

PENGGUNAAN ASAM LEMAK SAWIT SEBAGAI BAHAN BAKU SUPERPALMAMIDA

Tjahjono Herawan, Eka Nuryanto, dan Purboyo Guritno

ABSTRAK

Superamida telah disintesis dari minyak nabati maupun hewani. Namun sampai saat ini tidak ada satupun yang melaporkan penggunaan minyak sawit atau turinannya sebagai bahan baku superamida. Minyak sawit atau asam lemak sawit mempunyai potensi sebagai bahan baku superamida, karena mengandung rantai karbon C₁₂ - C₁₈. Secara ekonomis sangat menguntungkan apabila asam lemak sawit distilat, yang merupakan produk samping pada industri pemurnian minyak sawit, dapat digunakan sebagai bahan baku superamida. Pusat Penelitian Kelapa Sawit telah mensintesis superamida dari asam lemak sawit distilat sebagai bahan bakunya dan produk yang dihasilkan dinamakan superpalmamida. Pembuatan superpalmamida dilakukan dengan cara mereaksikan asam lemak sawit dengan dietanol-amino dengan perbandingan molar yang sama dalam reaktor gelas menggunakan berbagai variasi konsentrasi katalis kimia basa (0 %, 5 % dan 10 % b/b) pada suhu 150 °C. Perolehan optimum (95 %) terjadi pada penambahan katalis 10 % b/b dan waktu reaksi 5 jam. Analisis sifat fisika dan kimia menunjukkan bahwa superpalmamida kasar memiliki bilangan asam 2,81 mgKOH/g, bilangan penyabunan 59,72 mgKOH/g, titik leleh 40 °C, larut dalam air, larut dalam beberapa pelarut organik seperti metanol dan etanol, sedikit larut dalam heksan, dan tidak larut dalam aseton maupun propanol.

Kata kunci : superpalmamida, superamida, minyak sawit, asam lemak sawit distilat

PENDAHULUAN

Minyak nabati dan hewani telah digunakan sebagai bahan baku di industri oleokimia selama beberapa tahun. Meskipun beberapa senyawa kimia dapat disintesis dengan menggunakan bahan baku ini, sampai saat ini minyak bumi masih merupakan bahan baku utama untuk industri kimia. Namun demikian, pada masa yang akan datang keadaan ini akan berubah. Bahan baku yang dapat diperbaharui, termasuk minyak nabati akan menjadi penting sebagai pilihan bahan baku, tidak hanya karena alasan ekonomis, namun juga karena banyaknya pilihan sifat-sifat produk turunan yang dihasilkan dan pengaruhnya terhadap ekologi (1).

Beberapa produk kimia, termasuk surfaktan berbahan baku alami, telah disintesis dari minyak nabati maupun minyak hewani. Konversi trigliserida menjadi surfaktan merupakan salah satu bagian yang penting dalam industri oleokimia. Selama bertahun-tahun telah disintesis berbagai jenis surfaktan seperti monogliserida, gula ester, sorbitan ester dan fatty amida.

Salah satu jenis senyawa fatty amida adalah superamida. Superamida biasanya digunakan sebagai bahan aditif shampo, bubble baths, pemantap latek, zat penghambat karat, bahan aditif pada bahan pencuci peralatan rumah tangga dan deterjen cair (10). Superamida diperoleh dari reaksi antara asam lemak, terutama

asam lemak yang memiliki rantai karbon C₁₂ - C₁₈, dengan dietanolamina pada perbandingan molar yang sama, menggunakan atau tanpa menggunakan katalis pada suhu 140 °C hingga 230 °C selama 6-12 jam (4). Beberapa tulisan telah melaporkan mengenai sintesis produk ini (3,4,5,6,7,8), namun tidak ada satupun yang melaporkan penggunaan minyak sawit atau turunannya sebagai bahan bakunya. Minyak sawit atau asam lemak sawit mempunyai potensi sebagai bahan baku superamida, karena mengandung rantai karbon C₁₂ - C₁₈. Secara ekonomis lebih menguntungkan apabila dapat digunakan asam lemak sawit, produk samping pada industri pemurnian minyak sawit, sebagai bahan baku superamida. Tulisan ini melaporkan hasil pendahuluan dalam sintesis superpalmamida – superamida yang dibuat dari asam lemak sawit – dan beberapa sifat kimia dan fisika dari produk tersebut.

