

PERBANDINGAN ANTARA PROPILEN GLIKOL ESTER DARI ASAM LEMAK SAWIT JENUH DENGAN MENGGUNAKAN PROSES KIMIA DAN ENZIMATIK

Tjahjono Herawan dan Purboyo Guritno

ABSTRAK

Propilen glikol ester adalah surfaktan nonionik yang mudah terurai secara biologi dan larut dalam minyak. Biasanya, produk ini disintesis dari asam stearat dan asam oleat minyak kedelai. Penggunaan asam lemak sawit, khususnya fraksi padatnya, sebagai bahan baku propilen glikol ester telah dipelajari di Pusat Penelitian Kelapa Sawit. Sintesis propilen glikol ester dilakukan secara esterifikasi fraksi padat asam lemak sawit distilat dengan menggunakan proses kimia dan enzimatik. Sintesis kimia dilakukan dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat pada suhu refluksnya ($160 - 170^{\circ}\text{C}$), sedangkan proses enzimatik dengan menggunakan biokatalis Lipozyme IM pada 50°C . Masing-masing produk memiliki sifat yang berbeda, terutama dalam nilai bilangan hidroksi, hydrophile-lipophile balance dan warna. Propilen glikol ester yang disintesis secara proses kimia memiliki bilangan hidroksi $51,89 \text{ mg KOH/g}$, hydrophile lipophile balance 2,1 dan berwarna coklat, sedangkan ester yang disintesis secara proses enzimatik memiliki bilangan hidroksi $68,59 \text{ mg KOH/g}$, hydrophile lipophile balance 3,2 dan warna putih. Berdasarkan sifat fisika-kimia tersebut, propilen glikol ester yang disintesis secara kimia lebih baik digunakan dalam industri cat tekstil dan polimer, sedangkan ester yang disintesis secara proses enzimatik lebih baik digunakan pada industri kosmetik, makanan, peralatan rumah tangga, dan penggunaan toiletries lainnya.

Kata kunci: Propilen glikol ester, asam lemak sawit, esterifikasi

PENDAHULUAN

Kebutuhan surfaktan meningkat setiap tahun, hal ini disebabkan oleh meningkatnya permintaan akan beberapa jenis produk yang dengan menggunakan surfaktan sebagai bahan bakunya seperti *toiletries*, kosmetik dan bahan aditif makanan. Pada 1995, total kebutuhan surfaktan di dunia sekitar 9,3 juta-ton dan pada 2005 diperkirakan akan meningkat menjadi 12,5 juta ton (1). Pada saat ini, hampir 60% surfaktan, terutama fatty alkohol dan turunannya

disintesis dari petrokimia dan hanya 40% disintesis dari oleokimia (1). Meskipun beberapa jenis surfaktan yang disintesis dari petrokimia dapat terurai secara biologi dan ramah lingkungan, tetapi banyak konsumen yang makin peduli akan pengaruh alergi yang disebabkan oleh artifisial *toiletries*, kosmetik dan bahan aditif makanan sehingga mendorong industri surfaktan untuk mencari bahan baku alternatif yang lebih alami. Salah satu kemungkinannya adalah surfaktan yang dibuat dari minyak nabati, seperti propilen glikol ester.

Propilen glikol ester adalah surfaktan nonionik, larut dalam minyak dengan bilangan *hydrophile-lipophile balance* (HLB) rendah (biasanya di bawah 5), dan memiliki bentuk padat atau tepung dengan titik leleh sekitar 38 °C. Senyawa ini biasanya digunakan sebagai emulsifier atau surfaktan dalam industri cat, kosmetik dan *toiletries* (2) dan juga industri makanan seperti kue, *dessert*, dan *topping* (6). Propilen glikol ester dapat disintesis secara etoksilasi atau esterifikasi antara minyak nabati atau asam lemaknya dengan propilen glikol, dengan menggunakan katalis kimia (1,2,5) dan katalis enzim (3,8,10). Esterifikasi, baik dengan menggunakan katalis kimia atau enzim lebih aman dan "sehat" dibandingkan dengan etoksilasi karena tidak menggunakan bahan beracun dan prosesnya mudah dikendalikan. Pada saat ini, bahan baku untuk pembuatan propilen glikol ester adalah asam stearat, hidroksi stearat, ricinoleat dan oleat dari minyak kedelai (2,7,10).

Pabrik pemurnian minyak sawit mentah menghasilkan asam lemak sawit distilat sebagai produk samping. Asam lemak sawit distilat yang dihasilkan sekitar 2 - 4 % dari volume minyak sawit mentah yang dimurnikan. Asam lemak sawit mengandung asam lemak jenuh dan tak jenuh dengan jumlah yang hampir sama. Saat ini, asam lemak ini hanya digunakan sebagai bahan baku sabun, padahal berbagai jenis produk oleokimia seperti alkil ester, surfaktan, dan lain-lain dapat disintesis dari asam ini. Tulisan ini menjelaskan perbandingan antara propilen glikol ester yang dibuat dari asam lemak

sawit jenuh secara proses kimia dan enzimatik.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah asam lemak sawit distilat (ALSD) yang dipasok dari PT Pamina (PT Perkebunan Nusantara IV), propilen glikol, asam sulfat pekat yang dipasok dari Merck dan Lipozyme IM yang dipasok dari Novo. Seluruh pelarut organik yang digunakan pada percobaan ini mempunyai kualitas analitikal dan HPLC.

Sintesis propilen glikol ester secara kimia dilaksanakan di laboratorium pengolahan hasil Pusat Penelitian Kelapa Sawit (PPKS), sedangkan sintesis propilen glikol ester secara enzimatis dilaksanakan di laboratorium produksi dan analitik Jabatan Kimia dan Proses Enjinering Universiti Kebangsaan Malaysia.

Metode

Persiapan bahan baku

Asam lemak sawit distilat difrak-siōnasi menjadi fraksi padat dan cair dengan menggunakan metode El-Zanati (4). Komposisi asam lemak dari fraksi padat dan cair ALSD dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas Shimadzu GC-14B.

