

# PENGARUH SUHU DAN LAMA PROSES SULFONASI DALAM PROSES PRODUKSI METHYL ESTER SULFONIC ACID (MESA) MENGGUNAKAN SINGLE TUBE FALLING FILM REACTOR (STFR)

Effects of Temperature and Sulfonation Time on *Methyl Ester Sulfonic Acid* (MESA) Production Process using *Single Tube Falling Film Reactor* (STFR)

Siti Mujdalipah<sup>1</sup>, Erliza Hambali<sup>2</sup>, Ani Suryani<sup>2</sup>, Edi Zulchaidir<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Pendidikan Teknologi Agroindustri, Fakultas Pendidikan Teknologi dan Kejuruan, Universitas Pendidikan Indonesia, Jl. Dr. Setiabudi No. 229, Bandung, Jawa Barat, Indonesia. Telp./Faks. +6222-2013753/+6222-2013753

<sup>2</sup>Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi, LPPM – IPB, Kampus IPB Baranangsiang, Jl. Raya Pajajaran No. 1, Bogor, Jawa Barat, Indonesia. Telp./Faks. +62251 – 8330 970/+62251 – 8330 977

<sup>3</sup>PT Findeco Jaya, Jl. Raya Bekasi km. 21, Pulogadung, Jakarta, Indonesia  
Email: siti.mujdalipah@gmail.com

## ABSTRAK

*Methyl Ester Sulfonic Acid* (MESA) merupakan produk antara dari surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES). MES memiliki beragam aplikasi dalam produk *personal care*, pencuci dan pembersih, dan untuk *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Proses produksi MESA menggunakan gas SO<sub>3</sub> dalam *Single Tube Falling Film Reactor* (STFR) merupakan teknologi yang umum digunakan. Kajian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi proses sulfonasi metil ester olein terbaik menggunakan gas SO<sub>3</sub> dalam STFR. Kajian dilakukan dalam tiga tahap, yaitu tahap penelitian, tahap analisis, dan tahap pengolahan data. Tahap produksi MESA terdiri dari pembuatan metil ester (ME) dari olein minyak sawit dan kajian pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi. Tahap analisis meliputi analisis sifat fisiko kimia olein minyak sawit, analisa sifat fisiko kimia ME olein sawit, dan analisis sifat fisiko kimia MESA olein sawit. Kajian pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi terhadap proses sulfonasi metil ester olein terdiri dari suhu 70, 90, dan 110 °C dan lama proses sulfonasi 30, 60, dan 90 menit. Analisis varian pada  $\alpha=0,01$  menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi berpengaruh nyata terhadap kadar bahan aktif. Analisis varian pada  $\alpha=0,01$  juga menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi berpengaruh nyata terhadap nilai pH, bilangan asam, bilangan iod, dan kemampuan MESA dalam menurunkan tegangan antarmuka (IFT, *Interfacial Tension*) antara air formasi dan minyak bumi. Proses sulfonasi terbaik dicapai pada suhu sulfonasi 90°C dan lama proses sulfonasi 90 menit. Kondisi proses sulfonasi terbaik dapat menghasilkan MESA dengan karakteristik kadar bahan aktif 31,44%, pH 2,66, bilangan asam 24,88 ml NaOH/g sampel, bilangan iod 11,95 mg I/g sampel, dan memiliki kemampuan menurunkan IFT antara air formasi dan minyak bumi dari 30 dyne/cm menjadi 3 dyne/cm.

**Kata kunci:** EOR, MESA, olein sawit, sulfonasi, STFR

## ABSTRACT

*Methyl Ester Sulfonic Acid* (MESA) is an intermediate product of *Methyl Ester Sulfonate* (MES). MES has many applications for *personal care* products, washing and cleaning products, and *Enhanced Oil Recovery* (EOR). MESA production using SO<sub>3</sub> in *Single Tube Falling Film Reactor* (STFR) is a common practice. This study was aimed to get the best condition of methyl esters (ME) sulfonation process from palm olein using SO<sub>3</sub> gas in STFR. The study was done in three stages which were production activities, analysis, and data processing. Research activities consisted of production process of methyl esters from palm olein and studying of temperature and sulfonation time effects toward ME sulfonation process using STFR. Analysis stage include analysis of physico chemical properties of palm olein, analysis of physico chemical properties of methyl esters, and analysis of physico chemical properties of MESA. To study the effect of temperature and sulfonation time toward ME sulfonation process, temperatures of 70, 90, and 110

°C and sulfonation time of 30, 60, and 90 minutes were used. Analysis of variance at  $\alpha=0,01$  showed that sulfonation time gave significant effects to pH, acid value, active substance, iodine value, and ability of MESA in reducing of IFT between brine and oil. The best sulfonation process using STFR achieved at temperature of 90 °C and sulfonation time of 90 minutes. This condition can produce MESA which has active substance of 31,44%, pH of 2,66, acid value of 24,88 ml NaOH/g sample, iodine value of 11,95 mg I/g sample, and can reduce IFT between brine and oil from 30 dyne/cm to 3 dyne/cm.

**Keywords:** EOR, MESA, palm oil, sulfonation, STFR

**PENDAHULUAN**

Produksi minyak sawit Indonesia pada tahun 2009 mencapai 20,8 juta ton, lebih tinggi dibandingkan Malaysia yang hanya sebesar 17,6 juta ton. Sebagian besar produk minyak sawit Indonesia tersebut diekspor dalam bentuk CPO (*Crude Palm Oil*) dengan jumlah ekspor CPO dapat mencapai 14,47 juta ton atau sebesar 74,86% dari total produksi CPO Indonesia (Yunanto, 2009). Untuk konsumsi lokal, industri minyak goreng merupakan penyerap minyak sawit dominan. Sebanyak tiga puluh satu persen (31%) dari total produksi minyak sawit Indonesia yang diperuntukan untuk konsumsi dalam negeri diserap oleh industri minyak goreng, sedangkan sisanya diserap oleh industri oleokimia turunan (3,73%), sabun (2,05%), dan *margarine* atau *shortening* (1,95%). Dari beberapa produk turunan minyak sawit tersebut, produk oleokimia turunan merupakan produk turunan sawit yang memiliki nilai tambah tertinggi, yaitu harganya 4 kali lebih tinggi dari harga CPO atau 3,5 kali lebih tinggi dari harga minyak goreng (BPS, 2007). Harga oleokimia, minyak goreng, dan CPO berturut-turut adalah 1,57 USD/kg, 0,48 USD/kg, dan 0,38 USD/kg (BPS, 2007).