BAHAN DAN METODE

Penelitian dilakukan di laboratorium Pengolahan Hasil dan Pengelolaan Limbah, Pusat Penelitian Kelapa Sawit (PPKS). Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah asam lemak sawit distillat (ALSD), dietanolamina dan katalis kimia basa yang dipasok dari Merck. Seluruh pelarut organik yang digunakan pada penelitian ini mempunyai mutu untuk analisis.

Pembuatan superpalmamida dilakukan dengan menggunakan metode Glanker yang telah dimodifikasi (4). Sejumlah 100 gram ALSD (sekitar 0,35 mol) dicampur dengan 32 gram (0,30 mol) dietanolamina pada reaktor gelas 500 ml yang dilengkapi dengan kondensor. Suhu dinaikan hingga 150 °C dan katalis basa ditambahkan secara perlahan. Kondisi reaksi dijaga pa-

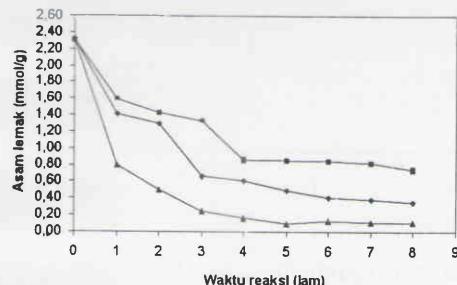
da suhu 150 °C dan tekanan 1 atmosfir. Dilakukan variasi jumlah katalis yang digunakan yaitu 0 %, 5 % dan 10 % (b/b). Contoh hasil reaksi diambil setiap satu jam dan perubahan asam lemak bebasnya (ALB) dianalisis. Pada akhir reaksi, produk dilarutkan dalam heksan teknis dan dipisahkan dari katalis dan sabun. Produk dipisahkan dari heksan dengan cara penguapan menggunakan rotary evaporator pada tekanan rendah. Kemudian produk dianalisis menggunakan kromatografi lapis tipis pada pelat silika gel 60 F254 sebagai fasa diam, benzena/dietil eter/etil asetat/asam asetat (80:10:10:1 v/v/v/v) sebagai eluen dan dikembangkan dengan uap yodium (2) dan dikonfirmasi dengan analisis spektrum infra merah menggunakan Shimadzu FTIR. Beberapa sifat fisika-kimia dari produk ini juga dianalisis, seperti kelarutannya pada air dan pelarut organik, titik leleh, bilangan asam, dan bilangan penyabunan (AOAC).

HASIL DAN PEMBAHASAN

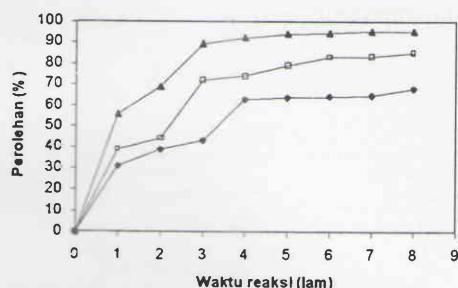
Superpalmamida dapat terbentuk tanpa atau dengan menggunakan katalis (Gambar 1). Tanpa menggunakan katalis, setelah 8 jam reaksi konversi superpalmamida sekitar 65 % (kandungan asam lemak bebas turun dari 2,31 mmol/ml menjadi 0,8 mmol/ml), sedangkan penambahan katalis sebanyak 5 % dan 10 % (w/w) menaikkan perolehan hingga berturut-turut 85 % dan 95 % (kandungan asam lemak berturut-turut turun menjadi 0,40 dan 0,1 mmol/ml).

