



Terakreditasi: SK No.: 66b/DIKTI/Kep/2011
Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 16 No. 2, Juni Tahun 2016, Hal. 57-64

Sintesis Asam 9,10-Dihidroksi Stearat (DHSA) melalui Hidrolisa Epoksida dari Oksidasi Asam Oleat dengan Asam Performat

Maisaroh^{*)}, Indra Budi Susetyo, dan Bayu Rusmandana

Pusat Teknologi Agroindustri, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi,
LAPTIAB Gedung 611-612, Kawasan Puspiptek-Serpong, Telp.: (021)7560729 Ex. 7468

^{*)}Penulis korespondensi: maisaroh@bppt.go.id

Abstract

SYNTHESIS OF 9,10-DIHYDROXYSTEARIC ACID (DHSA) THROUGH HYDROLYSIS EPOXIDE FROM OXIDATION OLEIC ACID AND PERFORMIC ACID. 9,10-dihydroxy stearic acid (DHSA); $C_{18}H_{36}O_4$ is one of hydroxyl fatty acids with hydroxyl groups (OH) and carboxyl groups (-COOH) cause DHSA have unique properties for many applications including as an emulsifier in the oil phase/gel candles and water in cosmetic formulations. This study investigated the formation of DHSA of from oleic acid and performic acid through epoxidation and hydrolysis reactions. Epoxidation was carried out by reacting the oleic acid with formic acid to form performic acid in situ reaction at a temperature of 60-70°C with stirring in order to minimize byproduct, followed hydrolysis obtained DHSA as powder with melting point 86.5°C, iodine value 0.125 g I₂/100 g, acid value 171.53 mg KOH/g, the hydroxyl group observed at the absorption band region of 3345.34 cm⁻¹, LCMS analysis results show peak spectrograms-mass at m/z 317,269, with a value m/z is equivalent to molecular weight DHSA.

Keywords: DHSA; epoxidation; hydrolysis; hydroxyl fatty acids; oleic acid

Abstrak

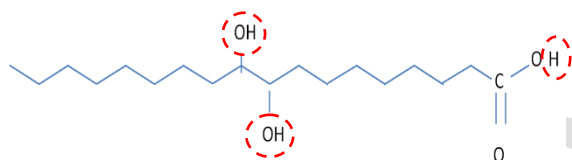
Asam 9,10-dihidroksi stearat (DHSA) dengan rumus molekul $C_{18}H_{36}O_4$ merupakan senyawa hidroksil asam lemak dengan gugus hidroksil (-OH) dan karboksil (-COOH) menyebabkan DHSA memiliki sifat unik untuk berbagai aplikasi antara lain sebagai emulsifier antara fasa minyak/tilin gel dan air dalam formulasi kosmetik. Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan DHSA dari asam oleat dan asam performat, melalui tahapan reaksi epoksidasi dan hidrolisa. Epoksidasi asam oleat dengan asam performat yang dibentuk secara in situ dilakukan pada suhu reaksi 60-70°C dengan pengadukan untuk meminimalkan reaksi samping, dilanjutkan dengan hidrolisa epoksida diperoleh DHSA berupa serbuk berwarna putih gading dengan titik leleh 86,5°C, bilangan iod ± 0,125 g I₂/100 g, bilangan asam 171,53 mg KOH/g, gugus hidroksil teramati menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 3345,34 cm⁻¹, yang diperkuat dengan data kromatogram LC-MS yang memberikan puncak spektrogram-massa pada m/z 317.269, dengan harga m/z yang setara dengan Berat Molekul DHSA.

Kata kunci: DHSA; epoksidasi; hidrolisa; hidroksil asam lemak; asam oleat

How to Cite This Article: Maisaroh, Susetyo, I.B., dan Rusmandana, B., (2016), Sintesis Asam 9,10-Dihidroksi Stearat (DHSA) melalui Hidrolisa Epoksida dari Oksidasi Asam Oleat dengan Asam Performat, Reaktor, 16(2), 57-64, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.16.2.57-64>

PENDAHULUAN

Hidroksil asam lemak dan turunannya digunakan secara komersial untuk pembuatan berbagai macam produk, misalnya sebagai aditif dalam pelumas dan kosmetik, sebagai pengemulsi, sebagai poliol untuk poliuretan dan sebagai surfaktan deterjen (Siwayanan dkk., 2004). Asam 9,10-dihidroksi stearat (DHSA) dengan rumus molekul $C_{18}H_{36}O_4$ merupakan senyawa hidroksil asam lemak yang memiliki sifat yang unik untuk berbagai aplikasi antara lain sebagai emulsifier antara fasa minyak/lilin gel dan air dalam formulasi kosmetik. DHSA memiliki berat molekul 316,476 g/mol, merupakan asam lemak rantai panjang yang mengandung dua gugus hidroksil didalam struktur molekulnya (Koay dkk., 2006). Struktur unik DHSA yang memiliki gugus fungsi hidroksi (-OH) dan gugus fungsi karboksil (-COOH) seperti terlihat pada Gambar 1, diterjemahkan ke dalam sifat-sifat yang menarik seperti polaritas yang baik, berperilaku seperti asam lemak rantai panjang dan dapat dengan mudah mengikat senyawa polar.