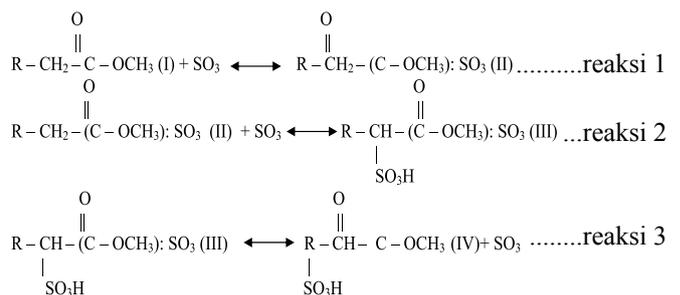
Surfaktan MES merupakan produk oleokimia yang dapat diturunkan dari minyak sawit. Surfaktan MES adalah senyawa yang termasuk dalam kelompok surfaktan anionik dan telah banyak mulai dimanfaatkan sebagai bahan aktif pada produk-produk pembersih (*washing and cleaning products*) (Matheson, 1996). Pemanfaatan surfaktan MES pada beberapa produk adalah karena surfaktan MES memperlihatkan karakteristik dispersi yang baik, sifat detergensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*), pada konsentrasi surfaktan MES yang lebih rendah daya deterjensinya sama dengan petroleum sulfonat, dapat mempertahankan aktivitas enzim yang lebih baik, toleransi yang lebih baik terhadap keberadaan kalsium, dan kandungan garam (*disalt*) lebih rendah (Matheson, 1996).

Minyak olein sawit memiliki potensi yang baik untuk dijadikan bahan baku surfaktan MES, antara lain adalah bersifat terbarukan, lebih ramah lingkungan dalam proses produksi dan aplikasinya, kaya akan kandungan asam lemak

C<sub>16</sub> dan C<sub>18</sub>, dan lebih murni dibandingkan menggunakan bahan baku berbasis petrokimia (Foster, 1996). Menurut Hui (1996), alkil ester asam lemak C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> dan C<sub>18</sub> baik digunakan untuk bahan baku surfaktan karena mampu memberikan tingkat detergensi yang terbaik, mampu mempertahankan aktivitas enzim dan memiliki toleransi terhadap ion Ca lebih baik.

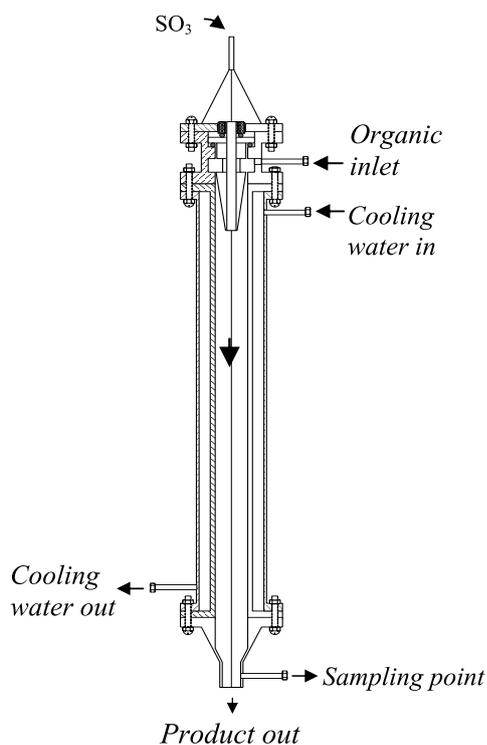
Surfaktan MES diperoleh melalui reaksi sulfonasi antara ME (metil ester) minyak nabati dengan agen pen-sulfonasi antara lain asam sulfat, sulfit, NaHSO<sub>3</sub>, dan gas SO<sub>3</sub>. Menurut MacArthur dkk. (1998), proses sulfonasi ME belum menghasilkan MES, namun produk antara, yaitu *Methyl Ester Sulfonic Acid* (MESA) atau *fatty acid methyl ester (α-SF)* yang bersifat asam.

Pada tahap awal sulfonasi, SO<sub>3</sub> diserap oleh ME seperti ditunjukkan dalam reaksi 1 dan secara cepat membentuk produk intermediet (II), biasanya dilukiskan sebagai satu anhidrid. Intermediet (II) di dalam keseimbangan mengaktifkan α-C menuju reaksi sulfonasi seperti tergambar pada reaksi 2 untuk membentuk produk intermediet (III). Intermediet (III) akan mengalami penyusunan kembali seperti tergambar pada reaksi 3 untuk melepaskan SO<sub>3</sub> dan membentuk asam metil ester sulfonat (MESA) yang diinginkan (IV). Sisa produk intermediet (II) kemudian akan dikonversi membentuk produk intermediet (III) oleh SO<sub>3</sub> yang dilepaskan. Produk intermediet (III) kemudian akan dikonversi menjadi MESA (IV) (MacArthur dkk., 1998). Reaksi selengkapnya disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi sulfonasi metil ester membentuk MESA

Hambali dkk. (2005) telah melakukan kajian sulfonasi ME minyak nabati menggunakan reaktan  $\text{NaHSO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pada reaktor berpengaduk. Produk MES yang dihasilkan bersifat larut minyak dan menghasilkan limbah yang cukup banyak. Menurut Sheats dan MacArthur (2002), gas  $\text{SO}_3$  dan *falling film reactor* merupakan reaktan dan wahana sulfonasi yang paling umum digunakan untuk proses sulfonasi alkil ester. Gambar 2 menyajikan ilustrasi *falling film reactor* yang digunakan untuk proses sulfonasi.