Perolehan superpalmamida meningkat menjadi 65 % setelah satu jam reaksi, kemudian kembali meningkat menjadi 95 % setelah lima jam reaksi dan stabil pada nilai ini saat waktu reaksi diperpanjang selama delapan jam (Gambar 2). Data ini

menunjukkan bahwa waktu reaksi yang diperlukan untuk sintesis superpalmamida pada suhu 150 °C akan mencapai nilai optimum pada lima jam reaksi. Meskipun superpalmamida dapat disintesis tanpa penambahan katalis, secara ekonomis, penambahan katalis hingga 10 % (b/b) lebih menguntungkan dibandingkan waktu reaksi yang lebih lama karena katalis yang digunakan dalam proses ini lebih murah daripada energi yang digunakan.

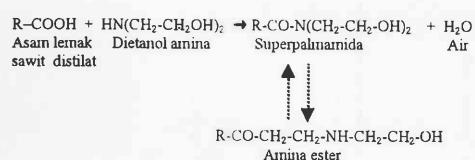


Gambar 1. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap penurunan kandungan asam lemak: (■) 0 %, (◆) 5 %, (▲) 10 % (b/b) katalis



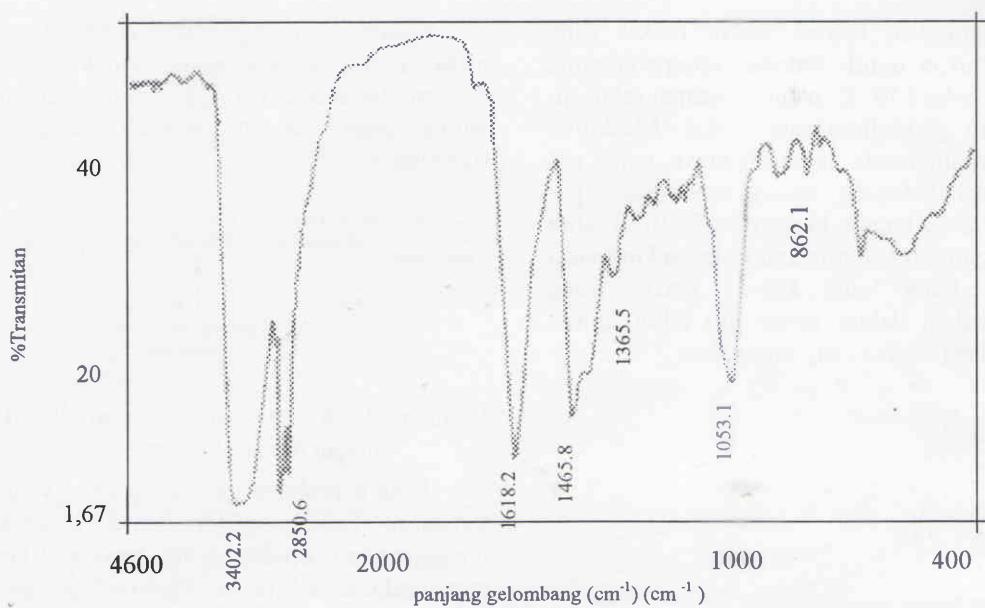
Gambar 2. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap perolehan superpalmamida: (◆) 0 %, (□) 5 %, (▲) 10 % (b/b) katalis

Disamping menghasilkan superpalmamida, reaksi antara asam lemak sawit dengan dietanolamina juga menghasilkan amina ester sebagai produk samping (Gambar 3).



