASID MIRISTIK	C-14	0
ASID PALMITIK	C-16	0
ASID STEARIK	C-18	0
ASID OLEIK	C-18:1	1
ASID LINOLEIK	C-18:2	2
ASID ARAKIDIK	C-20	0

Ketulenan asid oleik mentah dari industri adalah 60 - 70 % sahaja. Jadi untuk mendapatkan asid oleik tulen, berbagai kaedah pengasingan boleh dijalankan. Asid oleik yang tulen merupakan satu sumber bahan kimia yang penting untuk penyelidikan. Di samping itu, ia juga membolehkan formulasi yang tepat dibuat supaya hasil yang konsisten didapati. Asid oleik terutamanya berfungsi sebagai agen aktif permukaan (surface active agent). Banyak kajian telah dibuat untuk mendapat asid oleik dari minyak olive. Kaedah penghabluran larutan pada suhu rendah (-60°C) bersama dengan penyulingan berperingkat telah diterangkan dalam

"biochemical preparations" (9). Schlenk dan Holman (10) telah menyediakan metil oleat dan asid oleik tulen dari minyak olive dengan teknik kompleks urea. Swern dan Parker (11) pula menggunakan kaedah larutan (solution method) dan juga kaedah "slurry" untuk mendapat asid oleik tulen dari minyak olive. Dari kaedah larutan, hasilnya ialah 90.4% asid oleik dan hasil yang dikembalikan ialah 43 % sementara bagi kaedah "slurry", 85 % asid oleik didapati dan hasil pengembalian ialah 48 % .

Smull (12) melaporkan satu cara lain untuk mengasingkan campuran asid lemak. Mereka mendapati perbezaan dalam keterlarutan sabun asid bagi asid lemak yang tepu, monotepu dan politepu boleh diasingkan melalui penghabluran. Smull menggunakan prinsip ini untuk mengasingkan asid oleik daripada komponen lain, terutamanya asid linoleik iaitu asid lemak daripada minyak "tall". Kairys, Meade, Munns dan Walder (13) telah dapat mengasingkan asid lemak tepu daripada yang taktepu melalui sabun asid dalam satu sistem akueus. " Sabun asid " bermakna sebatian yang mengandungi satu molekul contohnya natrium oleat untuk setiap molekul asid oleik (14).

Keppler dll. (15) pula melaporkan cara mendapat asid oleik tulen melalui pengasingan urea-aduk (urea-adduct) dan penyulingan berperingkat, diikuti dengan pengolahan dengan

maleik anhidrida dan iodin supaya asid linoleik yang tertinggal itu dapat dikeluarkan.

Dari berbagai teknik yang telah dibincangkan, salah satu cara yang paling baik dan digunakan dengan meluas untuk kimia lemak adalah pembentukan sebatian rangkuman yang berhablur (crystalline inclusion compounds) antara urea dan sebatian organik yang berantai lurus. Ia juga dinamakan aduks atau kompleks. Sebatian rangkuman adalah campuran dua atau lebih sebatian. Salah satu daripadanya terkandung dalam rangka hablur yang satu lagi. Mereka diikat bersama oleh daya valen sekunder dan oleh ikatan hidrogen.

Sebatian rangkuman selalu dipanggil aduks atau kompleks sebab sifat 'noncovalen' bagi ikatan yang menyambungkan komponen itu dan variasi dalam komposisi bagi setengah-setengah daripadanya. Akan tetapi, kompleks urea merupakan sebatian benar (true compound) sebab ia mengandungi dua komponen dalam kadar tertentu. Ia tidak boleh dibezakan daripada sebatian berhablur yang biasa dan diasingkan serta dicirikan dengan cara yang serupa dengan sebatian lain tetapi sifatnya berbeza dari komponen yang lain.

Dalam tahun 1940, Bengen (16) mendapati bahawa urea membentuk sebatian rangkuman yang berhablur dengan sebatian rantai lurus yang mengandungi enam atau lebih atom karbon tetapi tidak mempunyai rantai cabang atau sebatian siklik.