Gambar 2. Ilustrasi *falling film reactor* untuk sulfonasi menggunakan  $\text{SO}_3$

Kelebihan gas  $\text{SO}_3$  sebagai *agent* pensulfonasi antara lain bersifat reaktif, menghasilkan konversi yang lebih sempurna, dan tidak terdapat limbah pada prosesnya, sementara itu *falling film reactor* memiliki kelebihan antara lain mudah dioperasikan, dapat digunakan untuk beragam aplikasi, dan dapat digunakan secara berkesinambungan. Oleh karena itu, perlu dilakukan pengembangan penelitian proses sulfonasi ME dengan memanfaatkan gas  $\text{SO}_3$  sebagai reaktan dan menggunakan *falling film reactor* sebagai reaktor sulfonasi.

## METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan bahan baku utama minyak goreng olein sawit, gas  $\text{SO}_3$ , dan bahan – bahan analisis lainnya. Minyak goreng olein sawit dibeli dari PT. Mikie

Oleo Nabati, Bekasi. Gas  $\text{SO}_3$  diperoleh dari PT. Findeco Jaya, Jakarta. Bahan-bahan analisis yang digunakan diperoleh dari PT. Bratachem, Bogor. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor transesterifikasi skala 100 liter, STFR skala 5 L, dan *spinning drop interfacial tensiometer* Model TX-500C, Jakarta. Reaktor transesterifikasi dan STFR yang digunakan merupakan hasil rancang bangun SBRC Institut Pertanian Bogor. Disamping itu juga digunakan peralatan gelas lainnya yang diperuntukan untuk analisis. Penelitian ini terdiri atas tiga tahap, yaitu: 1) tahap produksi MESA, 2) analisis, dan 3) pengolahan data.

## Tahap Produksi MESA

**Pembuatan Metil Ester (ME) dari minyak goreng olein sawit.** Pembuatan ME menggunakan reaktor transesterifikasi skala 100 L. Pada tahap awal, olein dipanaskan sampai suhu  $55\text{ }^\circ\text{C}$  dan kemudian ditambahkan larutan metoksida, yaitu larutan yang merupakan campuran metanol 15% (b/b minyak) dan KOH 1% (b/b minyak). Selanjutnya dilakukan pengadukan selama 1 jam sampai terbentuk warna kecoklatan yang menandai telah terbentuknya gliserol. ME dipisahkan dari gliserol, kemudian dicuci dengan akuades bersuhu  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Pencucian dilakukan hingga tiga kali pencucian. Pengerinan ME dilakukan menggunakan pemanasan suhu  $115\text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 menit. Metode proses pembuatan ME dari olein sawit ini menggunakan metode yang dilakukan oleh Hambali dkk. (2006).

**Kajian pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi.** Tahap penelitian ini dilakukan untuk mengkaji proses sulfonasi ME olein menggunakan STFR pada skala produksi 3 L menggunakan pereaksi gas  $\text{SO}_3$ . Kondisi proses sulfonasi yang dikaji adalah suhu proses ( $70, 90, \text{ dan } 110\text{ }^\circ\text{C}$ ) dan lama reaksi ( $30, 60, \text{ dan } 90$  menit).

## Analisis yang Dilakukan

**Analisis sifat fisiko kimia minyak goreng olein sawit.** Tahap ini bertujuan untuk mengetahui sifat fisiko kimia olein sawit yang digunakan. Analisa meliputi kadar air, bilangan iod, bilangan asam, bilangan penyabunan, dan komposisi asam lemak. Metode analisis yang digunakan berturut-turut adalah AOCS Tb 2-64 (1998), AOAC 993.20 (1995), AOAC 940.28 (1995), AOAC 920.160 (1995), dan AOAC 996.06 (1995).

**Analisa sifat fisiko kimia Metil Ester (ME) olein sawit.** Tahap ini bertujuan untuk mengetahui sifat fisiko kimia ME olein sawit yang dihasilkan dari proses transesterifikasi minyak olein sawit. Analisa ME olein meliputi kadar air, bilangan asam, bilangan iod, bahan tak tersabunkan, bilangan penyabunan, kadar gliserol bebas, kadar gliserol terikat, dan

komposisi ME. Metode yang digunakan untuk menganalisis kadar air yaitu AOCS Tb 2-64 (1998) dan untuk menganalisis komposisi ME adalah AOAC 996.06 (1995). Metode yang digunakan untuk menganalisis bilangan iod, bilangan asam, bilangan penyabunan, serta kadar gliserol bebas dan kadar gliserol terikat berturut-turut adalah FBI-A04-03, FBI-A01-03, FBI-A03-03, FBI-A02-03 (Mujdalipah dan Hambali, 2008).

**Analisa sifat fisiko kimia MESA olein sawit.** Tahap ini bertujuan untuk mengetahui sifat fisiko kimia MESA olein sawit yang dihasilkan dari proses sulfonasi minyak olein sawit. Analisis yang dilakukan meliputi kadar bahan aktif, pH, bilangan asam, bilangan iod, dan tegangan antarmuka (IFT). Metode analisis yang digunakan antara lain yaitu Epton (1948) untuk mengukur kadar bahan aktif dan bilangan asam, ASTM D 1172-95 (2001) untuk mengukur pH, AOAC 993.20 (1995) untuk mengukur bilangan iod, dan Gardener dan Hayes (1983) untuk menentukan nilai IFT.