Sintesis propilen glikol ester secara kimia (PGE-C)

Fraksi padat dari ALSD dicampur dengan propilen glikol pada berbagai variasi perbandingan mol dengan menggunakan asam sulfat pekat sebagai katalis. Reaksi dilakukan pada reaktor gelas 500-ml yang dilengkapi kondensor. Suhu operasi

ditetapkan pada 160 °C selama delapan jam. Sampel diambil setiap jam dan perubahan asam lemak bebas dianalisis. Propilen glikol ester yang dihasilkan pada reaksi ini dipisahkan dari kelebihan propilen glikol dan asam sulfat dengan cara pencucian dengan air dan heksan. Propilen glikol dan asam sulfat larut dalam air dan produk larut dalam heksan. Kelebihan asam lemak ditekan dengan penambahan basa lemah, dan dicuci dengan air untuk melarutkan sabun yang terbentuk selama netralisasi. Produk dipisahkan dari heksan secara penguapan dengan menggunakan *rotary evaporator* pada tekanan rendah.

Sintesis propilen glikol ester secara enzimatik (PGE-E)

Fraksi padat dari ALSD dicampurkan dengan propilen glikol pada berbagai variasi perbandingan mol dengan menggunakan lipozyme IM sebagai katalis dan tert-butil alkohol sebagai pelarut. Reaksi dilakukan pada reaktor gelas 500-ml yang dilengkapi dengan pengaduk. Suhu operasi ditetapkan pada 50 °C selama delapan jam. Sampel diambil setiap jam dan perubahan asam lemak bebas dianalisis. Pada akhir reaksi, lipozyme dipisahkan dengan menggunakan kertas saring dan pelarut diuapkan. Campuran propilen glikol yang tidak bereaksi, asam lemak, dan produk dicuci dengan air dan heksan. Propilen glikol yang tidak bereaksi larut dalam air, sedangkan asam lemak dan ester larut dalam heksan. Fasa air dan heksan dipisahkan secara dekantasi dengan menggunakan corong pemisah. Produk dipisahkan dari heksan secara penguapan dengan menggunakan *rotary evaporator* pada tekanan rendah.

Analisis

Perkiraan produk secara kualitatif dilakukan dengan kromatografi lapis tipis (KLT) pada pelat silika gel 60 F₂₅₄ sebagai fasa diam, heksan/dietil eter/ asam asetat (80:30:1 v/v/v) sebagai eluen atau fasa gerak dan dikembangkan dengan menggunakan uap iodium. Sebelum dianalisis lebih lanjut, kedua jenis propilen glikol ester yang disintesis secara proses kimia maupun enzimatik dimurnikan dengan cara penetralan dengan menggunakan basa lemah.

Komposisi asam lemak dari produk dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas Shimadzu GC-14B. Adanya propilen glikol ester dikonfirmasi dengan spektrum infra merah yang dicatat pada IR spektrofotometer. Seluruh sifat fisika-kimia dari masing-masing produk seperti bilangan penyabunan, bilangan hidroksi, titik leleh dan kelarutannya pada beberapa pelarut organik juga dianalisis dengan menggunakan metode standar. *Hydrophile-lipophile balance* (HLB) dari masing-masing produk dianalisis dengan menggunakan metode Gupta (6).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan baku propilen glikol ester

Komposisi asam lemak fraksi padat dan cair ALSD yang dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas menunjukkan bahwa fraksi padat didominasi oleh asam jenuh (yang paling utama asam palmitat), sedangkan fraksi cair didominasi oleh asam tak jenuh (yang utama asam oleat) seperti ditampilkan pada Tabel 1.

Beberapa bahan aditif yang digunakan pada cat, kosmetik, dan makanan mengandung asam palmitat. Disamping itu, tampaknya kurang memungkinkan untuk menggunakan asam tak jenuh sebagai bahan baku, karena asam ini akan berpolimerisasi pada kondisi suhu yang tinggi (9). Berdasarkan alasan tersebut, fraksi padat ALSD digunakan sebagai bahan baku propilen glikol ester, sedangkan fraksi cair ALSD dapat digunakan sebagai bahan baku untuk senyawa lain seperti epoksi dan turunan oksigen.

Sintesis dan Identifikasi propilen glikol ester

Konversi fraksi padat ALSD menjadi propilen glikol ester ditentukan dengan perubahan asam lemak bebas (ALB) selama reaksi. Penurunan ALB pada sintesis secara kimia lebih cepat bila dibandingkan dengan yang terjadi pada sintesis secara enzimatik (Gambar 1). Sintesis kimia dapat menurunkan ALB dari sekitar 100% menjadi 11% selama empat jam dan meningkat pada saat waktu reaksi dilanjutkan hingga delapan jam. Pada sintesis secara enzimatik, ALB turun menjadi 35% setelah empat jam reaksi dan kembali menurun hingga 20% setelah delapan jam reaksi, kemudian sedikit meningkat pada saat waktu reaksi diteruskan hingga 24 jam.

Konsentrasi lipozyme yang lebih tinggi tidak menaikkan perolehan. Hal ini disebabkan karena pada proses sintesa kimia biasanya merupakan reaksi satu arah (*irreversible*) sedangkan proses sintesis enzimatik adalah dua arah (*reversible*), dan air

yang terbentuk selama reaksi mengakibatkan hidrolisis pada ester yang terbentuk.

Analisis produk secara kualitatif dengan KLT menunjukkan bahwa kedua ester yang disintesis secara proses kimia (PGE-C) dan enzimatik (PGE-E) memberikan spot pada nilai $R_f = 0,66$ dan $0,89$, semata fraksi padat ALSD hanya memberikan spot pada nilai $R_f = 0,89$ dan tidak ada spot untuk propilen glikol. Hasil ini menunjukkan bahwa terdapat ester pada nilai $R_f = 0,66$. Hasil ini juga dikonfirmasi dengan spektrum infra merah seperti ditunjukkan pada Gambar 2a dan 2b. Pita absorpsi pada kedua ester tersebut muncul pada panjang gelombang yang sama, yaitu pada 3400 cm^{-1} (untuk ikatan -OH), 2900 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} (untuk ikatan C-H pada CH_2 atau $-\text{CH}_3$), 1738 cm^{-1} (untuk ikatan ester-C=O), 1460 cm^{-1} (untuk $-\text{CH}_2$ atau CH_3), and 1180 cm^{-1} (untuk ikatan ester C-O) (11).