Gambar 1. Struktur molekul asam 9,10-Dihidroksi Stearat (DHSA) (Aldrin dkk., 2005)

DHSA dianggap sebagai hidroksil asam lemak yang bernilai tinggi dan secara luas digunakan dalam industri kosmetik sebagai pengental, pembentuk gel, bahan pengikat, pendorong sifat mekanik dan meningkatkan dispersi pigmen dalam formulasi industri dekoratif kosmetik (Koey dkk., 2009). DHSA sebagai bahan kosmetik banyak digunakan dalam formulasi pada lipstik, alas bedak cair, maskara, bedak padat, sabun, produk make-up dan emulsi (Rigano, 2003; Awang dkk., 2001; Ismail, 2006; Rosnah dkk., 2004).

Secara alami DHSA dapat diperoleh dari minyak jarak dalam jumlah sedikit yaitu 1% (Shahidi, 2005). DHSA juga dapat disintesis dari minyak yang memiliki kandungan asam lemak tidak jenuh seperti minyak kedelai dan minyak sawit. DHSA dapat diperoleh dari asam oleat berbasis minyak kelapa atau berbasis minyak inti kelapa sawit dengan reaksi katalitik (Roila dan Salmiah, 2001).

Saat ini, DHSA telah sukses dihasilkan dari asam oleat berbasis kelapa sawit, melalui epoksidasi dengan asam performat (rute PFA) atau asam perasetat (rute PAA) diikuti oleh hidrolisis epoksida menggunakan katalis asam sulfat (Koay dkk., 2009). Peningkatan proses untuk produksi hidroksil asam lemak berbasis kelapa sawit (DHSA) telah dipatenkan oleh Ahmad dkk. (2009). Menurut Ahmad dkk. (2009), asam oleat teroksidasi oleh asam performat yang dibentuk secara *in situ*, dengan adanya hidrogen peroksida dan sejumlah katalis asam sulfat pekat

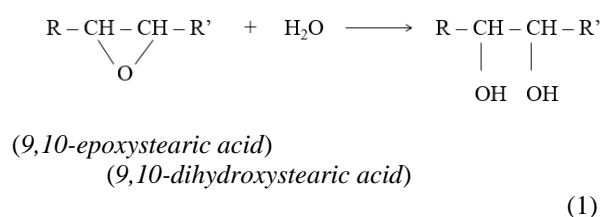
menghasilkan lebih dari 98% dihidroksi atau polihidroksi asam lemak melalui hidrolisisnya. Khadijah (2014), membuat DHSA dari epoksidasi asam oleat melalui rute PFA menggunakan katalis asam sulfat dilanjutkan hidrolisis menggunakan air panas dan katalis alumina. Pada penelitian ini sintesis DHSA dibuat melalui rute PFA dalam system auto katalis pada reaksi pembentukan asam performat secara *in situ* antara asam format dan hydrogen peroksida.

Metode yang sering digunakan untuk mensintesa epoksida adalah reaksi dari suatu alkena dengan suatu asam peroksi organik. Epoksidasi juga dapat didefinisikan sebagai reaksi pembentukan gugus oksiran dengan cara oksidasi ikatan rangkap menggunakan oksidasi peroksi asam asetat dan katalis (Sinaga, 2007).

Pada dasarnya ada 4 teknologi yang dikenal untuk menghasilkan epoksida dari olefin (Turco, 2012): (1) Epoksidasi dengan asam perkarboksilat (Prileschajew), asam perkarboksilat dibentuk *in situ* oleh reaksi asam karboksilat dan hidrogen peroksida, dikatalisasi oleh asam atau enzim (Klass, 1995); (2) Epoksidasi dengan katalis peroksida organik dan anorganik; (3) Epoksidasi dengan *halohydrines*; (4) Epoksidasi dengan molekul oksigen (*molecular oxygen*).

Metode Epoksidasi yang digunakan pada penelitian ini adalah Metode Epoksidasi *In-Situ*, menggunakan pereaksi asam format dan hidrogen peroksida. Bahan baku yang digunakan adalah asam oleat. Asam oleat salah satu *fatty acid* yang merupakan produk industri oleokimia dasar terpenting dengan jumlah produksi tertinggi. Bahan ini dapat disintesa menjadi berbagai produk turunannya, karena sebenarnya hampir semua produk oleokimia dasar dan hilir dapat diproduksi dari *fatty acid*, bahan ini merupakan bahan dasar dalam industri oleokimia.