Gambar 3. Reaksi antara asam lemak dengan dietanol amina

Pada percobaan ini, amina ester yang terbentuk hanya sedikit. Hasil analisis menggunakan kromatografi lapisan tipis menunjukkan bahwa superpalmamida memiliki *spot* pada nilai R_f 0,18 (sangat kuat) dan R_f 0,76 (tidak tampak jelas), sedangkan spot asam lemak distilat (bahan baku) timbul pada nilai R_f 0,1 (monoglycerida), 0,57 (1,3 diglycerida), 0,69 (1,2 diglycerida) dan 0,8 (asam lemak) dan tidak ada spot untuk dietanolamina. Dengan menggunakan eluen yang sama, Bistline *et al.* Melaporkan bahwa nilai R_f 0,18 mengidentifikasi adanya superpalmamida (2). Hasil ini dikonfirmasi dengan analisis menggunakan spektrum infra merah (Gambar 4). Tidak ada puncak ester (amina ester) yang biasanya timbul pada panjang gelombang 1740 cm^{-1} dan juga tidak ada puncak asam lemak yang biasanya muncul pada panjang gelombang 1700 cm^{-1} . Spektrum infra merah dari superpalmamida kasar hanya menunjukkan karakteristik dari pita hidroksi pada 3402 cm^{-1} (ikatan O-H), ikatan alkil pada 2850 cm^{-1} , pita amida pada 1618 cm^{-1} (ikatan C-O) dan 1465 cm^{-1} (ikatan C-N), dan pita alkohol pada 1053 cm^{-1} (ikatan C-O).



Gambar 4. Spektrum infra merah dari superpalmamida kasar

Analisis sifat fisika dan kimia dari superpalmamida kasar menunjukkan bahwa produk ini mempunyai bilangan asam 2,81 mgKOH/g, bilangan penyabunan 59,72 mgKOH/g, titik leleh 40 °C, dan larut dalam beberapa pelarut organik (Tabel 1).

Dibandingkan dengan superamida komersial yang biasanya disintesis dari mi-

nyak kelapa dan tallow, superpalmamida kasar yang dibuat dari asam lemak sawit memiliki karakteristik dalam rentang produk komersial, kecuali bilangan asamnya. Bilangan asam dari superpalmamida kasar dapat diturunkan dengan penetralan menggunakan basa.

Tabel 1. Sifat fisika dan kimia amida

	Uraian	Superpalmamida kasar	Superamida komersial *)
1. Penampakan		pasta	cair – pasta
2. Bilangan Asam (mg KOH/g contoh)		2,81	0,1 – 1
3. Titik leleh (°C)		40	tidak ada data
4. Bahan aktif (kandungan amida %)		65 – 95	80 – 90
5. pH (1 % larutan)		8	8 – 10
6. Kelarutan			
- Air		dispersi	dispersi
- Metanol		larut	tidak ada data
- Etanol		larut	tidak ada data
- Heksana		sedikit larut	tidak ada data
- Propanol		tidak larut	tidak ada data
- Aseton		tidak larut	tidak ada data

*) Sumber : Porter, M.R (9)

KESIMPULAN

Superpalmamida dapat disintesis dari asam lemak sawit sebagai bahan bakunya. Perolehan optimum (95 %) terjadi pada penambahan katalis 10 % b/b dan waktu reaksi 5 jam. Analisis fisika dan kimia menunjukkan bahwa superpalmamida kasar yang dihasilkan oleh Pusat Penelitian Kelapa Sawit mempunyai bilangan asam 2,81 mg KOH/g, bilangan penyabunan 59,72 mg KOH/g, titik leleh 40 °C, larut dalam air, larut dalam beberapa pelarut organik seperti metanol dan etanol, sedikit larut dalam heksana, dan tidak larut dalam aceton dan propanol.

