

## PEMBUATAN METIL ESTER SULFONAT DARI *REFINED BLEACHED DEODORIZED STEARIN* MINYAK SAWIT MENGGUNAKAN OLEUM

Dieni Mansur, Nuri Astrini, Tasrif dan Wuryaningsih S. R.

Pusat Penelitian Kimia (P2K) - LIPI  
Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

### ABSTRAK

**PEMBUATAN METIL ESTER SULFONAT DARI *REFINED BLEACHED DEODORIZED STEARIN* MINYAK SAWIT MENGGUNAKAN OLEUM.** Telah dilakukan proses pembuatan metil ester sulfonat dengan menggunakan oleum sebagai sumber  $\text{SO}_3$ . Beberapa variabel proses seperti suhu dan perbandingan mol antara  $\text{SO}_3$  dan metil ester telah dilakukan untuk mendapatkan kondisi optimal untuk proses sulfonasi yang menggunakan reaktor *falling film*. Kondisi proses yang optimal diperoleh pada suhu antara  $80^\circ\text{C}$  hingga  $90^\circ\text{C}$ . Perbandingan mol reaktan 1,2 menghasilkan kandungan bahan aktif sebesar 93%. Metil ester sulfonat yang diperoleh dengan bilangan iod 1,15, tegangan permukaan 29 dyne/cm dan 180 klett sebagai indikasi warna.

**Kata kunci :** Metil ester sulfonat, *refined bleached deodorized stearin*, metil ester, sulfonasi

### ABSTRACT

**SYNTHESIZING PROCESS OF METHYLESTER SULFONATE FROM REFINED BLEACHED DEODORIZED STEARIN PALM OIL USING OLEUM.** Synthesizing process of methyl ester sulfonate required sulfuric acid fuming 65%  $\text{SO}_3$  as  $\text{SO}_3$  source. Several processing variables such as temperature and mole ratio between  $\text{SO}_3$  and methyl ester was varied to get the optimal condition of sulfonation process using falling film reactor. Optimal condition of the process was obtained at range temperature of 80 to  $90^\circ\text{C}$ . At 1.2 of mole ratio of reactant gave active matter as 93%. The quality of methyl ester sulfonate had iod value 1.15; surface tension 29 dyne/cm; and 180 as color indication.

**Key words :** Methyl ester sulfonate, *refined bleached deodorized stearin*, methyl ester, sulfonation

### PENDAHULUAN

Kebutuhan surfaktan anionik di Indonesia rata-rata masih dipenuhi dengan bahan impor. Sejalan dengan makin tinggi kebutuhan manusia akan bahan pembersih, maka kebutuhan bahan kimia ini juga akan meningkat. Metil Ester Sulfonat (MES) adalah salah satu surfaktan anionik, yang banyak digunakan untuk produk-produk pembersih seperti sabun dan deterjen dapat berperan sebagai pengganti anionik surfaktan *Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LABS)* dan *Branch Alkyl Benzene Sulfonate (BABS)* yang terbuat dari bahan petrokimia [1].

Banyak penelitian saat ini yang bertujuan mengembangkan surfaktan dari minyak alami karena mempunyai keunggulan seperti bahan baku bersifat terbarukan, dan teknologi pembuatannya lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan surfaktan yang menggunakan bahan baku petrokimia. Sumber bahan baku dari alam yang dapat digunakan dalam pembuatan surfaktan diantaranya adalah minyak sawit, minyak kelapa, minyak kacang kedelai dan lemak sapi. MES dapat dibuat dari metil ester (ME) asam lemak.

Asam lemak yang mempunyai atom  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$  berperan terhadap pembusaan, sedangkan asam lemak yang mempunyai atom  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$  berperan terhadap kekerasan dan deterjensi. Komposisi asam lemak metil ester seperti di atas dimiliki oleh stearin sawit seperti pada Tabel 1 [2].