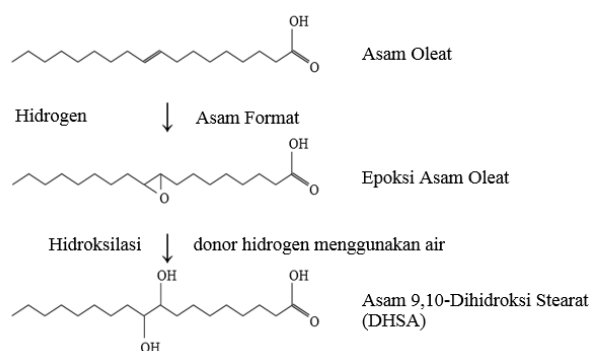
Setelah diperoleh epoksi asam oleat, kemudian proses dilanjutkan dengan reaksi hidrolisis untuk membentuk DHSA. Hidrolisis atau hidrosililasi merupakan proses penambahan hidrogen pada epoksi, sehingga membentuk gugus hidroksil (-OH), salah satu donor hidrogen yaitu air (Siwayanan dkk., 2004; Roila dkk., 1998; Koay dkk., 2005; Sumaiya, 2005). Reaksi hidrosililasi menggunakan air (Siwayanan dkk., 2004; Ahmad dkk., 2009; Jamaludin dkk., 2014) disebut juga reaksi hidrolisis seperti terlihat pada persamaan (1).



Sintesa DHSA dari asam oleat minyak kelapa sawit salah satu upaya yang akan meningkatkan penggunaan, diversifikasi, dan nilai tambah minyak kelapa sawit. Penyediaan DHSA juga akan mendorong

hilirisasi komoditas utama Indonesia, yaitu minyak kelapa sawit.

Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan percobaan-percobaan untuk mengetahui parameter-parameter yang berpengaruh dalam sintesis DHSA dari asam oleat melalui rute PFA dalam sistem auto katalis. Berbagai variasi proses dilakukan pada sintesis DHSA. Selanjutnya produk DHSA yang dihasilkan diuji katakteristiknya menggunakan beberapa alat analisa seperti buret, FTIR dan LC-MS. Secara keseluruhan reaksi yang terjadi pada sintesis asam 9,10-dihidroksi stearat dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram alir proses pembuatan DHSA (Siwayanan dkk., 2004; Roila dkk., 1998; Koay dkk., 2005; Sumaiya dkk., 2005)

METODE PENELITIAN

Pada reaksi epoksidasi dilakukan variasi waktu reaksi sedangkan pada reaksi hidrolisis dilakukan variasi penambahan jumlah air panas.

Bahan

Asam oleat teknis dengan kemurnian 77% diperoleh dari PT. Cisadane Raya Chemicals, asam format dari PT. Brataco, larutan hidrogen peroksida 50 b/b% dari PT. Peroksida Indonesia Pratama, dan isopropil alkohol teknis dengan kemurnian 98% dari PT. Brataco. Sedangkan bahan kimia yang lainnya untuk keperluan analisis diperoleh dari Merck.

Alat Percobaan

Reaktor peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat sokhlet yang dilengkapi pendingin balik dan pengaduk magnet. Reaktor direndam di dalam suatu penangas. Instrument Centrifuge ALC International Model 4232, buret, Instrument Spektrometer FT-IR (Bruker Tensor 37), Melting Point Apparatus SMP 30, Instrument LC-MS UPLC- QToF-MS/MS System (Waters)

Cara Pengolahan Data (Analisis)

Analisa bilangan iod (iodine value/IV) menggunakan standar AOCS Official Method Cd 1d - 92.

Perhitungan Bilangan Iod (IV g I₂/100 g sampel):

$$\text{Bilangan Iod} = \frac{(V_0 - V_s) \times 12,69 \times N_{Na_2S_2O_3}}{\text{beratsampel ,g}} \quad (2)$$

Dimana V₀ adalah mL volume Na₂S₂O₃ titran untuk blangko (tanpa sampel), V_s adalah mL volume Na₂S₂O₃ titran untuk sampel, N Na₂S₂O₃ adalah konsentrasi Na₂S₂O₃ yang digunakan 0,1 N.

Bilangan iod digunakan untuk menghitung bilangan oksiran teoritis (*the theoretical oxirane oxygen content* (OOC_t)).

Perhitungan bilangan oksiran teoritis, OOC_t:

$$OOC_t = \left[\frac{(IV_0/2A_1)}{100 + (IV_0/2A_1)} \right] A_0 \times 100 \quad (3)$$

Dengan A₁ (126,9045) dan A₀ (16,0000) adalah berat atom iodium dan berat atom oksigen. IV₀ adalah bilangan iod dari sampel mula-mula.

Analisis bilangan oksiran hasil percobaan (oxirane oxygen content/OOC_e) menggunakan AOCS Official Method Cd 9-57.

Perhitungan Bilangan Oksiran (OOC_e):

$$\text{Bilangan Oksiran} = \frac{V_s \times 1,6 \times N_{HBr}}{\text{beratsampel ,g}} \quad (4)$$

Dengan OOC_e adalah nilai oksiran yang diperoleh dari hasil percobaan, V_s adalah volume HBr titran untuk sampel, N HBr adalah konsentrasi HBr yang digunakan 0,1 N.