Meskipun tampaknya kedua ester tersebut memberikan panjang gelombang yang hampir sama, namun demikian sesungguhnya terdapat perbedaan luas dari puncak absorbansi khususnya pada 3400 cm^{-1} (untuk ikatan -OH). Luas puncak PGE-C lebih kecil bila dibandingkan dengan PGE-E; hal ini menunjukkan bahwa gugus hidroksi pada PGE-C lebih sedikit dibandingkan dengan PGE-E. Dikonfirmasi dengan bilangan hidroksi kedua senyawa tersebut, PGE-C memiliki nilai yang lebih kecil daripada PGE-E, yaitu berturut-turut 51,29 dan 68,59 mg KOH/g. Hasil ini menunjukkan bahwa PGE-C mengandung campuran monoester dan diester, sedangkan PGE-E

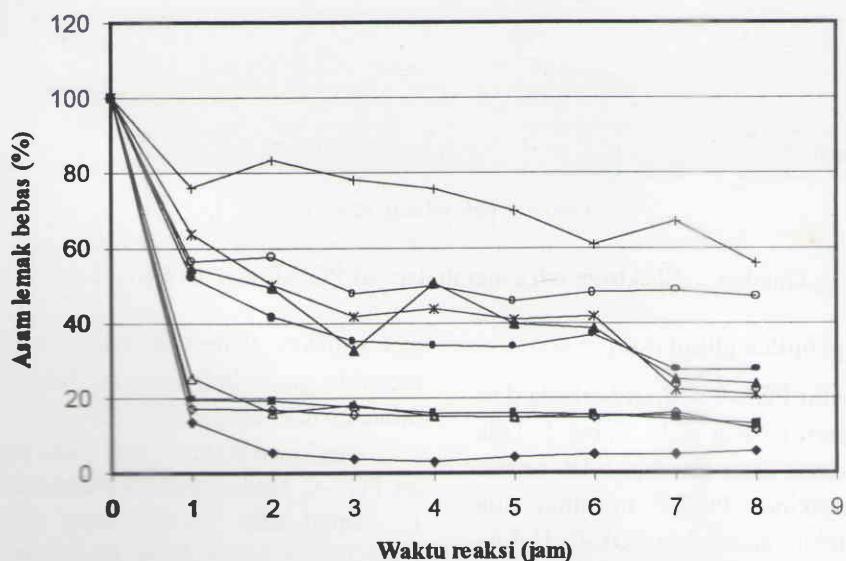
hanya mengandung monoester. Hal ini dapat terjadi karena katalis kimia bekerja pada semua posisi gugus hidroksi dalam propilen glikol, sedangkan katalis enzim, khususnya lipase spesifik 1,3 yang diguna-

kan pada percobaan ini, bekerja hanya pada gugus hidroksi yang berada diposisi paling luar dari propilen glikol. Mekanisme reaksi dari proses ini ditampilkan pada Gambar 3a dan 3b.

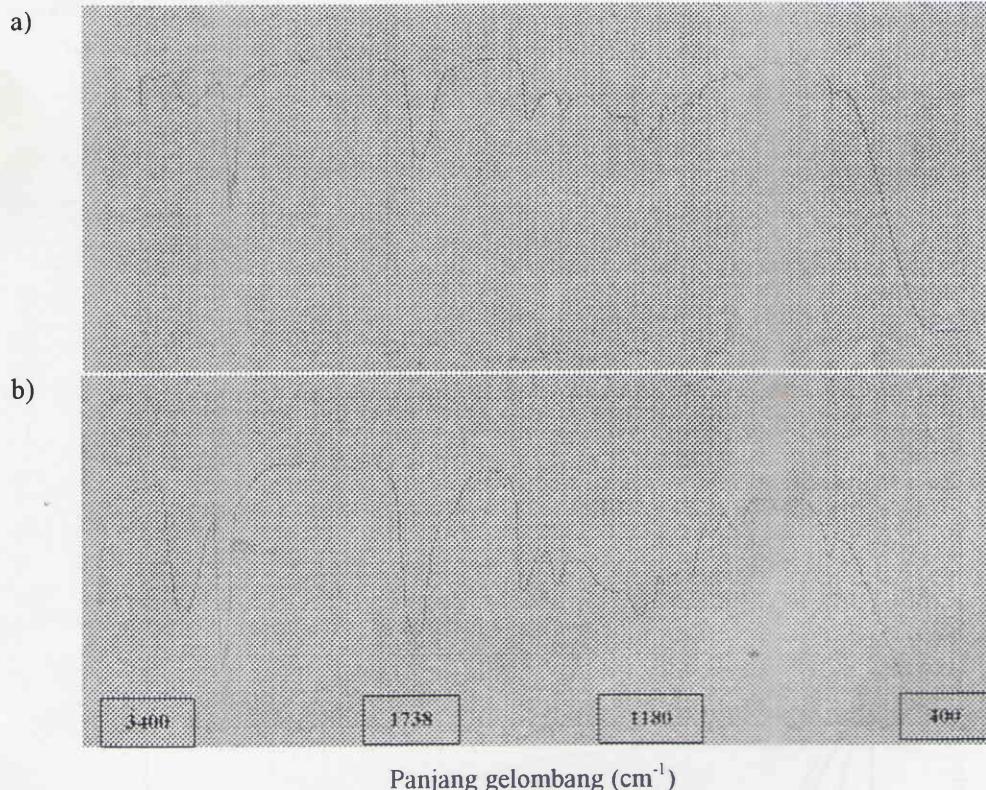
Table 1. Komposisi asam lemak dari asam lemak sawit distilat dan fraksi-fraksinya^{a)}