**Tabel 1.** Perbandingan komposisi asam lemak pada ME dari beberapa jenis minyak.

Asam lemak	Kelapa $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$	Inti sawit $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$	Stearin sawit $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$	Tallow $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$
Kaprilat ( $\text{C}_8$ )	-	5,2	-	-
Kaprat ( $\text{C}_{10}$ )	-	4,4	-	-
Laurat ( $\text{C}_{12}$ )	71,5	51,0	0,2	-
Miristat ( $\text{C}_{14}$ )	28,0	15,0	1,5	3,1
Palmitat ( $\text{C}_{16}$ )	0,6	7,2	65,4	31,6
Stearat ( $\text{C}_{18}$ )	-	17,2	32,2	63,6
Arakidat ( $\text{C}_{20}$ )	-	-	0,7	1,8

Sumber : Chemington<sup>2</sup>

MES dapat dibuat melalui proses sulfonasi. Proses sulfonasi menghasilkan produk turunan

yang terbentuk melalui reaksi kelompok sulfat atau sulfonat dengan minyak, asam lemak (*fatty acid*), ester dan alkohol lemak (*fatty alcohol*).

Proses sulfonasi dapat dilakukan terhadap minyak yang mempunyai ikatan jenuh dan tak jenuh ataupun gugus hidroksil pada molekulnya. Pada dasarnya *reagent* yang bekerja pada reaksi sulfonasi adalah  $-SO_3$ , yang dapat diperoleh pada *reagent* gas  $SO_3$ , oleum ( $SO_3 \cdot H_2SO_4$ ),  $NaHSO_3$  ataupun  $H_2SO_4$  [3,4].

Teknologi yang digunakan dalam pembuatan MES adalah teknologi yang dikembangkan oleh Chemithon [2]. Pada teknologi Chemithon ini pembuatan MES dilakukan dengan mereaksikan ME asam lemak dengan gas  $SO_3$ . Ditinjau dari bahan bakunya, khusus dalam pengadaan gas  $SO_3$  di Indonesia sulit dilakukan, maka perlu menggunakan oleum.

*Refined Bleached Deodorized (RBD)* stearin merupakan hasil samping pembuatan minyak goreng dari *Crude Palm Oil (CPO)* yang terdiri dari asam lemak jenuh dan mempunyai atom  $C_{16}$ - $C_{18}$  dominan yang berperan terhadap kekerasan dan sifat deterjensi. Oleh karena itu untuk memanfaatkan hasil samping/limbah tersebut yang hingga saat ini belum pernah dilakukan penelitiannya, sehingga akan dicoba sebagai bahan baku pembuatan MES.

Ada beberapa penelitian yang beberapa tahun belakangan ini juga mencoba membuat MES diantaranya menggunakan metil ester minyak inti sawit (*CPO*) dan  $NaHSO_3$  sebagai bahan baku pembuatan MES dengan  $Al_2O_3$  sebagai katalis [7]. Hasil yang diperoleh belum mencantumkan konversi produk MES yang terbentuk. Karakteristik produk MES yang dihasilkan hanya mencakup pH, penurunan tegangan permukaan, peningkatan stabilitas emulsi, dan peningkatan daya tahan busa [7].

Proses pembuatan MES juga dilakukan menggunakan bahan baku *palm oil* yang diproses menjadi metil ester dan kemudian dihidrogenasi untuk mengurangi derajat kejenuhan metil ester.

Pembuatan MES dengan menggunakan metil ester yang dihidrogenasi terlebih dahulu, akan memperbesar biaya produksi karena hidrogenasi membutuhkan energi tambahan [8]. Selain itu pemakaian MES untuk komposisi *hand dishwashing detergent* [9].

Dengan pengembangan teknologi proses pembuatan MES dari *RBD* stearin, diharapkan surfaktan anionik ini dapat digunakan sebagai alternatif pengganti surfaktan anionik dari bahan petrokimia.

## METODE PERCOBAAN

### Peralatan

Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini adalah reaktor *falling film* yang dilengkapi dengan jaket pemanas. Sebagai sumber pemanas digunakan *water bath* yang mensirkulasikan air pemanas ke dalam jaket reaktor.

### Bahan

*RBD* stearin sebagai hasil samping pembuatan minyak goreng dipakai sebagai bahan baku mentah. *RBD* stearin ini diesterifikasi menjadi ME. ME tersebut dipakai sebagai salah satu reaktan pembuatan MES. Selain itu sebagai sumber  $-SO_3$  digunakan oleum. Bahan-bahan lain yang digunakan dalam proses ini adalah metanol, hidrogen peroksida, dan natrium hidroksida.