Bengen menyediakan urea kompleks dari hidrokarbon berantai lurus, asid lemak, ester, alkohol, aldehid dan keton. Larutan air, metanol atau etanol bagi urea lebih dicenderung. Berikutnya, W.Schlenk (28) menunjukkan sebatian kelas ini dan sebatian rantai lurus kelas yang lain juga boleh membentuk kompleks urea. Contoh kelas sebatian rantai lurus yang lain yang membentuk kompleks urea adalah eter, 'mercaptan', halida, glikol, 1 - monogliserida, 1,1'-digliserida, hidrokarbon taktepu dan keton.

Kemudahan pembentukan dan kestabilan kompleks urea bertambah dengan penambahan panjang rantai. Panjang rantai maksimum yang dilaporkan boleh membentuk kompleks urea dengan ester ialah C₄₈ dan dengan hidrokarbon ialah C₅₀ .

Secara umum, prinsip asal yang dicadangkan oleh Bengen hanya sah dengan beberapa kekecualian. Sungguhpun beliau menganggap panjang rantai minimum sebanyak enam atom karbon diperlukan untuk pembentukan kompleks urea, kompleks juga boleh disediakan daripada sebatian C₃, C₄ dan C₅ (17,23,28). Kompleks urea yang disediakan daripada C₃ dan C₅ adalah tidak stabil dan harus disimpan pada suhu rendah sebab hayatnya pada suhu bilik adalah terhad. Akan tetapi, kadar pertambahan separuh hayat dengan penambahan panjang rantai adalah besar. Bagi rantai sepanjang lapan atom karbon atau

lebih, kestabilan kompleks urea bagi sebatian rantai lurus adalah tinggi. Walaupun demikian, suatu sebatian yang tidak boleh membentuk kompleks dengan sendirinya mungkin boleh membentuk satu dalam kehadiran suatu sebatian yang boleh membentuk kompleks.

Teknik penghabluran urea telah dipilih untuk menuliskan asid oleik mentah dalam kajian ini. Dalam pemilihan cara penyediaan, faktor pelarutan telah dipertimbangkan. Metanol dipilih sebab ia merupakan pelarut yang luas digunakan untuk menyediakan kompleks dan juga rendah kosnya. Sungguhpun begitu, etanol, isopropanol dan air juga boleh digunakan.

Kebaikan menggunakan urea untuk mengasingkan asid oleik dari sumber lemak (18) adalah :

- a) Teknik urea ini boleh digunakan bersama dengan proses pengasingan moden untuk pemeringkatan asid lemak.
- b) Tiada peralatan atau teknik yang memerlukan kepakaran tertentu yang tinggi.
- c) Pelarut dan bahan kimia yang digunakan tidak mahal, senang didapati dan senang dikembalikan (recovered).

Pada keseluruhannya, kaedah penghabluran urea yang digunakan untuk menuliskan asid oleik mentah adalah berdasarkan prinsip berikut. Dalam penghabluran urea pertama, tujuan

utama ialah mengkompleks keluar asid lemak tepu dari asid oleik mentah dan meninggalkan asid lemak taktepu dalam cairan induk. Seterusnya, penghabluran urea kedua dilakukan ke atas cairan induk dari penghabluran urea yang pertama untuk mengasingkan asid oleik, $C_{18:1}$ dari asid linoleik, $C_{18:2}$. Walaupun begitu, proses ini tidaklah 100 % lengkap.

Pembentukan kompleks ini merupakan satu proses keseimbangan yang eksotermik (19,20). Persamaan tindakbalas adalah seperti berikut :



Oleh itu, jika urea yang berlebihan digunakan, tindakbalas ini akan mengarah ke pembentukan kompleks urea. Akan tetapi, tujuan penghabluran urea yang pertama adalah untuk mengkompleks keluar asid lemak tepu sahaja. Maka jika urea yang berlebihan digunakan, semua asid lemak termasuk asid lemak taktepu akan dikompleks keluar. Jadi, faktor nisbah asid oleik : urea dikaji. Dalam kajian yang telah dibuat, kebanyakan sampel dieram semalaman dan pada suhu yang sangat rendah. Jika proses ini dibuat secara skala industri, ia akan memerlukan kos yang tinggi dan ini tidak menguntungkan. Atas sebab itulah faktor-faktor suhu, masa serta kadar penyejukan dikaji. Selain daripada itu, faktor-faktor yang sama juga dikaji untuk penghabluran urea yang kedua.