DAFTAR PUSTAKA

1. BAUMANN, H., M. BUHLER, H. FOCHEN, F. HIRSINGER, H. ZOEBELEN, and J. FALBE. 1982. Natural Fats and Oils - Renewable raw materials for the chemical industry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27(1): 41 - 62
2. BISTLINE, R.G., A. BILYK and S.H. FEIRHELLER. 1991. Lipase catalyzed formation of fatty amides. JAOCS 68(2): 95 - 98
3. FEIRHELLER, S.H., R.G. BISTLINE, A. BILYK, R.L. DUDLEY, M.F. KOZEMPEL and M.J. HAAS. 1994. A novel technique for preparation of secondary fatty amides. III. Alakanolamides, diamides and aralkylamides. JAOCS 71(8): 863-866
4. GLANKLER, C.W. 1979. Nitrogen derivatives (secondary and tertiary amines, quaternary salts, diamines, imidazolines). JAOCS 56(11): 802A-805A
5. GOTOR, V., R. BRIEVERA, and F. REBOLLEDO. 1988. A simple procedure for the preparation of chiral amides. Tetrahedron letters 29(52): 6973 - 6974
6. MHASKAR, S.Y. and G. LAKSHMINARAYANA. 1992. Synthesis of diethanolamides of N-lauroyl dipeptides and correlation of their structures with surfactant and antimicrobial properties. JAOCS 69(7): 643 - 646
7. MORITA, H., A. KASAHARA, and T. NAGASHIMA. 1994. Preparation of fatty acid diethanolamine amides containing reduced amount of diethanolamine. Chemical abstract 121(11): 975
8. PLAZZA,G.J., R.G BISTLINE, A. BILYK, S.H FEIRHELLER and M.J. HAAS. 1993. A Novel Technique for the preparation of secondary fatty amides II: The preparation of ricinolamide from castor oil. JAOCS 70(7): 727 - 730
9. PORTER, M.R. 1991. Nonionic. Hand book of surfactants. Chapman and Hall, New York. 668 pp.
10. RECK, R.A. 1979. Nitrogen derivatives (amides, diamides, nitriles, primary amines and oxides). JAOCS 56(11): 796A- 801A

Utilization of palm fatty acid as raw material of superpalmamide

Tjahjono Herawan, Eka Nuryanto, and Purboyo Guritno

Abstract

A superamide has been synthesized from vegetable and animal oil. Nevertheless, until now none of publication reported about utilization of palm oil or its derivatives as raw material of superamide. Palm oil or palm fatty acid has a good potency as raw material of superamide, because it has C₁₂ - C₁₈ carbon chain. Economically, it has an advantageous to use palm fatty acid, a by-product of palm oil refinery, as a raw material of superamide. Indonesian Oil Palm Research Institute synthesized superamide from palm fatty acid distillate as raw material called Superpalmamide. Superpalmamide was prepared by reaction the same molar ratio of palm fatty acid with diethanolamine in a glass batch reactor using various concentrations of alkaline chemical catalyst (0 %, 5 %, and 10 %) at 150 °C. The optimum yield (95 %) was produced at 10 % catalyst and 5 hour reaction. The physical and chemical analysis showed that crude superpalmamide has an acid value of 2.81 mg KOH/g, saponification value of 59.72 mg KOH/g, melting point of 40 °C, disperse in water, soluble in some of organic solvent such as methanol and ethanol, slightly soluble in hexane, and insoluble in acetone and propanol.

Key word : superamide, superpalmamide, palm oil, palm fatty acid distillate

Introduction

Vegetable and animal oils have already been used for many years as raw material in the oleochemical industry. Even though many chemical compound could be synthesized using these material, but at present mineral oil is still the main source of raw materials for the chemical industry. However, in the future this situation will be change. Renewable raw materials, including vegetable oil are likely to become important in the future as the choice of raw materials, not only for economic reason, but also because this choice largely determines the properties of the derivatives produced and their ecological effect (1).

Some of chemical products, including natural based surfactant, were synthesized from vegetable or animal oil. The conversion of triglyceride to surfactant is an important feature of the oleochemical indus-

try. Various surfactants have been synthesized for many years such as mono-glyceride, sugar ester, sorbitan ester and fatty amide.