**Pengolahan Data Penentuan Hubungan Antara Perlakuan yang Dikenakan dengan Parameter Kualitas Produk**

Disain eksperimen variabel proses yang berpengaruh dilakukan menggunakan Rancangan Acak Lengkap Faktorial dengan dua kali pengulangan. Penentuan hubungan antara variabel faktor-faktor yang diuji (suhu proses dan lama proses sulfonasi) dengan variabel dependen (parameter kualitas produk) menggunakan SPSS ver. 17. Beda antara taraf faktor yang memberikan pengaruh nyata terhadap parameter kualitas produk dilakukan melalui uji lanjut Duncan.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Sifat Fisiko Kimia Minyak Olein Sawit**

Olein yang akan digunakan sebagai bahan baku pembuatan MESA terlebih dahulu dianalisis untuk memperoleh data awal yang akan menjadi acuan proses yang akan dikembangkan. Hasil analisis sifat fisiko kimia minyak olein sawit disajikan dalam Tabel 1.

Hasil analisis sifat fisiko kimia menunjukkan bahwa minyak olein sawit memiliki kualitas baik. Nilai bilangan asam minyak olein sawit sebesar 1,31 mg KOH/g sampel atau kadar asam lemak bebas 0,6. Pada suhu tinggi, proses transesterifikasi minyak yang memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi (lebih dari 2) menggunakan katalis basa dapat menyebabkan pembentukan sabun sebagai hasil reaksi antara katalis basa dengan asam lemak bebas sehingga proses transesterifikasi tidak berjalan sempurna (Mittelbach dan Remschmidt, 2006).

Tabel 1. Sifat-Sifat Fisiko Kimia Minyak Olein Sawit

Sifat fisiko kimia	Nilai
Kadar Air (%)	0,1
Bilangan asam (mg KOH/g sampel)	1,31
Bilangan Iod (mg I/g sampel)	61,33
Bilangan Penyabunan (mg KOH/g sampel)	208,4
Komposisi Asam Lemak (%) :	
C12:0	0,15
C14:0	0,91
C16:0	40,21
C18:0	1,29
C18:1	43,9
C18:2	11,9
C18:3	0,85

Minyak olein sawit memiliki bilangan iod antara 55,6-61,9 mg I/g sampel (Lin, 2002). Minyak olein sawit yang digunakan dalam penelitian ini memiliki bilangan iod yang masih sesuai dengan Lin (2002). Menurut Ketaren (1986), bilangan iod menunjukkan ketidakjenuhan suatu asam lemak penyusun suatu minyak. Asam lemak tidak jenuh mampu mengikat iod dan membentuk senyawaan yang jenuh. Banyaknya iod yang diikat menunjukkan banyaknya jumlah ikatan rangkap.

Asam lemak jenuh memiliki karakteristik reaktifitas berbeda dengan asam lemak tidak jenuh pada proses sulfonasi. Asam lemak tidak jenuh memiliki reaktifitas lebih besar dibandingkan dengan asam lemak jenuh. Oleh karena itu, ketika kedua jenis ester disulfonasi, ester asam lemak tidak jenuh akan terlebih dahulu disulfonasi dan jika reaksi dilanjutkan hingga ester asam lemak jenuh disulfonasi, ester asam lemak tidak jenuh akan membentuk polisulfonat dan warna reaksi akan terdegradasi (Kitano dan Sekiguchi, 1989). Dengan demikian adanya asam lemak tidak jenuh akan mempermudah pembentukan MESA.

Minyak memiliki bilangan penyabunan tertentu sehingga bilangan penyabunan dapat digunakan untuk melihat kemurnian suatu minyak. Minyak olein sawit memiliki bilangan penyabunan antara 194-202 mg KOH/g sampel (Hui, 1996). Berdasarkan hasil analisis bilangan penyabunan, minyak olein sawit yang digunakan pada penelitian ini memiliki tingkat kemurnian yang baik atau dengan kata lain minyak yang digunakan merupakan minyak olein sawit yang masih memiliki kualitas baik. Dilihat dari komposisi asam lemak yang terkandung dalam minyak olein sawit, minyak olein sawit dominan mengandung komposisi asam lemak C16 (40,21%) dan C18/1 (43,90%) yang akan memberikan sifat deterjensi paling baik sebagai surfaktan (Watkins, 2001).

**Sifat Fisiko Kimia Metil Ester Olein Sawit**

Analisis sifat fisiko kimia metil ester (ME) olein sawit bertujuan untuk mengetahui sifat-sifat fisiko kimia ME olein sawit yang dihasilkan dari proses transesterifikasi, keberhasilan proses transesterifikasi dalam mengkonversi minyak olein sawit menjadi ME, dan pengaruh sifat fisiko kimia ME yang akan dijadikan bahan baku pada pembuatan MESA. Hasil analisis sifat fisiko kimia metil ester olein sawit disajikan dalam Tabel 2.

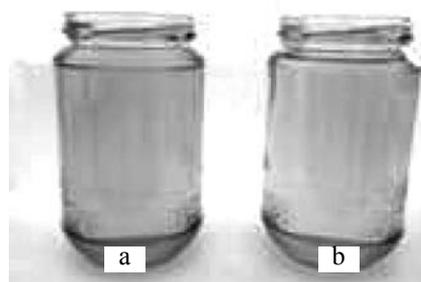
Tabel 2. Sifat-Sifat Fisiko Kimia Metil Ester (ME) Olein Sawit

Sifat fisiko kimia	Nilai
Kadar Air (%)	0,13
Bilangan asam (mg KOH/g sampel)	0,21
Bilangan Iod (mg I/g sampel)	63,74
Kadar Gliserol total (%b)	0,2800
Kadar Gliserol bebas (%b)	0,0035
Bilangan Penyabunan (mg KOH/g sampel)	27,63
Kadar ester (%)	97,57
Komposisi Asam Lemak(%) :	
C12:0	0,21
C14:0	1,01
C16:0	40,99
C18:0	1,20
C18:1	44,88
C18:2	10,32
C18:3	0,28