Bilangan oksiran ini digunakan untuk menghitung persen relatif konversi menjadi oksiran yaitu dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\% \text{ Oks} = \frac{OOC_e}{OOC_t} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Degradasi Oksiran} = 100 - \% \text{ Oksiran} \quad (6)$$

Hasil perhitungan degradasi oksiran menunjukkan banyaknya cincin oksiran yang terbuka, semakin kecil oksiran yang terbentuk maka semakin kecil % oksiran sehingga degradasi semakin besar (Campanella dan Baltan'as, 2005). Epoksidasi dengan nilai degradasi oksiran yang besar (bilangan iodine rendah) menunjukkan bahwa pada epoksi tersebut telah mengalami pembukaan cincin oksiran Analisa kualitatif menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengetahui struktur molekul dan ikatan yang terdapat pada asam oleat, produk epoksi asam oleat dan produk serbuk DHSA. Analisis struktur pada bahan yang berbentuk cairan menggunakan alat spektrofotometer FTIR Spectrum 1000, sedangkan untuk bahan yang berbentuk serbuk menggunakan alat spectrometer FTIR Bruker Tensor 37. Dari hasil uji FTIR dilakukan pembacaan terhadap spektrum sehingga akan diketahui keberadaan gugus molekul ikatan rangkap pada asam oleat, cincin oksiran pada epoksi asam oleat dan gugus hidroksil pada DHSA.

Titik leleh digunakan untuk membantu menentukan kemurnian padatan dan membantu memverifikasi identitas senyawa, sedangkan untuk mengetahui berat molekul produk hidroksi yang dihasilkan tersebut, dilakukan analisis menggunakan kromatogram LC-MS.

Prosedur Kerja Epoksidasi

Epoksidasi asam oleat menggunakan asam performat yang dibentuk secara *in situ* dengan perbandingan molar asam oleat/asam format/hidrogen peroksida adalah 1 : 1 : 2,5 (Maisaroh, 2015). Mula-mula sejumlah asam oleat dimasukkan ke dalam reaktor, dilanjutkan dengan penambahan asam format sambil dilakukan pengadukan. Kemudian sejumlah H₂O₂ encer 50% ditambahkan secara bertahap. Reaksi epoksidasi ini berlangsung pada suhu 60-70°C. Waktu reaksi dihitung mulai dari saat selesainya penambahan H₂O₂, ditandai dengan larutan yang berubah menjadi berwarna putih keruh. Sampel diambil setiap 15 menit hingga reaksi berlangsung selama 240 menit.

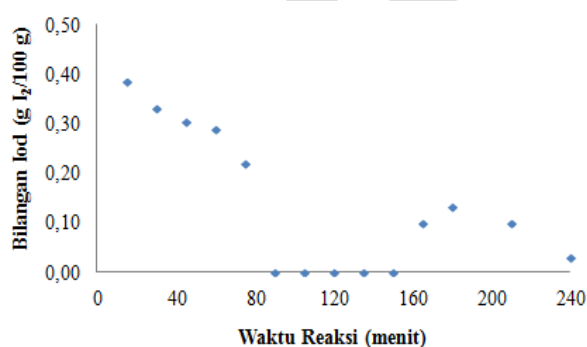
Hidroksilasi

Sejumlah epoksi asam oleat dihidrolisis menggunakan air panas yang dimasukkan dalam labu leher tiga yang ditempatkan dalam penangas minyak. Perbandingan reaktan antara epoksi asam oleat dan air adalah 300 ml dan 2000 ml (Jamaludin dkk., 2014). Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan air panas sebesar 1 sampai 12 kali terhadap jumlah epoksi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Epoksidasi

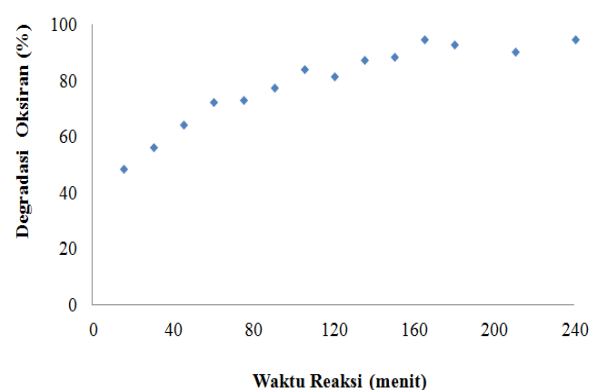
Asam oleat yang digunakan pada percobaan ini memiliki bilangan iod 86,9 g I₂/100 g. Pengaruh waktu reaksi epoksidasi terhadap bilangan iod pada penelitian ini diamati setiap 15 menit, hasil analisa bilangan iod dapat dilihat pada Gambar 3, sedangkan pengaruh waktu reaksi terhadap degradasi bilangan oksiran pada epoksi asam oleat dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Pengaruh waktu reaksi terhadap bilangan iod

Pada pengaruh waktu reaksi terhadap bilangan Iod, metoda untuk mendapatkan sampel tiap 15 menit dilakukan dengan melakukan reaksi secara batch per waktu, misalnya untuk $t = 15$ menit diperoleh dari epoksi selama 15 menit sedangkan untuk memperoleh sampel $t = 30$ menit, dilakukan reaksi dengan cara yang sama tetapi waktu epoksi dilakukan dalam 30 menit, sehingga untuk mendapatkan 15 sampel (dari $t = 15$ menit sampai dengan $t = 240$ menit, peneliti