One of the type of fatty amide compound is superamide. Superamide is usually used as shampoos additives, bubble baths, latex stabilizer, rust inhibitor, house hold and liquid detergent (10). Superamide is obtained by reaction of fatty acid (C₁₂ - C₁₈) with diethanolamine at the same molar ratio, using or without catalyst at temperature condition of 140 °C up to 230 °C for about 6 - 12 hours (4). Some papers reported about synthesized of this product (3,4,5,6,7,8), but none of those reports used palm oil or its derivatives as a raw material. Palm oil or palm fatty acid has a good potency as raw material of superamide, because it has C₁₂ - C₁₈ carbon chain oil. Economically, it has an advantageous to use palm fatty acid, a by-product of palm

oil refinery, as a raw material of superamide. This paper report preliminary results on the synthesis of superpalmamide - a superamide derived from palm fatty acid - and some properties of this product.

Materials and Methods

The experiment was done in Laboratory of Product Processing and Effluent Management, Indonesian Oil Palm Research Institute (IOPRI). Materials used in this experiment were palm fatty acid distillate (PFAD), diethanolamine and alkaline-chemical catalyst supplied by Merck. All of organic solvents used in this experiment were analytical grade.

Superpalmamide prepared by modified Glanker method (4). A 100 gram of PFAD (around 0.35 mol) was mixed with 32 gram (0.30 mol) diethanolamine in the 500 ml glass batch reactor with condenser. Temperature was raised up to 150 °C and alkaline catalyst was added slowly. Reaction condition was fixed 150 °C and 1 atmosphere. The variations of concentration catalyst used were 0 %, 5 % and 10 % (w/w). A sample was taken out hourly and free fatty acid (FFA) change was analyzed. At the end of the batch reaction, product was dissolved in technical hexane and separated from catalyst and soap. Product was separated from hexane by evaporation using rotary evaporator under reduced pressure. Product was then analyzed by thin layer chromatography in silica gel 60 F₂₅₄ plate as fixed phase, benzene/diethyl ether/ethyl acetate/acetic acid (80:10:10:1 v/v/v/v) as eluent and developed by iodine vapor (2) and confirmed by infra red spectrum analysis using Shimadzu FTIR. Some physical-chemical properties of product was also analyzed, such as its solubility in water or organic solvent, melting point,

acid value and saponification value (AOAC).

Results and Discussion

Superpalmamide was formed both without or with catalyst (Figure 1). Without added catalyst, after 8 hours reaction the conversion of superpalmamide was about 65 % (fatty acid content reduce from 2.31 mmol/ml to 0.8 mmol/ml), while addition of 5 % and 10 % (w/w) catalyst increased the yield up to 85 % and 95 % respectively (fatty acid content reduce to 0.40 and 0.1 mmol/ml, respectively). The yield of palm fatty acid to crude superpalmamide increased up to 65 % after 1 hour reaction, slightly increase to 95 % after 5 hour reaction and was stable in this value while the reaction time continued until 8 hours (Figure 2). This data indicated that time reaction needed for synthesis of superpalmamide at temperature of 150 °C will be optimum at 5 hours reaction. Although superpalmamide could be synthesized without added catalyst, for the economic point of view, addition catalyst up to 10 % (w/w) is more beneficial compared to the longer reaction time because catalyst used in this process was cheaper than energy used.

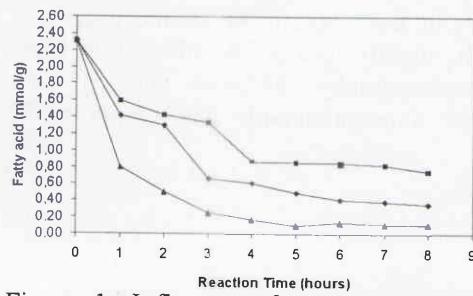


Figure 1. Influence of concentration of catalyst on the reducing of fatty acid content: (■) 0 %, (◆) 5 %, (▲) 10 % (w/w) catalyst

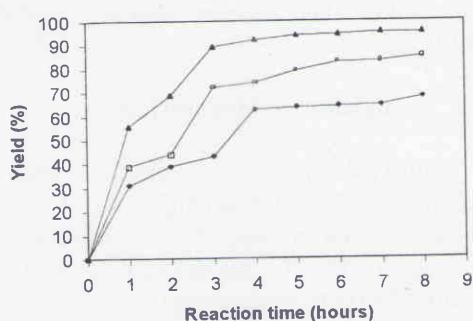


Figure 2. Influence of concentration of catalyst on the yield of crude superpalmamide: (◆) 0 %, (□) 5 %, (▲) 10 % (w/w) catalyst

Beside producing superpalmamide, reaction of palm fatty acids with diethanolamine also produced amine ester as by-product (Figure 3).