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa ME olein memiliki bilangan asam lebih rendah dibandingkan dengan bilangan asam minyak olein sawit. Karakteristik bilangan asam menunjukkan bahwa proses transesterifikasi telah berhasil mengurangi kadar keasaman olein. Bilangan asam ME sebesar 0,21 mg KOH/g sampel, sedangkan bilangan asam minyak goreng olein sawit sebesar 1,31 mg KOH/g sampel. Berdasarkan nilai bilangan iod, ME memiliki bilangan iod cukup tinggi (63,74 mg I/ g sampel) dibandingkan dengan bilangan iod ME (<5 mg I/g sampel) yang umumnya digunakan sebagai bahan baku MES. Ini dikarenakan minyak sawit yang digunakan umumnya dijenuhkan terlebih dahulu untuk mendapatkan minyak yang memiliki bilangan iod rendah. Menurut Hovda (1994), tingkat kejenuhan bahan baku MES memberikan pengaruh terhadap pembentukan warna produk sulfonasi yang dihasilkan dan pembentukan produk samping yang bersifat lebih larut minyak. Pada produksi MESA dalam penelitian ini, digunakan ME yang tidak mengalami proses penjenuhan dahulu sehingga nilai bilangan iod ME masih tinggi. Ini dikarenakan MESA yang diproduksi dalam penelitian ini dimaksudkan untuk dimanfaatkan

sebagai *agent* penurunan IFT antara minyak dan air dalam proses *recovery* minyak bumi sehingga warna surfaktan tidak menjadi begitu penting. Sementara itu, pada MESA yang diaplikasikan pada produk *personal care*, bilangan iod ME akan mempengaruhi warna MESA dan penerimaan konsumen terhadap produk *personal care*. Oleh karena itu digunakan ME yang telah dijenuhkan untuk menghasilkan warna MESA mendekati transparan dalam memproduksi MESA yang akan diaplikasikan pada produk-produk *personal care*.

Kadar gliserol menunjukkan tingkat konversi olein menjadi ME dan kemurnian ME tersebut. Karakteristik ini juga dapat dilihat dari penampakan fisik ME dibandingkan minyak olein sawit (Gambar 3). Berdasarkan Gambar 3 terlihat bahwa warna ME (b) lebih terang dibandingkan dengan warna minyak olein (a). Hal tersebut mungkin disebabkan telah terlepasnya gliserol yang terdapat dalam struktur minyak.



Gambar 3. Olein (a) dan ME olein sawit (b)

ME yang dihasilkan memiliki kadar ester 97,57%. Dilihat dari komposisi asam lemak yang terkandung dalam ME olein sawit, ME olein sawit juga dominan mengandung komposisi asam lemak C16 (40,99%) dan C18/1 (44,88%).

**Produk Sulfonasi Metil Ester (ME) Olein Sawit Menggunakan Gas SO<sub>3</sub> dalam Single Tube Falling Film Reactor (STFR) Skala 5 Liter**

Proses sulfonasi ME belum menghasilkan MES, namun produk antara, yaitu *Methyl Ester Sulfonic Acid* (MESA) (MacArthur dkk., 1998) atau *fatty acid methyl ester* ( $\alpha$ -SF) (Yamada dan Matsutani, 1996) yang bersifat asam, berwarna gelap, dan kental. MESA olein sawit yang dihasilkan disajikan pada Gambar 4.



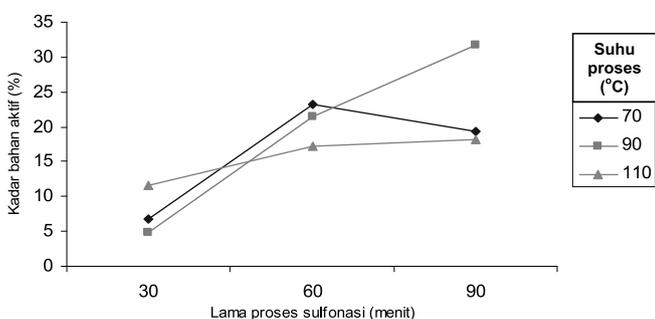
Gambar 4. MESA olein sawit

**Pengaruh Faktor – Faktor Penentu Proses Sulfonasi terhadap Kadar Bahan Aktif MESA**

Bahan aktif dapat menunjukkan jumlah gugus SO<sub>3</sub> yang terikat dalam struktur ME. Hasil pengukuran kadar bahan aktif MESA pada berbagai kondisi proses yang diuji menunjukkan kisaran nilai antara 4,75% sampai 31,44%. Berdasarkan hasil analisis ragam kadar bahan aktif MESA akibat pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat suhu 70, 90 dan 110 °C dengan lama proses sulfonasi 30, 60, dan 90 menit pada tingkat kepercayaan 99 persen, lama proses sulfonasi berpengaruh sangat signifikan terhadap kadar bahan aktif MESA. Penambahan lama proses sulfonasi meningkatkan kadar bahan aktif MESA. Sementara itu, suhu proses sulfonasi dan interaksi antara suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99% dan 95%, tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kadar bahan aktif MESA.

Hasil uji lanjut Duncan terhadap lama proses sulfonasi menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi 30 menit memberikan pengaruh yang berbeda dengan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit, sedangkan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit tidak memberikan pengaruh berbeda.

Kadar bahan aktif MESA meningkat seiring dengan bertambahnya lama proses sulfonasi (Gambar 5). Rantai karbon pada ME akan berikatan langsung dengan gugus sulfur dari SO<sub>3</sub> sehingga membentuk gugus RCHSO<sub>3</sub>HCOOCH<sub>3</sub> atau asam metil ester sulfonat.