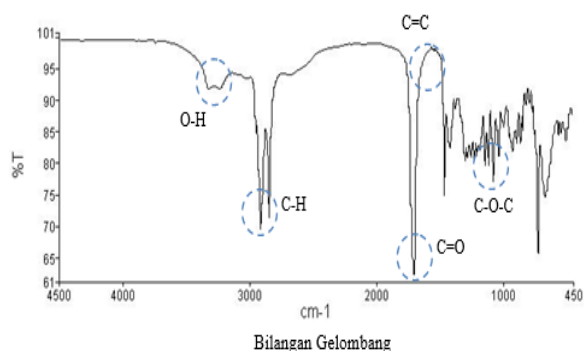
melakukan reaksi epoksidasi yang sama sebanyak 15 reaksi). Gambar 3 menunjukkan terjadi penurunan bilangan iod pada reaksi epoksidasi asam oleat. Reaksi epoksi yang terjadi sangat cepat ditandai dengan bilangan iod menurun sudah terjadi sejak waktu reaksi 15 menit yaitu 0,384 gr I₂/100 g dari bilangan iod asam oleat semula 86,9 g I₂/100 g, terjadi degradasi oksiran sebesar 48,7%. Nilai bilangan iod yang mendekati nol menunjukkan terjadinya pemutusan ikatan rangkap semua asam oleat menjadi bentuk cincin (epoksi), seperti ditunjukkan dalam Gambar 5. Bilangan iod semakin menurun seiring waktu reaksi semakin lama, sedangkan degradasi oksiran yang terjadi nilainya semakin lama semakin besar menunjukkan bahwa telah terjadi pembukaan cincin epoksi (ring opening). Epoksidasi asam oleat sebagai produk antara dalam sintesis DHSA ini tidak diutamakan produk epoksi yang bernilai oksiran tinggi, karena akan dilanjutkan dengan reaksi hidroksilasi yang membutuhkan bentuk oksiran (cincin) yang mudah lepas (degradasi oksiran).



Gambar 4. Pengaruh waktu reaksi terhadap degradasi oksiran

Gambar 4 menunjukkan semakin lama waktu reaksi maka degradasi oksirannya semakin besar. Pada proses epoksidasi dalam penelitian ini tidak dilakukan pencegahan terjadinya pembukaan cincin oksiran, hal ini dimaksudkan agar memudahkan proses hidroksilasi. Penentuan waktu reaksi epoksidasi optimal selain ditentukan dengan bilangan iod yang rendah juga ditentukan dengan bilangan oksiran, sehingga dipilih waktu reaksi optimal yang memiliki bilangan iod rendah dan degradasi oksiran tinggi, maka berdasarkan data hasil analisa, produk epoksi asam oleat yang akan dihidrolisis adalah hasil epoksi dengan waktu reaksi 90, 120 dan 180 menit berdasarkan hasil analisa bilangan iod, yang kemudian baru dapat dikatakan sebagai waktu reaksi epoksidasi optimal setelah produk DHSA terbentuk dan dianalisa.

Untuk mengetahui gugus fungsi dalam epoksi asam oleat tersebut, dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer FTIR. Berdasarkan hasil analisa FTIR, gugus fungsi komposisi dalam epoksi asam oleat dapat dilihat pada Gambar 5.



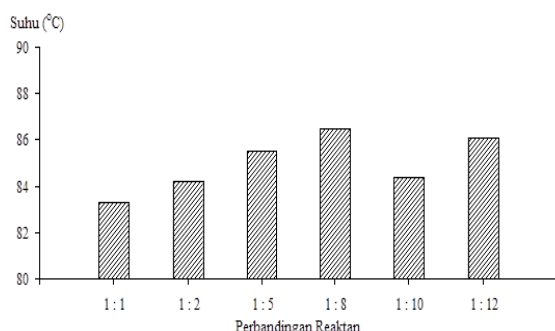
Gambar 5. Spektra FTIR epoksi asam oleat pada waktu reaksi epoksidasi 120 menit

Pada spektrum tersebut terlihat adanya serapan pada bilangan gelombang 2913 cm^{-1} yaitu serapan spesifik untuk ikatan C-H, bilangan gelombang 3326 cm^{-1} yaitu serapan spesifik ikatan hidroksil (O-H), bilangan panjang gelombang 1702 cm^{-1} serapan spesifik untuk gugus karboksil (C=O). Menariknya, puncak ikatan rangkap C = C biasanya diamati di wilayah bilangan gelombang $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ tidak terdeteksi menunjukkan transformasi yang signifikan dari etilenat situs jenuh. Pengamatan ini mirip dengan Rakmi dkk. (1998) dan Jamaludin dkk. (2014).

Keberadaan gugus oksiran mengindikasikan bahwa pada senyawa tersebut adalah sebuah epoksi, sedangkan adanya gugus hidroksil pada epoksi menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi samping berupa pembentukan glikol selama reaksi epoksidasi. Tidak adanya serapan gugus karbon tidak jenuh menandakan bahwa telah terjadi reaksi terhadap ikatan rangkap yang ada pada asam oleat diindikasikan dengan bilangan iod yang rendah.