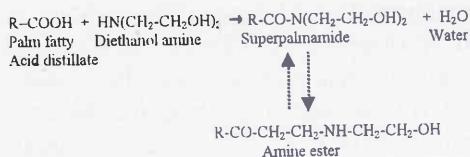


Figure 3. Reaction of fatty acids with diethanol amine

In this experiment, amine ester was only slightly formed. Result of thin layer chromatography analysis showed that crude superpalmamide has a spot at R_f

value of 0.18 (strong) and R_f value of 0.76 (not clear), while spot of fatty acid (as raw material) revealed at R_f value of 0.1 (monoglyceride), 0.57 (1,3 diglyceride), 0.69 (1,2 diglyceride) and 0.8 (fatty acids) and no spot at diethanolamine. Using the same eluent, Blistine *et al.* reported that R_f value of 0.18 indicating the present of superpalmamide (2). This result was confirmed with infra red spectrum analysis (Figure 4). There were no peak of ester (amine ester) which usually reveal at wave length of 1740 cm^{-1} and also no peak of fatty acid which reveal at wave length of 1700 cm^{-1} . The infra red spectra of crude superpalmamide showed only characteristic hydroxyl band at 3402 cm^{-1} (O-H stretch), alkyl stretching at 2850 cm^{-1} , amide band at 1618 cm^{-1} (C-O stretch) and 1465 cm^{-1} (C-N stretch), and alcohols band at 1053 cm^{-1} (C-O stretch).

The physical and chemical properties analysis of crude superpalmamide showed that this product had an acid value of 2.81 mgKOH/g, saponification value of 59.72 mgKOH/g, melting point of 80°C , and soluble in some organic solvent (Table 1).

Compared to the commercial superamide which usually synthesized from coconut and tallow, crude superpalmamide derived from palm fatty acid has a characteristic in the range of commercial product, except its acid value. Acid value of crude superpalmamide can be reduced by neutralization using alkalyne..