Gambar 5. Grafik hubungan antara lama proses sulfonasi pada berbagai suhu proses sulfonasi terhadap kadar bahan aktif MESA

Berdasarkan Gambar 5 dapat dilihat bahwa bertambahnya lama proses sulfonasi memberikan peluang lebih besar kepada gas SO<sub>3</sub> untuk kontak dan melekat pada struktur ME. Dengan demikian produk sulfonat yang terbentuk lebih besar. Kadar bahan aktif tertinggi sebesar 31,44% dihasilkan oleh kondisi perlakuan pada suhu 90 °C selama 90 menit. Model persamaan yang diperoleh dari hasil analisis regresi untuk menggambarkan hubungan antara lama proses sulfonasi

pada berbagai tingkat suhu terhadap kadar bahan aktif MESA disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Model persamaan hubungan antara lama proses sulfonasi pada berbagai tingkat suhu terhadap kadar bahan aktif MESA

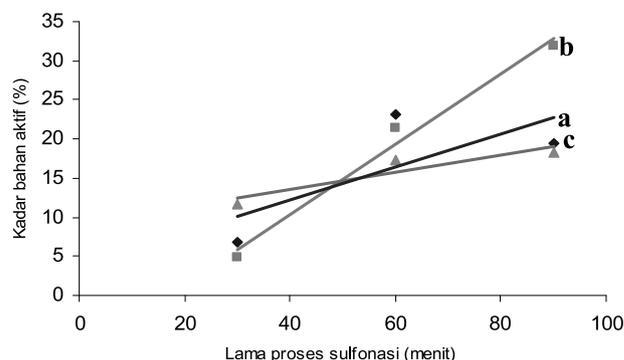
Suhu Proses Sulfonasi (°C)	Model Persamaan	Koefisien determinasi (r <sup>2</sup> )
70	y = 0,2103x + 3,8469	0,54
90	y = 0,4499x - 7,6614	0,98
110	y = 0,1096x + 9,1196	0,85

Keterangan:

y = kadar bahan aktif MESA

x = lama proses sulfonasi (menit)

Kurva perubahan kadar bahan aktif MESA akibat lama proses sulfonasi pada berbagai tingkat suhu proses sulfonasi ditampilkan pada Gambar 6. Berdasarkan bentuk kurva dari masing-masing perlakuan pada Gambar 6, terlihat bahwa kadar bahan aktif MESA pada berbagai suhu proses sulfonasi selama proses sulfonasi 30-90 menit meningkat secara linear dengan bertambahnya lama proses sulfonasi.



Gambar 6. Kurva hubungan antara lama proses sulfonasi dan kadar bahan aktif MESA pada berbagai suhu proses sulfonasi: (a) 70 °C ;(b) 90 °C ;(c) 110 °C

Berdasarkan Gambar 6 dapat diketahui bahwa pembentukan bahan aktif hingga lama proses sulfonasi 90 menit pada masing-masing suhu proses sulfonasi belum mencapai titik optimal. Artinya bahwa kadar bahan aktif MESA masih mungkin dapat meningkat pada lama proses sulfonasi yang lebih panjang.

Peningkatan kadar bahan aktif pada produk sulfonasi karena pengaruh lama proses sulfonasi didukung juga oleh perubahan nilai sejumlah parameter produk MESA lainnya. Sejumlah parameter tersebut adalah pH, bilangan asam, bilangan iod, dan kemampuan MESA dalam menurunkan tegangan antarmuka antara minyak bumi mentah dan air formasi. Hasil analisa pH, bilangan asam, bilangan iod, dan

kemampuan MESA dalam menurunkan tegangan antarmuka (IFT, *Interfacial Tension*) disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Nilai pH, bilangan asam, bilangan iod, dan kemampuan MESA dalam menurunkan tegangan antarmuka (IFT)

Perlakuan	Parameter			
	pH	Bilangan asam (ml NaOH/g sampel)	Bilangan iod (mg I/g sampel)	IFT (dyne/cm)
T1t1	3,43 <sup>a</sup>	6,30 <sup>a</sup>	35,22 <sup>a</sup>	4,18 <sup>a</sup>
T1t2	2,88 <sup>b</sup>	15,00 <sup>b</sup>	15,75 <sup>b</sup>	3,43 <sup>b</sup>
T1t3	2,76 <sup>b</sup>	15,39 <sup>b</sup>	16,64 <sup>b</sup>	2,50 <sup>b</sup>
T2t1	3,42 <sup>a</sup>	5,42 <sup>a</sup>	35,25 <sup>a</sup>	4,69 <sup>a</sup>
T2t2	2,97 <sup>b</sup>	12,99 <sup>b</sup>	18,35 <sup>b</sup>	3,75 <sup>b</sup>
T2t3	2,66 <sup>b</sup>	24,88 <sup>b</sup>	11,95 <sup>b</sup>	3,00 <sup>b</sup>
T3t1	3,16 <sup>a</sup>	9,73 <sup>a</sup>	26,48 <sup>a</sup>	4,56 <sup>a</sup>
T3t2	2,97 <sup>b</sup>	12,64 <sup>b</sup>	19,55 <sup>b</sup>	3,66 <sup>b</sup>
T3t3	2,88 <sup>b</sup>	15,24 <sup>b</sup>	20,46 <sup>b</sup>	3,13 <sup>b</sup>

Keterangan: T1, T2, T3 adalah 70 °C, 90 °C, dan 110 °C; t1, t2, t3 adalah 30, 60, dan 90 menit

**pH.** pH menunjukkan derajat keasaman produk MESA yang dihasilkan. pH dapat juga menggambarkan keberadaan gugus sulfonat dalam produk hasil sulfonasi. Karena molekul SO<sub>3</sub> bersifat asam dan memiliki pH rendah maka produk yang mengandung produk sulfonat juga akan memiliki pH rendah. Hasil pengukuran nilai pH MESA pada berbagai kondisi proses yang diuji menunjukkan kisaran nilai antara 2,66 sampai 3,43.

Berdasarkan hasil analisis ragam nilai pH MESA akibat pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99 persen, lama proses sulfonasi berpengaruh signifikan terhadap nilai pH MESA. Penambahan lama proses sulfonasi menurunkan nilai pH MESA. Sementara itu, suhu proses sulfonasi dan interaksi antara suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 95%, tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap nilai pH MESA.

Hasil uji lanjut Duncan terhadap lama proses sulfonasi menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi 30 menit memberikan pengaruh yang berbeda dengan lama proses sulfonasi dan 90 menit. Selain itu, lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit memberikan pengaruh yang tidak berbeda (P>0,05). Lama proses sulfonasi selama 90 menit menghasilkan rerata nilai pH terendah, yaitu 2,77.