Reaksi Hidroksilasi

Epoksi asam oleat dihidrolisis menggunakan air panas. Produk DHSA yang diperoleh dianalisa titik lelehnya yang ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh penambahan jumlah air panas pada reaksi hidroksilasi terhadap titik leleh produk DHSA

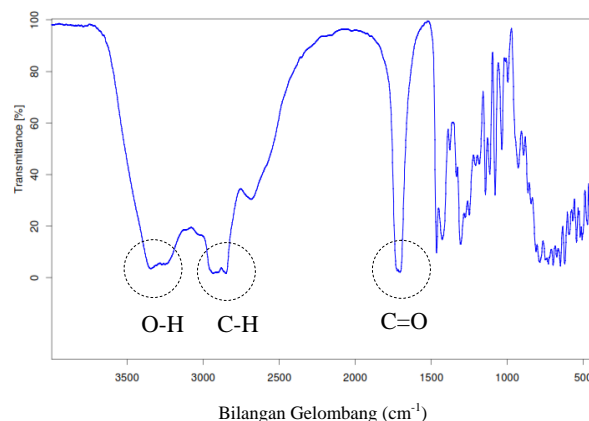
Dari Gambar 6 terlihat bahwa produk DHSA dari hidroksilasi penelitian ini memiliki titik leleh dengan range antara $78,7^{\circ}\text{C}$ sampai dengan $86,5^{\circ}\text{C}$. Produk DHSA dengan titik leleh tertinggi terjadi pada

perbandingan epoksi dan air panas adalah 1 : 8 yaitu $80,4\text{-}86,5^{\circ}\text{C}$. Penggunaan perbandingan epoksi dengan air panas pada proses hidroksilasi mempengaruhi titik leleh produk DHSA.

Bila dibandingkan dengan standar DHSA yang telah dihasilkan dari beberapa penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa produk DHSA yang dihasilkan sudah tidak mengandung zat-zat pengotor atau disebut sebagai crude DHSA dimana titik lelehnya berkisar $61,9\text{-}79,8^{\circ}\text{C}$. Penggunaan jumlah air panas dan pemurnian senyawa hidroksil mempengaruhi titik lelehnya. Titik leleh asam 9,10-dihidroksi stearat murni adalah $89,9\text{-}90,6^{\circ}\text{C}$ karena pada produk dengan titik leleh tersebut, DHSA sudah tidak menyebabkan iritasi (Awang dkk., 2001; Koay dkk., 2009, Koay dkk., 2005).

Titik leleh digunakan untuk membantu menentukan kemurnian padatan dan membantu memverifikasi identitas senyawa. Pada senyawa hidroksi, titik leleh menunjukkan keberadaan struktur -OH (Swern, 1955). Pada berat molekul yang sama, letak gugus -OH yang berbeda menyebabkan titik leleh yang berbeda. Gugus -OH yang berada di posisi paling jauh (ujung) rantai karbon dari gugus -COOH memiliki titik leleh paling tinggi dibandingkan isomer lainnya. Titik leleh tertinggi kedua ditandai dengan letak gugus -OH yang berada paling dekat dengan gugus -COOH, setelah itu titik leleh isomer lain nya akan menurun pada letak gugus -OH di rantai C-3 demikian seterusnya hingga titik leleh naik pada gugus -OH paling ujung rantai karbon senyawa hidroksil (Swern, 1955).

Untuk mengetahui gugus fungsi dalam DHSA tersebut, dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer FTIR. Berdasarkan hasil analisa FTIR, gugus fungsi komposisi dalam DHSA seperti terlihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Spektra FTIR produk DHSA

Pada spektrum tersebut terlihat adanya serapan pada bilangan gelombang $2932,14\text{ cm}^{-1}$ yaitu serapan spesifik untuk ikatan C-H, bilangan gelombang $3345,34\text{ cm}^{-1}$ yaitu serapan spesifik ikatan hidroksil (O-H), bilangan panjang gelombang $1710,53\text{ cm}^{-1}$ serapan spesifik untuk gugus karboksil (C=O). Tidak

adaya serapan gugus oksiran menandakan bahwa semua epoksi bereaksi membentuk hidroksil.

Untuk mengetahui berat molekul produk hidroksi yang dihasilkan tersebut, dilakukan analisis kualitatif menggunakan LC-MS. Berdasarkan hasil analisa LC-MS, berat molekul produk DHSA seperti terlihat pada Gambar 8.

Dari Gambar 8 terlihat pada produk DHSA yang dihasilkan mengandung senyawa dengan massa monoisotop 316,26 Da, nilai ini setara dengan berat molekul DHSA. Hasil kromatogram luas area masing-masing puncak dapat dilihat pada Gambar 9.

Gambar 9 memperlihatkan kromatogram dengan luas area puncak produk DHSA hasil hidroksilasi dengan perbandingan epoksi dan air panas adalah 1 : 8 yang diperoleh dari epoksidasi dengan waktu reaksi 120 menit.