Selepas penghabluran urea yang pertama, komposisi asid lemak dalam cairan induk berbeza dengan komposisi asid oleik mentah. Dengan itu, faktor yang sama dikaji untuk mengetahui kesannya.

2. KAEDAH EKSPERIMEN

2.1 BAHAN-BAHAN KIMIA

- Asid oleik mentah dari kilang tempatan , ACIDCHEM.
- Urea dari Merck.
- Metanol (Grad 'Flectonic') dari J.T. Baker Chemical Co.
- Petroleum eter 60° - 80°C (Grad analisis) dari BHD Chemicals Ltd. Poole England.
- Natrium sulfat kontang dari Merck (99.5%).
- Reagen boron trifluorida (20% boron trifluorida dalam metanol) dari Merck.
- Heksana dari Merck.

2.2 PENGHABLURAN UREA BAGI ASID OLEIK MENTAH

Urea (18.60 g , nisbah asid oleik : urea = 1 : 3) dilarutkan di dalam metanol (100 ml , nisbah asid : metanol = 1 : 10) secara memanaskannya di dalam rendaman air (water bath). Berat urea yang digunakan dikira mengikut kaedah kajian Frank D. Gunstone dll. (19) tetapi nisbah ureanya telah diubah dalam kajian ini. * Larutan urea yang terlarut kemudiannya ditambah kepada asid oleik mentah (10.00 g). Seterusnya , campuran itu dipanaskan untuk memastikan kesemuanya larut campur dengan sempurna.

Campuran itu dibiarkan sejuk pada suhu bilik selama 1/2 jam. Kemudian ianya disimpan dalam gelap bagi sampel yang dieram pada suhu bilik atau disimpan dalam peti sejuk bagi sampel yang dieram dalam suhu peti sejuk untuk jangka masa 24 jam.

* Sebagai contohnya, bagi asid oleik mentah yang mengandungi 62% asid oleik dan nisbah asid oleik : urea telah ditetapkan 1 : 3 jumlah berat urea yang diperlukan untuk penghabluran urea bagi 10.00 g asid oleik mentah = $\{10.00 \times 3 \times (62/100)\}$
= 18.60 g

Mendakan urea yang didapati dituras dengan corong Buchner dan cairan induk (mother liquor) berlebihan ditekan keluar. Mendakan itu dibasuh tiga kali (10 ml x 3) dengan larutan urea tepu yang sejuk (16 g urea dalam 100 ml metanol) supaya cairan induk yang terperangkap dalam mendakan urea dapat dikeluarkan. Hasil mendakan urea yang didapati kemudiannya ditimbang.

Mendakan urea itu kemudiannya dilarutkan dalam air suam yang minimum dan diasidkan dengan asid hidroklorik pekat (5M). Uji dengan kertas litmus biru. Selepas sejuk, asid lemak yang telah dibebaskan daripada mendakan urea itu diekstrak tiga kali dengan petroleum eter 60° - 80°C (50 ml x 3). Bagi setiap pengestrakan, kumpulkan lapisan atas dan lapisan bawah diekstrak sekali lagi. Akhirnya, kumpulkan kesemua hasil pengestrakan itu dan dibasuhnya dengan air (50 ml) diikuti dengan larutan natrium klorida tepu (30 ml) supaya pengasingan berlaku dengan sempurna. Keringkan dengan natrium sulfat kontang. Hasil yang didapati dituras dan disejatkan dengan penyejat pemutaran (rotary evaporator) untuk mendapat hasil asid lemak. Lalukan gas nitrogen melaluinya supaya asid lemak itu betul-betul kering. Hasil asid lemak ini kemudiannya ditimbang.

Bagi cairan induk iaitu hasil turasan penghabluran urea, sejatkan metanol yang terkandung didalamnya dengan penyejat pemutaran sebelum mengulangi proses diatas seperti yang dilakukan keatas mendakan urea iaitu larutkan dalam air suam dan mengasidkannya sebelum pengekstrakan tiga kali dengan petroleum eter $60^{\circ} - 80^{\circ}\text{C}$. Hasil asid lemak dari cairan induk yang dikeringkan ditimbang.