### Cara Kerja

Pembuatan MES dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan  $SO_3$  dari oleum di dalam reaktor *falling film* dengan membuat variasi suhu dan variasi perbandingan mol reaktan. Variasi suhu yang dilakukan adalah 60 °C, 70 °C, 80 °C, dan 90 °C, sedangkan variasi perbandingan mol oleum terhadap ME adalah 1 ; 1,2 ; 1,4 ; dan 1,6. Proses sulfonasi dilakukan selama 2 jam. Proses kemudian dilanjutkan dengan penambahan metanol untuk menghambat pembentukan *disalt* sebagai produk samping [6, 10]. Kemudian dilanjutkan dengan proses *bleaching* serta penetralan hasil produk MES [11]. Proses *bleaching* dilakukan dengan menambahkan  $H_2O_2$  ke dalam MES yang baru selesai disulfonasi.  $H_2O_2$  yang ditambahkan pada berbagai suhu *bleaching* sebanyak 40%.

Parameter analisis yang dilakukan terhadap produk MES adalah identifikasi gugus  $SO_3H$  yang bereaksi dengan metil ester dengan mengamati pola spektrum *FT-IR* menggunakan alat *IR Prestige 21 FT-IR* Shimadzu, kandungan bahan aktif dengan analisis menggunakan kromatografi gas GC-14A Shimadzu, kolom DB-5-MS 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m, suhu kolom 80 °C diprogram dengan kecepatan 5 °C/menit hingga 160 °C, detektor *FID* pada suhu 280 °C, gas pembawa He 4 mL/menit, analisis tegangan permukaan menggunakan alat *Torsion Balance for Surface & Interfacial*, penentuan bilangan iod berdasarkan pada ASTM D 2075-92 yang *reapproved* tahun 1998, serta pengamatan warna menggunakan Spektrofotometer *UV/VIS Hitachi Type* pada panjang gelombang 420 nm.

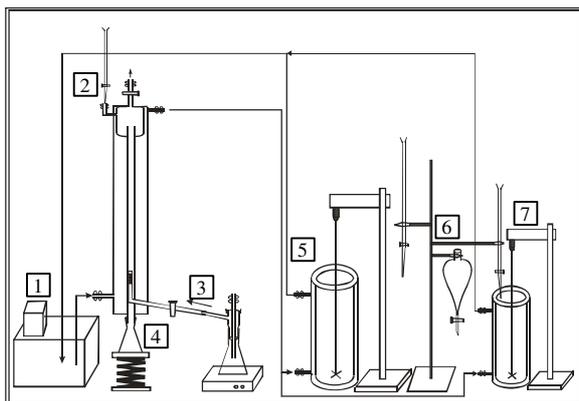
Proses pembuatan MES dapat digambarkan sebagai berikut :

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Terjadinya proses sulfonasi dapat dibuktikan atau diidentifikasi dengan berbagai cara diantaranya dengan menganalisis sampel menggunakan *FT-IR* yaitu dengan meneteskan larutan sampel pada pelet KBr. Terbentuknya gugus sulfonat dapat dilihat dengan munculnya puncak  $\text{SO}_3\text{H}$  pada angka gelombang  $1781,34 \text{ cm}^{-1}$  yang tidak ditemui pada senyawa metil ester *RBD* stearin, seperti terlihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Puncak pada  $3467,20 \text{ cm}^{-1}$  disebabkan oleh adanya vibrasi gugus  $-\text{OH}$  yang kemungkinan disebabkan oleh adanya kandungan air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) di dalam produk MES. Puncak-puncak pada  $2923 \text{ cm}^{-1}$  hingga  $2925 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi senyawa  $-\text{CH}_3$  dan  $-\text{CH}_2-$  baik di dalam metil ester *RBD* stearin maupun di dalam senyawa MES. Ini membuktikan kalau senyawa  $-\text{CH}_3$  dan  $-\text{CH}_2-$  sebagai ester tidak terbakar menjadi karbon.