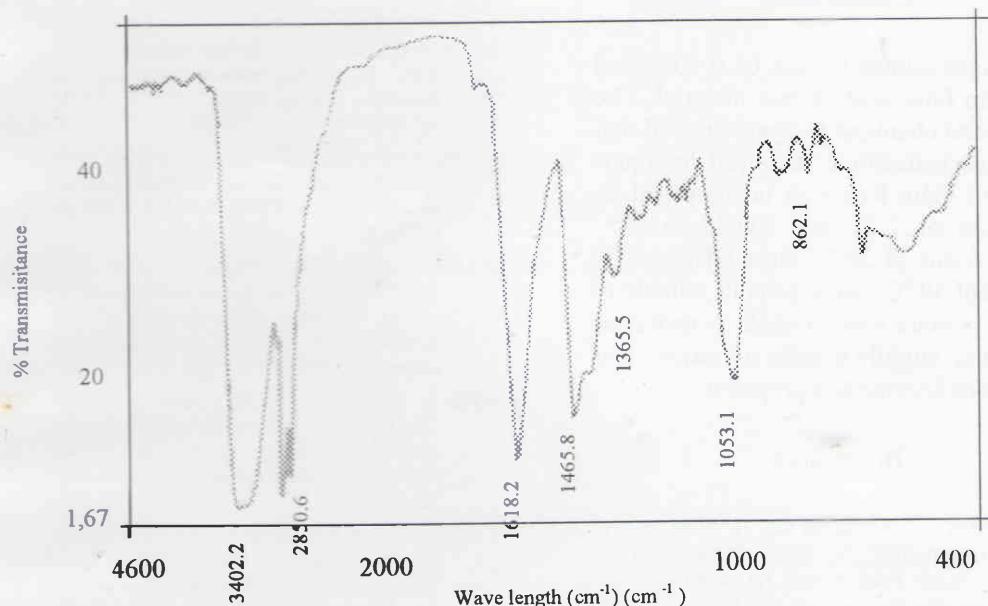


Figure 3. Infra red spectrum of crude superpalmamide

Table 1. Physical and chemical properties of amide

Description	Crude Superpalmamide	Commercial superamide *)
1. Appearance	paste	Liquid – paste
2. Acid value (mg KOH/g sample)	2.81	0.1 – 1
3. Melting point (°C)	40	no data
4. Active (amide content %)	65 – 95	80 – 90
5. pH (1 % solution)	8	8 – 10
6. Hydrophile Lipophile Balance		
7. Solubility		
- Water	disperse	disperse
- Methanol	soluble	no data
- Ethanol	soluble	no data
- Hexane	slightly soluble	no data
- Propanol	unsoluble	no data
- Acetone	unsoluble	no data

*) Source : Porter, M.R (9)

Conclusions

A superpalmamide can be synthesized from palm fatty acid as raw material. The physical and chemical analysis showed that crude superpalmamide produced by Indonesian Oil Palm Research Institute had an acid value of 2.81 mg KOH/g, saponification value of 59.72 mg KOH/g, melting point of 40 °C, water soluble, soluble in some of organic solvent such as methanol and ethanol, slightly soluble in hexane, and insoluble in acetone and propanol.

References

1. BAUMANN, H., M. BUHLER, H. FOCHEM, F. HIRSINGER, H. ZOEBELEN, and J. FALBE. 1988. Natural Fats and Oils - Renewable raw materials for the chemical industry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27(1): 41 - 62
2. BISTLINE, R.G., A. BILYK and S.H. FEAIRHELLER. 1991. Lipase catalyzed formation of fatty amides. *JAOCS* 68(2): 95 - 98
3. FEAIRHELLER, S.H., R.G. BISTLINE, A. BILYK, R.L. DUDLEY, M.F. KOZEMPEL and M.J. HAAS. 1994. A novel technique for preparation of secondary fatty amides. III. Alkanolamides, diamides and aralkylamides. *JAOCS* 71(8): 863-866
4. GLANKLER, C.W. 1979. Nitrogen derivatives (secondary and tertiary amines, quaternary salts, diamines, imidazolines). *JAOCS* 56(11): 802A-805A
5. GOTOR, V., R. BRIEVERA, and F. REBOLLEDO. 1988. A simple procedure for the preparation of chiral amides. *Tetrahedron letters* 29(52): 6973 - 6974
6. MHASKAR, S.Y. and G. LAKSHMINARAYANA. 1992. Synthesis of diethanolamides of N-lauroyl dipeptides and correlation of their structures with surfactant and antimicrobial properties. *JAOCS* 69(7): 643 - 646
7. MORITA, H., A. KASAHIARA, and T. NAGASHIMA. 1994. Preparation of fatty acid diethanolamine amides containing reduced amount of diethanolamine. *Chemical abstract* 121(11): 975
8. PIAZZA, G.J., R.G. BISTLINE, A. BILYK, S.H. FEAIRHELLER and M.J. HAAS. 1993. A Novel Technique for the preparation of secondary fatty amides II: The preparation of ricinolamide from castor oil. *JAOCS* 70(7): 727 - 730
9. PORTER, M.R. 1991. Nonionic. Hand book of surfactants. Chapman and Hall, New York. 668 pp.
10. RECK, R.A. 1979. Nitrogen derivatives (amides, diamides, nitriles, primary amines and oxides). *JAOCS* 56(11): 796A- 801A

ooOoo