Beberapa produk DHSA yang dihasilkan dari variasi waktu epoksidasi dan variasi komposisi reaktan hidroksilasi dilakukan analisa LCMS, hasil analisa menunjukkan bentuk grafik yang serupa seperti pada Gambar 10 tetapi dengan luas area peak yang berbeda. Luas area peak masing-masing produk ini dibandingkan untuk melihat luas area terbesar yang akan digunakan dalam menetapkan waktu reaksi epoksidasi optimal dan perbandingan reaktan hidroksilasi yang optimal.

Hasil kromatogram LCMS (Tabel 1) menunjukkan produk DHSA A, B dan C memiliki 9 peak, produk DHSA D memiliki 10 peak sedangkan produk DHSA E hanya memiliki 4 peak. Produk DHSA B rata-rata memiliki luas area terbesar di setiap peak atau waktu retensi yang sama.

Produk DHSA (Gambar 10) berupa padatan yang bertekstur seperti lemak (lilin) dengan warna putih gading yang diperoleh dari waktu epoksidasi 120 menit, komposisi reaktan hidroksil dengan

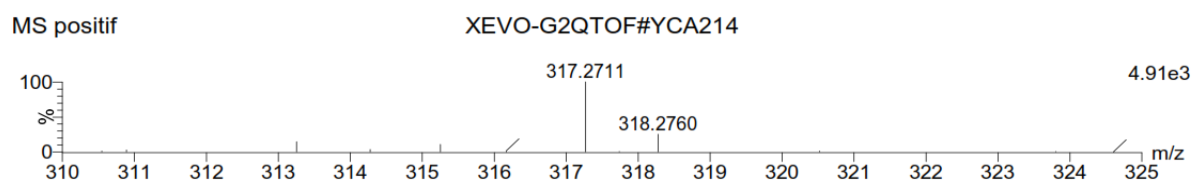
perbandingan 1 : 8 memiliki bilangan iod 0,125 g $I_2/100$ g sampel, bilangan asam 171,63 mg KOH/g sampel, titik leleh 86,5°C dan massa monoisotop 316,269.



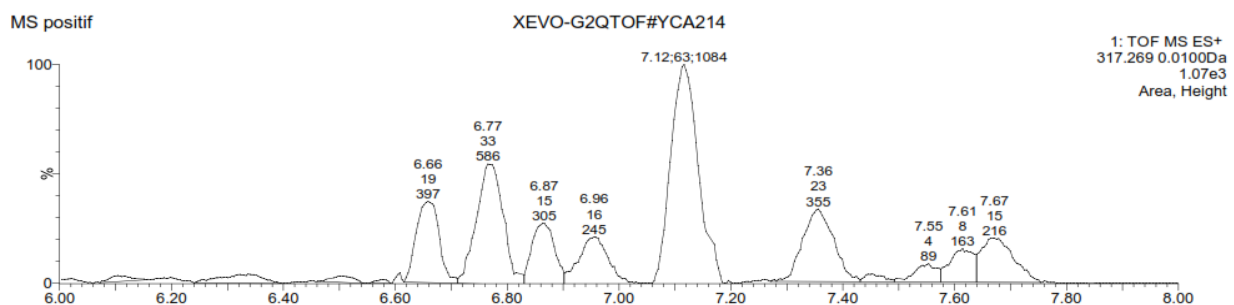
Gambar 10. Produk DHSA

KESIMPULAN

DHSA dapat disintesis dari epoksidasi asam oleat dan asam performat yang dibentuk secara *in situ* yang kemudian dihidrolisis. Kandungan DHSA tertinggi diperoleh dari produk yang dihasilkan pada proses epoksidasi asam oleat selama 120 menit, komposisi reaktan hidroksilasi 1 : 8, dengan bilangan iod 0,125 gr $I_2/100$ g, bilangan asam 171,53 mg KOH/g sampel, dengan titik leleh 86,5°C, gugus hidroksil teramati menggunakan FTIR pada bilangan gelombang $3345,34\text{ cm}^{-1}$, yang diperkuat dengan data kromatogram LC-MS yang memberikan puncak spektrogram-massa pada m/z 317.269, dengan harga m/z yang setara dengan berat molekul Berat Molekul DHSA.



Gambar 8. Spektrom fragmentasi LC-MS produk DHSA dengan perbandingan reaktan hidroksilasi 1 : 8 pada waktu epoksidasi 120 menit.



Gambar 9. Kromatogram fragmentasi LC-MS produk DHSA pada waktu epoksidasi 120 menit, perbandingan reaktan hidroksilasi 1 : 8.