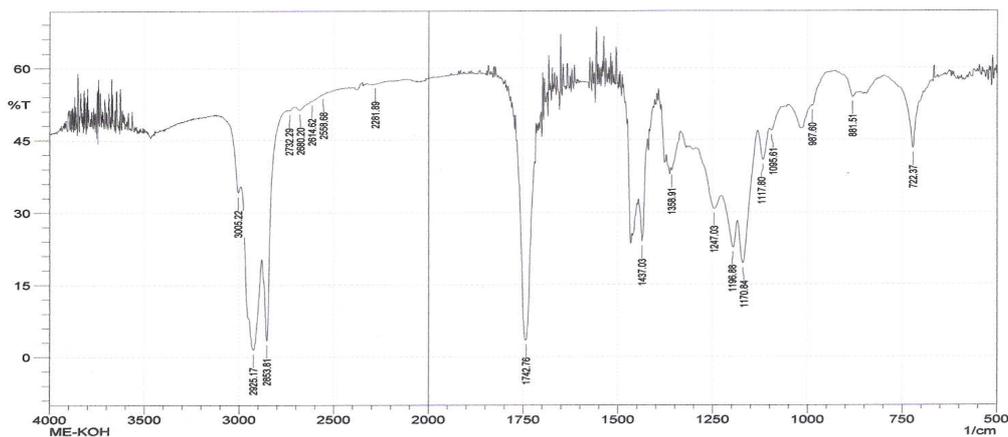
Disamping pengukuran dengan *FT-IR*, dilakukan juga analisis dengan menggunakan kromatografi gas (*GC*) terhadap metil ester dan MES.



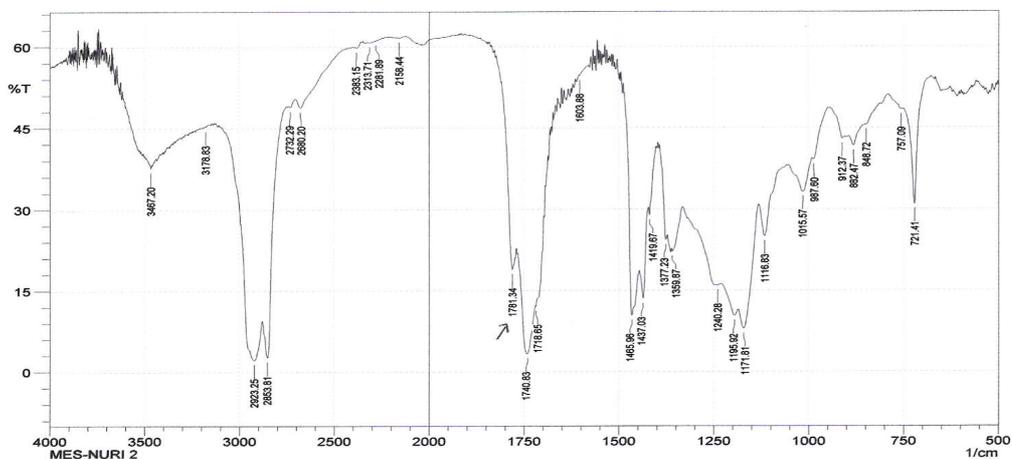
Keterangan gambar 1:

1. Sumber air panas
2. Metil ester
3. Sumber gas  $\text{SO}_3$
4. Metil ester asam sulfonat
5. Unit proses metilasi dan *bleaching*
6. Unit pemisahan MES dengan komponen lain
7. Unit netralisasi

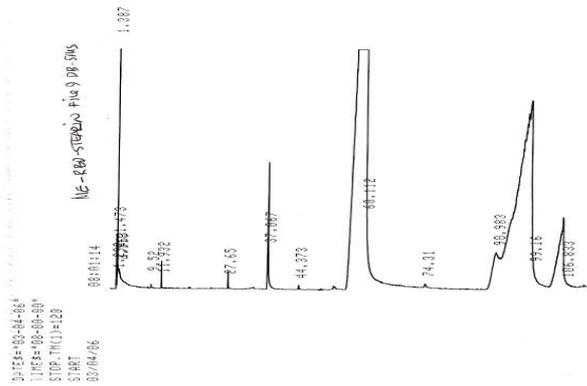
Gambar 1. Reaktor *falling film* dan unit proses pelengkap pembuatan MES.