No.	Asam lemak	Asam lemak sawit distilat (ALSD) (%)	Fraksi padat ALSD (%)	Fraksi cair ALSD (%)
1	Miristat	0,73	-	1,49
2	Palmitat	45,88	80,67	18,93
3	Stearat	1,50	1,73	0,96
4	Oleat	40,78	17,60	59,25
5	Linolat	11,11	-	19,37

^{a)}Dianalisis dengan menggunakan Shimadzu GC-14B



Gambar 1. Perubahan asam lemak bebas selama esterifikasi propilen glikol dan fraksi padat ALSD pada perbandingan mol (◆) 3/1, H₂SO₄ = 0,4 ml, (■) 2/1, H₂SO₄ = 0,4 ml, (▲) 3/1, H₂SO₄ = 1 ml, (◇) 2/1, H₂SO₄ = 1 ml, (○) 1/1, lipozyme = 10%, (●) 1/1, lipozyme = 5%, (◊) 10/1, lipozyme = 10%, (*) 10/1, lipozyme = 15%, (+) 10/1, lipozyme = 15%



Gambar 2. Spektrum infra merah dari a) PGE-C dan b) PGE-E

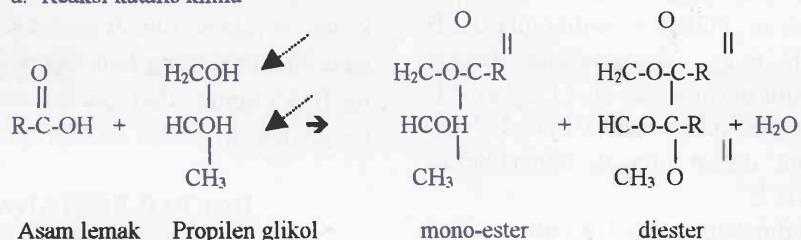
Sifat-sifat propilen glikol ester

Sifat-sifat PGE-C sedikit berbeda dari PGE-E, seperti terlihat pada Tabel 2. Titik leleh dari kedua ester tersebut tidak terlalu berbeda, meskipun PGE-E memiliki titik leleh yang lebih rendah dari PGE-C. Hal ini disebabkan karena komposisi PGE-E mengandung hanya mono esters, sedangkan PGE-C mengandung campuran mono dan diester, sebagaimana dapat dilihat dari nilai bilangan hidroksinya. Bilangan hidroksi PGE-E lebih tinggi dari PGE-C. Nilai ini

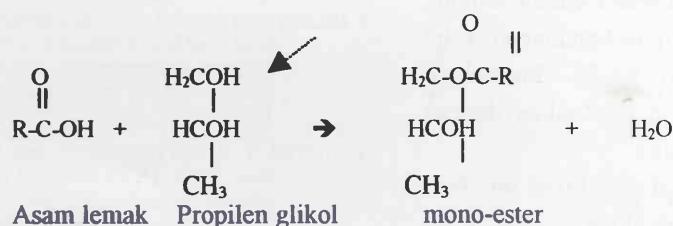
menunjukkan bahwa diperkirakan PGE-E memiliki gugus hidroksi yang lebih banyak dibandingkan dengan PGE-C.

Meskipun waktu reaksi pada pembuatan PGE-C lebih cepat dibandingkan PGE-E, namun suhu operasi yang diperlukan pada proses kimia lebih tinggi dari pada proses enzimatik. Di samping itu, kualitas dan penampakan PGE-E lebih baik dibandingkan PGE-C, khususnya pada kandungan mono ester dan warna dari produk. Kandungan mono ester pada produk mempengaruhi nilai *hydrophile lipophile balance*

a. Reaksi katalis kimia



b. Reaksi katalis enzim



Gambar 3. Mekanisme reaksi katalis kimia dan enzim dari propilen glikol ester

Table 2. Kondisi operasi dan sifat fisika-kimia propilen glikol ester

No	Uraian	Proses kimia (PGE-C)	Proses enzimatik (PGE-E)	Produk standar ¹⁾
I	Kondisi operasi			
	- Suhu reaksi (°C)	160	50	160
	- Waktu reaksi (jam)	4	8	< 4
	- Tekanan (atm)	ruang	ruang	ruang
II	Sifat fisika-kimia			
1	Titik leleh (° C)	35 - 39	35 - 38	38
2	Bilangan penyabunan (mg KOH/g)	159 - 169	164	t.a ²⁾
3	Bilangan hidroksi (mg KOH/g)	51.29	68.59	t.a ²⁾
4	Asam lemak bebas (%) ³⁾	2.2	2.5	< 1.5
5	HLB ⁴⁾	2.1	3.2	< 5
6	Bentuk	wax	wax	wax/tepung
7	Warna	coklat muda	putih	putih
8	Kelarutan			
	- Heksana	larut	larut	t.a ²⁾
	- Kloroform	larut	larut	t.a ²⁾
	- Metanol	larut	larut	t.a ²⁾
	- Olein	larut	larut	t.a ²⁾

1) ⁴ Lauridsen (6)

2) tidak dianalisis

3) setelah penetralan

4) Hydrophilic-lipophile balance

(HLB)-nya dan juga kelarutannya pada minyak atau air. PGE-E memiliki nilai HLB yang lebih tinggi dibandingkan dengan PGE-C, yaitu masing-masing 3.2 dan 2.1. Data ini menunjukkan bahwa PGE-C lebih mudah larut dalam minyak dibandingkan dengan PGE-E.

Dibandingkan dengan propilen glikol ester komersial yang digunakan sebagai standar (6), beberapa sifat fisika-kimia kedua ester tersebut berada dalam rentang produk standar, meskipun kandungan asam lemak bebas (ALB) harus diturunkan. Kandungan ALB dapat diturunkan dengan proses distilasi molekuler.