2.3 ANALISIS KOMPOSISI ASID LEMAK HASIL DARI PENGHABLURAN UREA

Asid lemak (0.005 g) dari hasil penghabluran urea bagi asid oleik mentah ditimbang dan dilarutkan dalam larutan heksana (1 ml). Reagen boron trifluorida (1 ml, 20% BF_3 dalam MeOH) ditambah kepada larutan itu dalam satu tiub tindak balas mikro yang boleh ditutup ketat. Tiub itu kemudiannya diletakkan dalam rendaman minyak pada suhu 100°C dan refluks selama 5 minit. Air (lebih kurang 1 ml) ditambah kepadanya untuk memberhentikan tindak balas dan menyebabkan pemisahan fasa. Lapisan atas heksana kemudiannya dikeluarkan dan dikeringkan. Seterusnya sampel itu dilarutkan dalam sedikit heksana tulen. Sampel ini boleh disuntikkan ke dalam kromatografi gas-cecair untuk dianalisis (20).

Keadaan-keadaan untuk kromatografi gas-cecair :-

Sampel tersebut dianalisis dengan GC - Shimadzu 9A PTF yang dilengkapi dengan satu pengesan nyalaan-pengionan (Flame-ionisation detector, FID). Keadaan operasinya adalah seperti berikut :

<u>Deskripsi</u>	<u>Keadaan</u>
Bahan untuk kolum (2.5 m)	5% DEGS
Suhu asal kolum	180°C
Suhu suntikan / pengesan	225°C
Kadar aliran nitrogen	40 ml/min

2.4 KESAN MASA DAN SUHU PENERAMAN TERHADAP KOMPOSISI ASID LEMAK

HASIL PENGHABLURAN UREA YANG PERTAMA

Eksperimen 2.2 dilakukan dengan menggunakan asid oleik mentah (2.00 g) untuk setiap sampel sebanyak lapan sampel. Nisbah asid oleik : urea = 1 : 3 iaitu dikekalkan sama. Eksperimen dijalankan dengan mengering sampel secara berasingan dalam peti sejuk selama 3, 6, 10, 13, 17, 21, 26 dan 30 jam masing-masing. Hasil asid lemak yang didapati dianalisis dengan kromatografi gas-cecair.

Keputusan komposisi asid lemak dari penghabluran urea ini ditunjukkan dalam Jadual 3.1 dan nisbah % $C_{18:1}$ / % C_{16} dan nisbah % taktepuan / % tepuan didapati dalam Jadual 3.2. Graf 3.1 menggambarkan nisbah % $C_{18:1}$ / % C_{16} terhadap masa pengeraman serta nisbah % taktepuan / % tepuan terhadap masa pengeraman. Graf garislurus didapati menunjukkan keseimbangan dicapai dalam masa 6 jam atau kurang.

Eksperimen 2.2 diulangi dengan menggunakan asid oleik mentah (2.00 g) untuk setiap sampel juga tetapi sebanyak sepuluh sampel disediakan. Nisbah asid oleik : urea ditetapkan 1 : 3 . Sampel dieram secara berasingan pada suhu bilik selama 1, 3, 6, 9, 12, 14, 19, 22, 25 dan 30 jam masing-masing. Hasil asid lemak yang didapati juga dianalisis dengan kromatografi gas-cecair.

Keputusan komposisi asid lemak dari penghabluran urea ini ditunjukkan dalam Jadual 3.3 dan nisbah % $C_{18:1}$ / % C_{16} serta nisbah % taktepuan / % tepuan didapati dalam Jadual 3.4 . Graf 3.2 memberi nisbah % $C_{18:1}$ / % C_{16} terhadap masa pengeraman serta nisbah % taktepuan / % tepuan terhadap masa pengeraman. Graf garislurus didapati menunjukkan keseimbangan dicapai dalam masa 3 jam atau kurang.

2.5 KESAN NISBAH ASID OLEIK : UREA , SUHU DAN MASA Pengeraman

SERTA KADAR PENYEJUKAN TERHADAP BERAT HASIL PENGHABLURAN

YANG PERTAMA

2.5.1 KESAN NISBAH ASID OLEIK : UREA

Eksperimen 2.2 diulangi dengan nisbah asid oleik : urea yang berbeza. Satu sampel menggunakan nisbah 1 : 3 dan satu lagi dengan nisbah 1 : 4 disediakan. Kedua-dua sampel dieram pada suhu bilik selama 24 jam. Satu set eksperimen pengawalan tanpa urea juga dijalankan iaitu satu dieram dalam peti sejuk dan satu lagi pada suhu bilik.