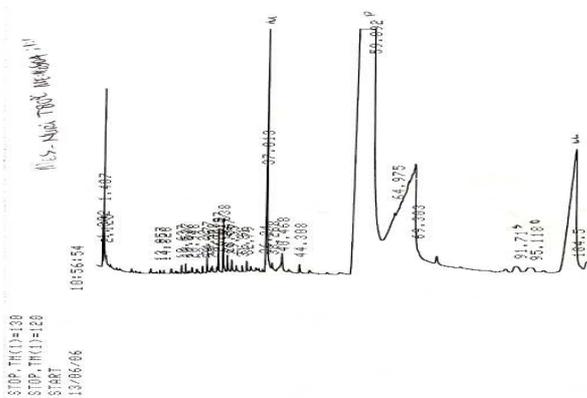
Gambar 2. Spektrum *FT-IR* metil ester



Gambar 3. Spektrum *FT-IR* MES dengan proses oleum



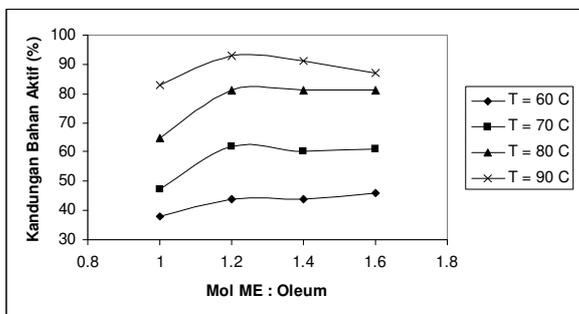
Gambar 4. Kromatogram metil ester RBD stearin



Gambar 5. Kromatogram metil ester sulfonat

Dari kromatogram GC, Gambar 4 dan Gambar 5, diperoleh data banyaknya metil ester yang bereaksi dengan  $\text{SO}_3$ . Banyaknya metil ester yang bereaksi dengan  $\text{SO}_3$  diistilahkan dengan kandungan bahan aktif. Nilai kandungan bahan aktif ini diperoleh dengan cara membandingkan data kromatogram metil ester RBD stearin dengan data kromatogram MES yang dihasilkan pada berbagai kondisi operasi.

Berdasarkan data kandungan bahan aktif yang diperoleh pada tiap-tiap kondisi operasi dapat ditinjau dari dua sisi yaitu pada suhu tertentu (Gambar 6) dan pada perbandingan mol tertentu (Gambar 7).



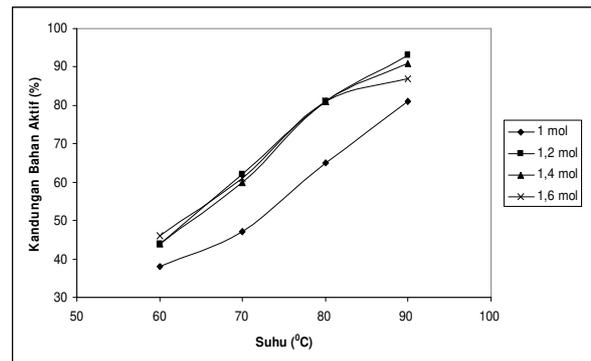
Gambar 6. Kurva pengaruh perbandingan mol reaktan terhadap kandungan bahan aktif MES pada suhu tertentu

Ditinjau dari suhu operasi, pada suhu 60 °C, 70 °C, 80 °C, dan 90 °C diperoleh kandungan bahan aktif

masing-masing adalah 46 %, 62 %, 81 %, dan 93 %. Hal ini dapat dikatakan bahwa semakin tinggi suhu sulfonasi maka kandungan bahan aktif yang diperoleh juga semakin besar. Suhu proses mempengaruhi energi aktivasi. Semakin tinggi suhu maka energi aktivasi semakin menurun, maka semakin cepat terjadi reaksi antara reaktan untuk membentuk produk.

Dari hasil yang diperoleh kenaikan kandungan bahan aktif dari 80 °C sampai dengan 90 °C tidak begitu signifikan terutama untuk perbandingan mol yang besar seperti 1,4 dan 1,6. Ini dapat dijelaskan bahwa reaksi sulfonasi ini bersifat eksotermis. Reaksi eksotermis merupakan reaksi yang dapat berlangsung dengan atau tanpa panas pada awal proses tetapi panas yang diinputkan itu harus dibatasi karena reaksi itu sendiri juga menghasilkan panas. Apabila terjadi akumulasi kelebihan panas akan menyebabkan ledakan. Hal ini dapat disimpulkan bahwa suhu 90 °C merupakan batas yang sesuai untuk proses sulfonasi MES selain kenaikan kandungan bahan aktif sudah tidak signifikan, dari segi proses masih termasuk aman. Apabila dilakukan pada suhu yang sangat tinggi, lebih dari 100 °C akan menyulitkan dalam mengontrol jalannya reaksi. Selain itu jika proses sulfonasi dilakukan pada suhu yang lebih tinggi maka ME akan terbakar menjadi karbon. Dari hasil kandungan bahan aktif yang diperoleh dapat dikatakan bahwa suhu optimal untuk proses sulfonasi ME menggunakan oleum dicapai pada suhu 90 °C karena pada saat itu terjadi reaksi optimum.