Berdasarkan hasil penelitian ini, ber-gantung kepada produk akhir yang akan dihasilkan, kedua jenis ester tersebut dapat digunakan dalam aplikasi industri. Berdasarkan sifat fisika-kimianya, PGE-C lebih baik bila digunakan pada industri cat, tekstil dan polimer, sedangkan PGE-E lebih baik bila digunakan pada industri kosmetik, makanan, peralatan rumah tangga dan penggunaan *toiletries* yang lain.

KESIMPULAN

Propilene glikol ester dapat disintesis dari fraksi padat asam lemak sawit dengan menggunakan katalis kimia dan enzim. Masing-masing produk memiliki sifat-sifat yang berbeda, terutama dalam nilai bilangan hidroksi, *hydrophile-lipophile balance* dan warna. Propilen glikol ester yang disintesis secara proses kimia (PGE-C) lebih baik bila digunakan pada industri cat, tekstil dan polimer, sedangkan ester yang disintesis secara proses enzimatik (PGE-E) lebih baik

bila digunakan pada industri kosmetik, makanan, peralatan rumah tangga dan penggunaan *toiletries* yang lain. Secara umum, sifat fisika-kimia dari kedua ester tersebut sesuai dengan produk standar.

DAFTAR PUSTAKA

1. ANON. 1998. A bird's -eye view of the global industry and its relevance to the oils & fats trade. *Oils & Fats Int.* 15(2): 35 - 41
2. BHATTACHARYA, D.N. S. KHRISNAN, R.Y. KELKAR, and S.V. CHIKALE. 1984. Preparation and emulsifying properties of polyethylene glycol (1500) diester of fatty acid. *JAOCs* 61(12): 1925 - 1928
3. CHAND, S., P. ADLERCREUTZ, and B. MATTIAS-SON. 1997. Lipase-catalyzed esterification of ethylene glycol to mono- and diesters. The effect of process parameters on reaction rate and product distribution. *Enzyme Microb. Technol.* 20(2): 102 - 106
4. EL-ZANATI, E.M and M.A KEDR. 1991. Separation of saturated and unsaturated acids from rice bran oil. *JAOCs* 68(6): 436 - 439
5. GUNER, F.S., A. SIRKECIOGLU, S. YILMAZ, A.T. ERCIYES, and A. ERDEMSENA-TALAR. 1994. Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of sulfated iron oxide catalyst. *JAOCs* 73 (3): 347 - 351
6. GUPTA, R.K., K. JAMES and F.J. SMITH. 1983. Sucrose esters and sucrose esters/glyceride blends as emulsifier. *JAOCs* 60(4): 862 - 869
7. LAURIDSEN, J.B. 1986. Food surfactants, their structure and polymorphism. Paper presented at the AOCS Short Course, Hawaii, 34 pp.
8. LIU, K and J. SHAW. 1995. Synthesis of propylene glycol monoesters of docosahexaenoic acid and eicosapentaenoic acid by lipase-catalyzed esterification in organic solvent. *JAOCs* 72(11): 1271 - 1274
9. MILLQVIST, A., P. ADLERCREUTZ, and B. MATTIAS-SON. 1994. Lipase-catalyzed alcoholysis of triglycerides for the preparation of 2-monoglycerides. *Enzyme Microb. Technol.* 16(12): 1042 - 1047
10. SEE, D.K., K. THORNTON, and G.L. HASEN-HUETTL. 1990. A new internal standard for GLC determination of monoglycerides and

propylene glycol esters. JAOCs 67(11): 797 - 799.

11. SHRINER, R.L (ed.). 1980. The systematic identification of organic compounds. A laboratory manual. John Wiley & Sons. New York. 604 p.

A comparison between propylene glycol esters derived from saturated palm fatty acid using chemical and enzymatic processes

Tjahjono Herawan and Purboyo Guritno

Abstract

Propylene glycol ester is oil soluble and biodegradable nonionic surfactant. Usually, this product is synthesized from stearic and oleic acid of soybean oil. The use of palm fatty acid, especially its solid fraction, as a raw material of propylene glycol ester has been studied in Indonesian Oil Palm Research Institute. Synthesis of propylene glycol ester was done by batch esterification with solid fraction of palm fatty acid distillate using chemical and enzymatic processes. Chemical synthesis was done using concentrated sulfuric acid as catalyst at its reflux temperature of 160 - 170 °C, while enzymatic process using Lipozyme IM as bio catalyst at 50 °C. Such product had different properties, especially in hydroxyl value, hydrophile-lipophile balance and color. Propylene glycol ester synthesized by chemical process had hydroxyl value of 51.89 mg KOH/g, hydrophile lipophile balance of 2.1 and brown color, while ester synthesized by enzymatic process had hydroxyl value of 68.59 mg KOH/g, hydrophile lipophile balance of 3.2 and white color. Propylene glycol ester synthesized by chemical process is better use in paint, textile and polymer industries, while ester synthesized by enzymatic process is better use for cosmetics, food, household and other toiletries applications.

Key words : Propylene glycol ester, palm fatty acid, esterification

Introduction

Surfactant consumption increases every year, because of increasing on the demand of several products using surfactant as a raw material, such as toiletries, cosmetics, and food additives. In 1995, total surfactants consumption in the world was about 9.3 million-tonnes and in 2005 predicted to increase up to 12.5 million-tonnes (1). Nowadays, almost 60% surfactant, especially fatty alcohol and its derivatives are

synthesized from petrochemicals and only 40% are synthesized from oleochemicals (1). Eventhough some of surfactant synthesized from petrochemicals is biodegradable and environmentally friendly, but many consumers are aware of potential adverse allergic effects caused by artificial toiletries, cosmetics and food additives which are forcing the surfactant industry to search for more natural raw material alternatives. One of possibilities is surfactant derived

from vegetable oils, which is propylene glycol ester.