**Bilangan Asam.** Hasil pengukuran bilangan asam MESA pada berbagai kondisi proses yang diuji menunjukkan kisaran nilai antara 5,42 ml NaOH/g sampel sampai 24,88 ml NaOH/g sampel. Berdasarkan hasil analisis ragam bilangan asam MESA akibat pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99 persen, lama proses sulfonasi

berpengaruh sangat signifikan terhadap bilangan asam MESA. Selain itu, suhu proses sulfonasi dan interaksi antara suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99% dan 95%, tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap bilangan asam MESA. Reaksi sulfonasi membentuk senyawa asam metil ester sulfonat (MESA) yang tentunya akan mempengaruhi bilangan asam produk hasil sulfonasi. Dengan bertambahnya lama proses sulfonasi, maka MESA yang terbentuk semakin bertambah sehingga meningkatkan bilangan asam.

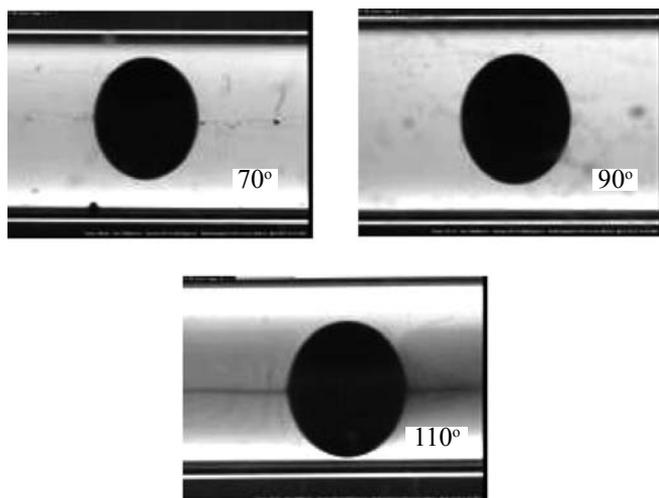
Hasil uji lanjut Duncan terhadap lama proses sulfonasi menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi 30 menit memberikan pengaruh yang berbeda (P<0,05) dengan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit, sedangkan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit memberikan pengaruh yang tidak berbeda (P>0,05). Lama proses sulfonasi selama 90 menit menghasilkan rerata bilangan asam tertinggi, yaitu 18,50 ml NaOH/g sampel.

**Bilangan Iod.** Reaksi sulfonasi merupakan reaksi penyisipan ion SO<sub>3</sub> ke dalam struktur ME. Hasil pengukuran bilangan iod MESA pada berbagai kondisi proses yang diuji menunjukkan kisaran nilai antara 11,95 mg I/g sampel sampai 35,25 mg I/g sampel. Perubahan bilangan iod MESA dapat diduga bahwa reaksi sulfonasi juga terjadi pada sisi ikatan rangkap ester dari ME. Menurut Foster (1996), selain pada sisi gugus karboksil dan sisi α-atom karbon, reaksi sulfonasi molekul asam lemak juga dapat terjadi pada sisi ikatan rangkap.

Berdasarkan hasil analisis ragam bilangan iod MESA akibat pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99 persen, lama proses sulfonasi berpengaruh sangat signifikan terhadap bilangan iod MESA. Penambahan lama proses sulfonasi menurunkan bilangan iod MESA. Hal ini mungkin dapat terjadi karena SO<sub>3</sub> juga bereaksi pada sisi ikatan rangkap yang terdapat dalam struktur ME olein. Peluang reaksi sulfonasi pada sisi ikatan rangkap terjadi semakin besar dengan bertambahnya lama proses sulfonasi. Sementara itu, suhu proses sulfonasi dan interaksi antara suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99% dan 95%, tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap bilangan iod MESA.

Hasil uji lanjut Duncan terhadap lama proses sulfonasi menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi 30 menit memberikan pengaruh yang berbeda (P<0,05) dengan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit, sedangkan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit tidak memberikan pengaruh berbeda (P>0,05). Lama proses sulfonasi selama 90 menit menghasilkan rerata bilangan iod MESA terendah, yaitu 16,35 mg I/g sampel.

**Kemampuan MESA dalam menurunkan tegangan antarmuka antara minyak bumi dan air formasi.** Kemampuan MESA untuk menurunkan nilai IFT antara air formasi dan minyak diukur menggunakan *interfacial spinning drop tensiometer* dengan konsentrasi MESA 3% dalam air formasi 600 ppm dan minyak bumi dari lapangan minyak yang berlokasi di Ogan yang memiliki densitas 0,89 g/cm<sup>3</sup>. Hasil pengukuran IFT MESA pada berbagai kondisi proses yang diuji menunjukkan kisaran nilai antara 2,50 dyne/cm sampai 4,69 dyne/cm atau terjadi penurunan IFT antara 84,38% sampai 91,68% dari IFT air formasi dan minyak bumi sebesar 30 dyne/cm. Hal tersebut menunjukkan bahwa MESA mengandung bahan aktif yang terbentuk dari reaksi antara ME dan gas SO<sub>3</sub> selama proses sulfonasi sehingga MESA memiliki sifat aktif permukaan. Penampakan droplet minyak seperti disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Penampakan droplet minyak bumi pada berbagai suhu

Berdasarkan hasil analisis ragam IFT antara air formasi dan minyak akibat pengaruh suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99 persen, lama proses sulfonasi berpengaruh sangat signifikan ( $P < 0,01$ ) terhadap kemampuan MESA untuk menurunkan IFT antara air formasi dan minyak. Penambahan lama proses sulfonasi meningkatkan kemampuan MESA untuk menurunkan IFT. Ini dapat dipahami bahwa dengan bertambahnya lama proses sulfonasi maka peluang kontak antara gas SO<sub>3</sub> dan ME untuk membentuk MESA sebagai bahan aktif akan semakin besar sehingga dapat meningkatkan kemampuan produk sulfonasi untuk menurunkan IFT antara air formasi dan minyak bumi. Selain itu, suhu proses sulfonasi dan interaksi antara suhu dan lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99% dan 95%, tidak memberikan pengaruh yang signifikan ( $P > 0,05$ ).