Urea yang semakin bertambah telah mengurangkan berat asid lemak dari cairan induk bagi sampel yang dieram pada suhu bilik. Keputusannya ditunjukkan dalam Jadual 3.6 . Hasil analisis kromatografi gas-cecair digambarkan dalam Jadual 3.7.

2.5.2 KESAN SUHU Pengeraman

Eksperimen 2.2 juga diulangi untuk sampel yang dieram dalam peti sejuk selama 24 jam dengan nisbah asid oleik : urea yang berbeza iaitu 1 : 3 dan 1 :4.

Sampel yang dieram di dalam peti sejuk memberi berat asid lemak daripada cairan induk yang kurang daripada sampel yang dieram pada suhu bilik. Keputusannya ditunjukkan dalam Jadual 3.6 . Hasil analisis kromatografi gas-cecair digambarkan dalam Jadual 3.7 .

2.5.3 KESAN MASA Pengeraman

Eksperimen 2.2 diulangi dengan nisbah asid oleik : urea = 1 : 3 untuk dua sampel. Satu dieram pada suhu bilik dan satu lagi dieram dalam peti sejuk. Sampel dieram selama 3 jam pada suhu bilik dan 5 jam dalam peti sejuk. Asid oleik mentah (15.00 g) dan urea serta metanol yang berkadar digunakan.

Berat hasil penghabluran urea ini tidak banyak berbeza daripada sampel yang dieram selama 24 jam. Ini menunjukkan keseimbangan dicapai dalam jangkamasa yang pendek ini. Keputusannya ditunjukkan dalam Jadual 3.6 . Hasil analisis kromatografi gas-cecair digambarkan dalam Jadual 3.7

2.5.4 KESAN KADAR PENYEJUKAN

Eksperimen 2.2 diulangi tetapi kadar penyejukan dikawal. Setelah urea, metanol dan asid oleik mentah terlarut campur dengan sempurna, campuran itu dimasukkan ke dalam satu kelalang. Kelalang direndamkan dalam satu bikar air sejuk. Dua jangkasuhu dikepitkan supaya suhu campuran dan suhu air diluarnya dapat dibaca. Pastikan perbezaan suhu sentiasa 2°C dengan menambah ais sekali-sekala. Penyejukan diteruskan hingga mencapai suhu bilik. Kemudian, sampel dieram pada suhu bilik selama 24 jam. Ulangi untuk perbezaan suhu 5°C juga.

Kadar penyejukan yang lebih lambat sebelum sampel dieram tidak memberi kesan yang ketara ke atas berat hasil asid lemak dari penghabluran urea yang pertama bagi asid oleik mentah. Keputusannya ditunjukkan dalam Jadual 3.6. Hasil analisis kromatografi gas-cecair digambarkan dalam Jadual 3.7.

2.6 KESAN NISBAH ASID OLEIK : UREA , SUHU SERTA MASA Pengeraman TERHADAP BERAT HASIL PENGHABLURAN UREA YANG KEDUA

2.6.1 KESAN NISBAH ASID OLEIK : UREA

Eksperimen 2.2 diulangi dengan menggunakan asid lemak dari cairan induk (2.00 g), hasil penghabluran urea yang pertama dari eksperimen 2.5.2 Nisbah asid oleik : urea dan suhu pengeraman dikekalkan sama seperti penghabluran urea yang pertama.

Urea yang semakin bertambah meningkatkan berat hasil asid lemak dari mendakan urea yang dikehendaki. Keputusannya ditunjukkan dalam Jadual 3.8 . Hasil analisis kromatografi gas-cecair digambarkan dalam Jadual 3.9 .

2.6.2 KESAN SUHU PINGERAMAN

Eksperimen 2.2 diulangi dengan menggunakan asid lemak dari cairan induk (2.00 g), hasil penghabluran urea yang pertama dari eksperimen 2.5.1 (Dari sampel dengan nisbah asid oleik : urea = 1 : 3 sahaja). Nisbah asid oleik : urea dikekalkan 1 : 3 dan dieram pada suhu bilik selama 24 jam.

Suhu pengeraman tidak memberi kesan yang ketara ke