Propylene glycol esters are non-ionic surfactants, oil soluble with low hydrophile-lipophile balance (HLB) value usually below 5, and have the form of solid or powder with melting point about 38 °C. This compound is usually used as emulsifier or surfactant in the paint, cosmetics and toilettes industries (2) and also food industries such as cakes, dessert, and topping (6). Propylene glycol ester can also be synthesized by ethoxylation or esterification of vegetable oil or its fatty acid with propylene glycol using chemical (1,2,5) and enzyme catalyst (3,8,10). Esterification, both using chemical or enzyme catalyst is more safe and healthy than ethoxylation because no hazardous material is used and the process is easy to be controlled. Recently, starting material for propylene glycol esters are stearic acid, hydroxy stearic, ricinoleic and oleic acid from soybean oil (2,7,10).

Refinery plant of crude palm oil produced palm fatty acid distillate as a by-product. Palm fatty acid distillate is generated at about 2 - 4 % of the volume of refined crude palm oil. Palm fatty acid contains saturated and unsaturated fatty acid at the almost similar percentage. Currently, this fatty acid is only used as a soap raw material, whereas various oleochemical products such as alkyl esters, surfactants, etc can be synthesized from this acids. This paper reports a comparison between propylene glycol ester derived from solid fraction of palm fatty acid synthesized by chemical and enzymatic processes.

Materials and Methods

Materials

Materials used in this experiment were palm fatty acid distillate (PFAD) supplied by PT Pamina (PT Perkebunan Nusantara IV), propylene glycol, concentrated sulfuric acid supplied by Merck and Lipozyme IM supplied by Novo. All organic solvents used in this experiment were analytical and HPLC grade.

Methods

Raw material preparation

Palm fatty acid distillate was fractionated to produce solid and liquid fractions using el-Zanati method (4). Fatty acid composition of solid and liquid fractions of PFAD was analyzed by gas chromatography of Shimadzu GC-14B.

Chemical synthesis of propylene glycol esters was done in Product Development Laboratory, Indonesian Oil Palm Research Institute, while enzymatic synthesis of propylene glycol esters was done in Production and Analytical Laboratory, Department of Chemical and Process Engineering, University Kebangsaan Malaysia.

Chemical synthesis of propylene glycol ester (PGE-C)

Solid fraction of PFAD was mixed with propylene glycol at various molar ratios using concentrated sulfuric acid as catalyst. Reaction was done in a 500-ml glass batch reactor with condenser. Operation temperature was fixed at 160 °C for eight hours. A sample was taken out hourly and free fatty acid change was analyzed.

Propylene glycol ester produced in this reaction was separated from excess propylene glycol and sulfuric acid by washing with water and hexane. Propylene glycol and sulfuric acid were soluble in water and product was hexane soluble. Excess of fatty acid was neutralized by addition of low concentrate alkaline, and washed by water to dissolve soap produced during neutralization. Product was separated from hexane by evaporation using rotary evaporator at reduced pressure.

Enzymatic synthesis of propylene glycol ester (PGE-E)

Solid fraction of PFAD was mixed with propylene glycol at various molar ratios using lipozyme IM as catalyst and tert-butyl alcohol as solvent. Reaction was done in a 500-ml glass batch reactor with mixer. Operation temperature was fixed at 50 °C for eight hours. A sample was taken out hourly and free fatty acid change was analyzed. At the end of each batch reaction, the lipozyme was filtered out using filter paper and the solvent was evaporated. The mixture of unreacted propylene glycol, fatty acid and product was washed with water and hexane. Un-reacted propylene glycol was water soluble, while fatty acid and ester was hexane soluble. Water and hexane phases were separated by decantation using separating funnels. Product was separated from hexane by evaporation using rotary evaporator at reduced pressure.

Analysis

The qualitative estimation of the product was done by thin layer chromatography (TLC) in silica gel 60 F₂₅₄ plate as fixed phase, hexane/diethyl ether/acetic acid (80:30:1 v/v/v) as eluent or mobile phase and developed by iodine vapor. Be-

fore further analyzed, both of propylene glycol esters synthesized by chemical or enzymatic processes were purified by neutralization using low concentrate alkaline.

Fatty acid composition of product analyzed using Shimadzu GC-14B gas chromatography. The presence of propylene glycol ester was confirmed by infra red spectra recorded on IR spectrophotometer. All physical-chemical characteristics of product such as saponification value, hydroxyl value, melting point and solubility in some organic solvent were also analyzed using standard methods. Hydrophile-lipophile balance (HLB) of such products was analyzed using Gupta's method (6).

Results and Discussions

Raw material of propylene glycol ester

Fatty acid composition of solid fraction and liquid fraction of PFAD analyzed by gas chromatography showed that solid fraction was dominated by saturated acids (mainly palmitic acids), while liquid fraction was dominated by unsaturated acid (mainly oleic acids) as presented in Table 1.

Some of additive materials used in paint, cosmetics and foods are contained palmitic acid. Besides, it is rather impossible to use unsaturated acids as starting material, because these fatty acids undergo polymerization reaction under the high-temperature conditions (9). Based on this reason, solid fraction of PFAD was utilized as a raw material of propylene glycol ester, while liquid fraction of PFAD can be used as raw material for another compound such as epoxy and oxygen derivatives.

and decrease until 20% after eight hours reaction and then slightly increases when reaction time continued until 24 hours.

Higher concentration of lipozyme did not increase the yield. This could be caused by the fact that chemical synthesis usually is irreversible reaction while enzymatic synthesis is reversible, and water formed during the reaction resulted hydrolysis of esters produce.

Qualitative analysis of product by TLC showed that both esters synthesized by chemical (PGE-C) and enzymatic process (PGE-E) gave spots at R_f value of 0.66 and 0.89 respectively, while solid fraction gave spot at R_f value of 0.89 and no spot for propylene glycol. These results indicated that there were an esters at R_f value of 0.66. This result was also confirmed by infra red spectrum as shown in Figure 2a and 2b. Absorption bands of both ester was reveal at the same wave length. There are at 3400 cm^{-1} (for the -OH bond), 2900 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} (for the C-H bond in CH_2 or $-\text{CH}_3$), 1738 cm^{-1} (for the $-\text{C=O}$ ester bond), 1460 cm^{-1} (for $-\text{CH}_2$ or CH_3), and 1180 cm^{-1} (for the C-O ester bond) (11).