Tabel 1. Hasil Kromatogram LCMS Produk DHSA

Peak	Waktu retensi	Luas Area					
		Waktu reaksi epoksidasi pada perbandingan reaktan hidroksilasi 1 : 8 (Kode Sampel)			Perbandingan reaktan hidroksilasi pada waktu reaksi epoksidasi 120 menit (Kode Sampel)		
		90 (A)	120 (B)	180 (C)	1 : 5 (D)	1 : 8 (B)	1 : 12 (E)
1	6,63	28	19	23	17	19	17
2	6,73	25	33	20	19	33	18
3	6,84	7	15	6	7	15	-
4	6,93	15	16	13	9	16	-
5	7,09	51	63	40	27	63	27
6	7,33	13	-	14	3	-	-
7	7,36	-	23	-	2	23	-
8	7,55	18	4	16	6	4	4
9	7,61	22	8	25	3	8	-
10	7,67	-	15	-	-	15	-
11	7,75	5	-	4	5	-	-

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Kementrian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah membiayai kegiatan ini melalui Program Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional Tahun Anggaran 2015.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, S., Hoong, S., Sattar, N., Yusof, Y.M., Hassan, H.A., and Awang, R., (2009), Palm-based hydroxy fatty acid, *United States Patent* No. US 7560578 B2. (Jul. 14, 2009).

Aldrin, A.H.Z., Ismail, R., and Ahmad, S., (2005), Safety Evaluation for Dermal and Ocular Irritation of Palm Dihydroxystearic Acid as a Cosmetics Ingredient, *Journal of Oil Palm Research* vol. 17 December 2005, pp. 160-167.

Awang, R., Ahmad, S., Kang, Y.B., and Ismail, R., (2001), Characterization of dihydroxystearic acid from palm oleic acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, pp. 1249-1252.

Campanella, A. and Baltan'as, M.A., (2005), Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin, *Catal. Today* 107-108, pp. 208-214.

Ismail, Z., (2006), *Private Communication*. Advanced Oleochemical Technology Division, Malaysian Palm Oil Board, Lot 9 & 11, Jalan P/14, Seksyen 10, 43650 Bandar Baru Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia.

Jamaludin, S.K., Mohamed, N., Jalil, M.J., Daud, A.R.M., (2014), Formation of dihydroxystearic acid from hydrolysis of palm kernel oil based epoxidized oleic acid, *Journal of Applied Science and Agriculture*, 9(11), pp. 86-92.

Koay, G.F.L., Abdullah, L.C., Yunus, R., Choong, S. Y.T., Siwayanan, P., and Salmiah, A., (2006), Crystallization of dihydroxystearic acid (DHSA) produced from commercial grade palm oil based crude oleic acid employing isopropyl alcohol assolvent,

International Journal of Engineering and Technology, 3, pp. 115-124.

Koay, G.F.L., Guan, C.T., Zainal-Abidin, S., Ahmad, S. and Choong, T.S.Y., (2009), Habit and morphology study on the palm-based 9,10-dihydroxystearic acid (DHSA) crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 114, pp. 14-17.

Koay, G.F.L., Zainal-Abidin, S., Chuah, T.G., Siwayanan, P., Yunus, R., Ahmad, S. and Choong, T. S.Y., (2005), Solvent crystallization of palm oil based dihydroxystearic acid using isopropyl alcohol with natural cooling policy, *In: Book of Abstracts of the International Science Congress (ISC) 2005*, 60(NPMC 33), Malaysian Scientific Association, Malaysia.

Rakmi, A., Rahman and Sadi, S., (1998). Hydroxystearic Compound from Unsaturated Palm Fatty Acid. *Journal of Oil Palm Research*, 10(1), pp. 1-14.

Rigano, L.M., (2003), Use and advantages of palm oil derivatives in decorative cosmetics, *In: Proceedings of the PIPOC 2003 International Palm Oil Congress (Oleochemical)*, 7-14. Malaysian Palm Oil Board, Malaysia.

Roila, A. and Salmiah, A., (2001), Dihydroxy acid derived from palm-based oleic acid, *Proc. of the 2001 PIPOC International Palm Oil Congress - Oleochemicals Conference*. MPOB, Bangi. 90-96.

Roila, A., Salmiah, A. and Kang, Y.B., (1998), Preparation of dihydroxy fatty acid from oleic acid, *Malaysian Patent* 9804456.

Rosnah, I., Zahariah, I., Salmiah, A., Roila, A. and Rigano, L M., (2004), Dihydroxystearic acid, a new palm oil derivative and its esters: properties and application in decorative cosmetics, *Poster presentation at 23rd IFSCC Congress 2004*, Orlando, USA.

Shahidi, F.,(2005), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition, Six Volume Set. John Wiley & Sons, Inc.

Sinaga, (2007), Pengaruh katalis H_2SO_4 pada reaksi epoksidasi metil ester PFA (Palm Fatty Acid Distillate), *Jurnal Teknologi Proses*, 6 (1), pp. 70-74.

Siwayanan, P., Kassim Shaari, N.Z., Maurad, Z., Abd. Aziz, H., Abu Hassan, H., Ahmad, S. and Awang, R., (2004), Scale-up production and purification of palm oil based dihydroxystearic acid (DHSA), *In: Proceedings of the 18th Symposium of Malaysian*

Chemical Engineers, 1:249 – 1:300. Universiti Teknologi PETRONAS, Malaysia.

Swern, D., (1955), Oxygenated Fatty Acids, *Journal of Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, 3, pp. 213–239.

Turco, R., (2012), Industrial Catalytic Processes Intensification Through the Use of Microreactors, *PhD Thesis in Chemical Sciences 24th cycle*, University of Naples Federico II. Departement of Chemistry. 21-30.

PROOF