Hasil uji lanjut Duncan terhadap lama proses sulfonasi menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi 30 menit memberikan pengaruh yang berbeda ( $P < 0,05$ ) dengan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit, sedangkan lama proses sulfonasi 60 dan 90 menit memberikan pengaruh yang tidak berbeda ( $P > 0,05$ ). Lama proses sulfonasi selama 90 menit menghasilkan MESA yang dapat menurunkan IFT antara air formasi dan minyak terendah.

## KESIMPULAN

Hasil kajian proses pembuatan surfaktan MESA berbahan baku ME pada taraf faktor suhu 70, 90, dan 110 °C dan taraf lama proses sulfonasi 30, 60, dan 90 menit menunjukkan bahwa lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99% berpengaruh sangat nyata terhadap kadar bahan aktif MESA. Lama proses sulfonasi pada tingkat kepercayaan 99% juga berpengaruh nyata terhadap nilai pH, bilangan asam, bilangan iod, dan kemampuan MESA dalam menurunkan IFT antara minyak dan air formasi. Pada selang lama proses sulfonasi 30-90 menit, kadar bahan aktif meningkat secara linear dengan bertambahnya lama proses sulfonasi. Kenaikan kadar bahan aktif MESA pada selang lama proses sulfonasi 30-90 menit diikuti oleh penurunan nilai pH, kenaikan bilangan asam, penurunan bilangan iod, dan peningkatan kemampuan MESA dalam menurunkan IFT antara air formasi dan minyak bumi yang ditandai dengan nilai IFT yang rendah.

Pada penelitian ini didapat kondisi proses sulfonasi terbaik menggunakan STFR skala 5 L pada suhu proses sulfonasi 90 °C dan lama proses sulfonasi 90 menit. Kondisi terbaik ini menghasilkan MESA yang memiliki karakteristik kadar bahan aktif 31,44%, pH 2,66, bilangan asam 24,88 ml NaOH/g sampel, bilangan iod 11,95 mg I/g sampel, dan mampu menurunkan IFT antara minyak dan air formasi dari 30 dyne/cm menjadi 3 dyne/cm.

## DAFTAR PUSTAKA

- AOAC 920.160. [AOAC] Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. (1995). AOAC, Washington.
- AOAC 940.28. [AOAC] Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. (1995). AOAC, Washington.
- AOAC 993.20. [AOAC] Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. (1995). AOAC, Washington.

- AOAC 996.06. [AOAC] Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. (1995). AOAC, Washington.
- AOCS Tb 2-64. [AOCS] Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, 5 th. (1998). AOCS, Champaign.
- D 1172-95. [ASTM] American Society for Testing and Material. (2001). *Annual Book of ASTM Standards: Soap and Other Detergents, Polishes, Leather, Resilient Floor Covering*. ASTM, Baltimore.
- BPS (2007). Data Ekspor-Import. Badan Pusat Statistik, Jakarta.
- Epton, S.R. (1948). A new method for the rapid titrimetric analysis of sodium alkyl sulphates and related compounds. *Trans. Faraday Soc.* **44**:226.
- Foster, N.C. (1996). Sulfonation and sulfation processes. *Dalam: Spitz, L. (Ed). Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review*, hal 405-433. AOCS Press, Champaign, Illinois.
- Gardener, J. E. dan Hayes, M. E. (1983). *Spinning Drop Interfacial Tensiometer Instruction Manual*. Department of Chemistry. The University of Texas, Austin.
- Hambali, E., Siti Mujdalipah, Armansyah H.T. dan Abdul Waries P. (2006). *Teknologi Bioenergi*. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- Hambali, E., Suryani, A., Permadi, P. dan Pratomo, A. (2005). Studi Pendahuluan Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES) sebagai *Oil Well Stimulation Agent*. Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Hovda, Keith (1994). Methyl ester sulfonation process optimization, 1994. <http://www.chemithon.com>. [17 September 2008].
- Hui, Y.H. (1996). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Edisi ke-5, volume ke-2. John Willey & Sons Inc., New York.
- Ketaren, S. (1986). *Minyak dan Lemak Pangan*. UI-Press, Jakarta.
- Kitano, K. dan Sekiguchi, S. (1989). Process for the preparation of saturated/unsaturated mixed fatty acid ester sulfonates. *US patent* 4 816 188.
- Lin, W. S. (2002). Palm Oil. *Dalam: Gunstone, F. D. (ed.). Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, hal 59-97. Blackwell Publishing, UK.
- MacArthur, B.W, Brooks, B., Sheats, W.B. dan Foster, N.C. (1998). Meeting the challenge of methylester sulfonation. <http://www.chemithon.com>. [17 September 2008].
- Matheson, K.L. (1996). Formulation of household and industrial detergents. *Dalam: Spitz, L. (ed.). Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review*, hal 314-329. AOCS Press, Champaign, Illinois.
- Mittelbach, M. dan Remschmidt, C. (2006). *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. Martin Mittelbach Publisher, Am Blumengang. Austria.
- Mujdalipah, S. dan Hambali, E. (2008). *Analisis Biodiesel*. Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi-LPPM IPB, Bogor.
- Sheats, W.B. dan MacArthur, B.W. (2002). Methyl ester sulfonate products, 2002. [www.chemithon.com](http://www.chemithon.com). [5 September 2002].
- Watkins, C. (2001). All eyes are on Texas. *Inform* **12**: 1152-1159.
- Yunanto, A. (2009). Produksi CPO akan naik 100%, 2009. [www.gapki.or.id](http://www.gapki.or.id). [16 November 2009]
- Yamada, K. dan Matsutani, S. (1996). Analysis of the dark-colored impurities in sulfonated fatty acid methyl ester. *J. Am Oil Chem Soc.* **73**: 121 - 125.