Even though both of ester gave look similar wave length, however there was different peak area especially at 3400 cm^{-1} (for the -OH bond). Peak area of PGE-C was weaker than that of PGE-E, indicating that hydroxide group in the PGE-C was less than that of PGE-E. Confirmed by hydroxyl value of this compound, PGE-C has less value than that of PGE-E, that is 51.29 and 68.59 mg KOH/g respectively. This result indicated that PGE-C contained a mixture of monoester and diester, while PGE-E contained monoester only. This

could be because chemical catalytic acted on the all positions of hydroxide group of propylene glycol, while enzyme catalytic, especially 1,3-specific lipase used in this experiment, acted only on the outer position of hydroxide group of propylene glycol. The reaction mechanism of this process presented in Figures 3a and 3b.

Properties of propylene glycol ester

Properties of PGE-C were slightly different from PGE-E, as shown in Table 2. Melting point of both esters was not quite different, although PGE-E has melting point lower than that of PGE-C. This could be because composition of PGE-E contained mono esters only, while PGE-C contained a mixture of mono- and diester, as could be seen in the hydroxyl value. The hydroxyl value of PGE-E was higher than that of PGE-C. This value indicate that PGE-E expected has more hydroxide group in its compound than that of PGE-C.

Even though the reaction time on the preparation of PGE-C was faster than that of PGE-E, reaction temperature needed on the chemical process was higher than that of the enzymatic process. Besides, quality and performance of PGE-E were better than PGE-C, especially on the mono ester content and color of the product. Mono ester content of the product influenced its hydrophile lipophile balance (HLB) value and also solubility of the product in oil or water. PGE-E has a higher HLB value than PGE-C, that was 3.2 and 2.1 respectively. These data indicated that PGE-C was more soluble in oil than PGE-E.

Compared with commercials propylene glycol ester standard (6), some of

physical - chemical properties of both esters are in the range of standard product, even though the free fatty acids (FFA)

contain must be reduced. The FFA content can be reduced by a molecular distillation process.

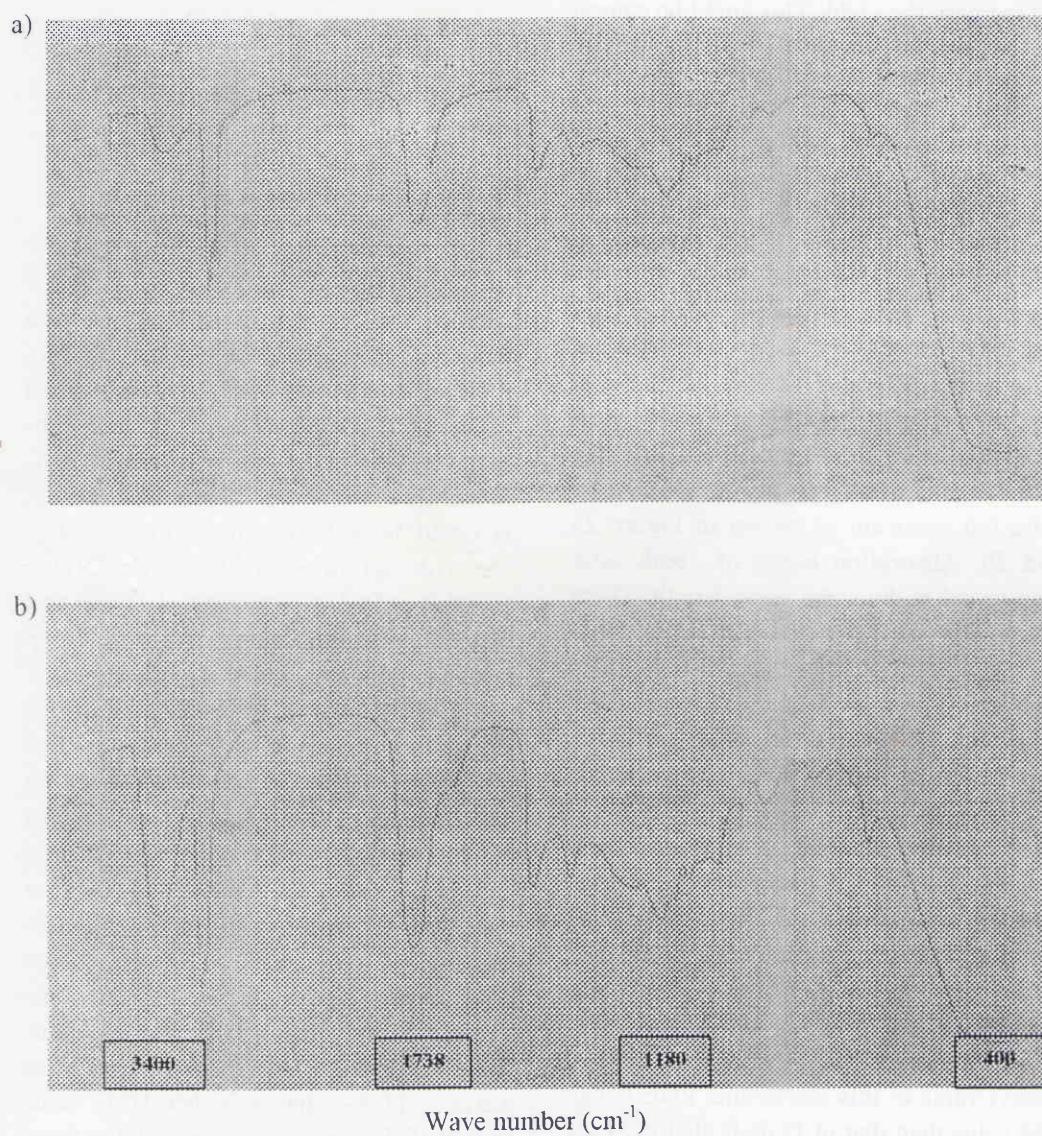


Figure 2. Infrared spectrum of a) PGE-C and b) PGE-E

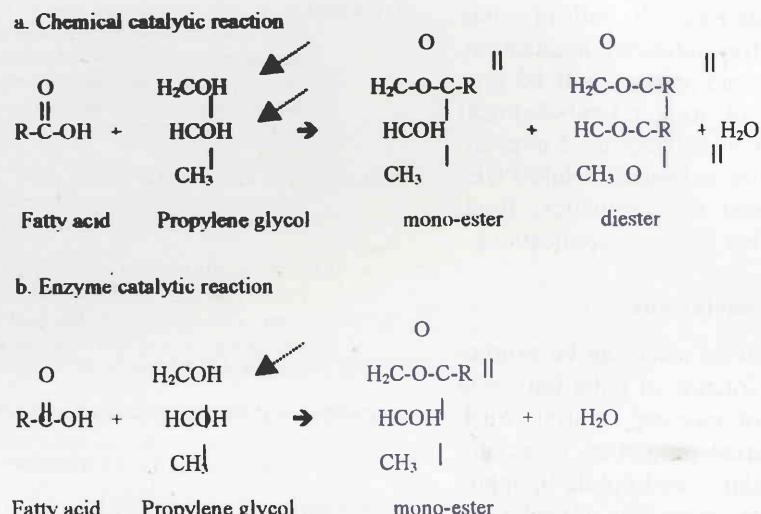


Figure 3. Chemical and enzyme catalytic reaction mechanisms of propylene glycol ester

Table 2. Operation conditions and physical - chemical properties of propylene glycol esters

No	Description	Chemical Process (PGE-C)	Enzymatic Process (PGE-E)	Standard Product ¹⁾
I	Operation conditions			
	- Reaction temperature (°C)	160	50	160
	- Reaction time (hour)	4	8	< 4
	- Pressure (atm)	atmospheric	atmospheric	atmospheric
II	Physical - chemical properties			
1	Melting point (°C)			
2	Saponification values (mg KOH/g)	35 - 39	35 - 38	38
3	Hydroxyl value (mg KOH/g)	159 - 169	164	n.a ²⁾
4	Free fatty acid (%) ³⁾	51.29	68.59	n.a ²⁾
5	HLB ⁴⁾	2.2	2.5	< 1.5
6	Form	2.1	3.2	< 5
7	Color	wax	wax	wax/powder
8	Solubility	light brown	white	white
	- Hexane	soluble	soluble	n.a ²⁾
	- Chloroform	soluble	soluble	n.a ²⁾
	- Methanol	soluble	soluble	n.a ²⁾
	- Olein	soluble	soluble	n.a ²⁾

1) Lauridsen (6)

2) Not analyzed

3) After neutralization

4) Hydrophile-lipophile balance

Based on this research, both of esters can be applied for industrial application, depended on the end-product will be produced. Because of its physical-chemical properties, PGE-C was better used in paint, textile and polymer industries, while PGE-E was better used for cosmetics, food, household and other toiletries applications.

Conclusions

Propylene glycol ester can be synthesized from solid fraction of palm fatty acid using chemical or enzyme catalyst. Such product has different properties, especially in hydroxyl value, hydrophile-lipophile balance and color. Propylene glycol ester synthesized by chemical process (PGE-C) was better used in paint, textile and polymer industries, while ester synthesized by enzymatic process (PGE-E) was better used for cosmetics, food, household and other toiletries applications. In general, the physical-chemical properties of both esters were in agreement with the standard product.

References

1. ANON. 1998. A bird's -eye view of the global industry and its relevance to the oils & fats trade. Oils & Fats Int. 15(2): 35 - 41
2. BHATTACHARYA, D.N., S. KHRISNAN, R.Y. KELKAR, and S.V. CHIKALE. 1984. Preparation and emulsifying properties of polyethylene glycol (1500) diester of fatty acid. JAOCS 61(12): 1925 - 1928
3. CHAND, S., P. ADLERCREUTZ, and B. MATTIAS-SON. 1997. Lipase-catalyzed esterification of ethylene glycol to mono- and diesters. The effect of process parameters on reaction rate and product distribution. Enzyme Microb. Technol. 20(2): 102 - 106
4. EL-ZANATI, E.M and M.A KEDR. 1991. Separation of saturated and unsaturated acids from rice bran oil. JAOCS 68(6): 436 - 439
5. GUNER, F.S., A. SIRKECIOGLU, S. YILMAZ, A.T. ERCIYES, and A. ERDEMSENA-TALAR. 1994. Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of sulfated iron oxide catalyst. JAOCS 73 (3): 347 - 351
6. GUPTA, R.K., K. JAMES and F.J. SMITH. 1983. Sucrose esters and sucrose esters/glyceride blends as emulsifier. JAOCS 60(4): 862 - 869
7. LAURIDSEN, J.B. 1986. Food surfactants, their structure and polymorphism. Paper presented at the AOCS Short Course, Hawaii. 34 pp.
8. LIU, K and J. SHAW. 1995. Synthesis of propylene glycol monoesters of docosahexaenoic acid and eicosapentaenoic acid by lipase-catalyzed esterification in organic solvent. JAOCS 72(11): 1271 - 1274
9. MILLQVIST, A., P. ADLERCREUTZ, and B. MATTIASSON. 1994. Lipase-catalyzed alcoholysis of triglycerides for the preparation of 2-monoglycerides. Enzyme Microb. Technol. 16(12): 1042 - 1047
10. SEE, D.K., K. THORNTON, and G.L. HASENHUETTL. 1990. A new internal standard for GLC determination of monoglycerides and propylene glycol esters. JAOCS 67(11): 797 - 799.
11. SHRINER, R.L (ed.). 1980. The systematic identification of organic compounds. A laboratory manual. John Wiley & Sons. New York. 604 p.

ooOoo