Gambar 7 di bawah ini menggambarkan pengaruh perbandingan mol reaktan yang kaitannya dengan kandungan bahan aktif dan suhu sulfonasi.

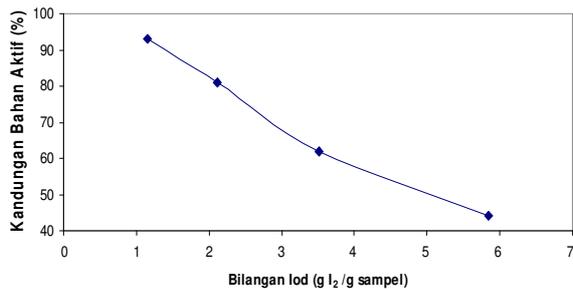


Gambar 7. Kurva pengaruh suhu sulfonasi terhadap kandungan bahan aktif MES pada perbandingan mol reaktan tertentu

Terlihat bahwa dengan perbandingan 1 mol antara oleum dengan ME memberikan kandungan bahan aktif yang lebih rendah dibandingkan dengan perbandingan mol reaktan yang lain pada setiap suhu reaksi. Untuk perbandingan mol reaktan 1,2 ; 1,4 dan 1,6 kandungan bahan aktif untuk setiap suhu hampir sama terlihat dari grafiknya yang hampir berimpit. Dari data percobaan ini dapat disimpulkan perbandingan

mol yang paling baik adalah 1,2 mol antara oleum terhadap ME dengan kandungan bahan aktif MES sebesar 93%. Hal ini dapat dijelaskan bahwa dengan memperbesar jumlah oleum tidak membuat gugus sulfat terikat lebih banyak ke metil ester. Kalau terjadi kelebihan mol oleum dalam reaksi sulfonasi maka akan terbentuk produk samping yaitu *di-sodium  $\alpha$ -sulfo fatty acid (di-salt)* [6].

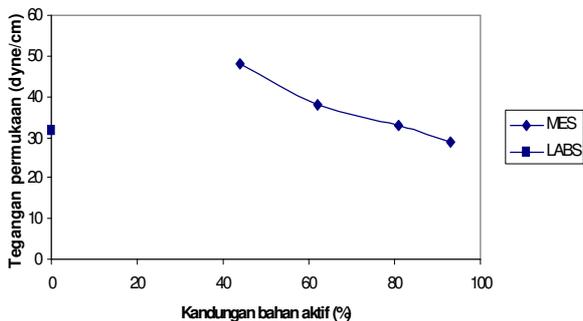
Ditinjau dari segi bilangan iod maka hasil yang diperoleh dapat digambarkan seperti pada Gambar 8.



Gambar 8. Kurva pengaruh kenaikan kandungan bahan aktif terhadap penurunan bilangan iod

Analisis bilangan iod hanya dilakukan untuk MES yang menghasilkan kandungan bahan aktif paling besar pada suhu sulfonasi 60 °C, 70 °C, 80 °C, dan 90 °C. Gambar 8 memperlihatkan semakin besar kandungan bahan aktif maka bilangan iodnya semakin kecil. Bilangan iod mengindikasikan ikatan rangkap yang terdapat dalam metil ester. Apabila bilangan iodnya menurun berarti semakin banyak metil ester yang mengandung ikatan rangkap (seperti metil oleat) yang telah bereaksi dengan gugus sulfonat membentuk MES.

Jika ditinjau dari segi tegangan permukaan MES yang dihasilkan pada penelitian ini mempunyai tegangan permukaan yang lebih rendah dari LABS. Hal ini dapat digambarkan pada Gambar 9.

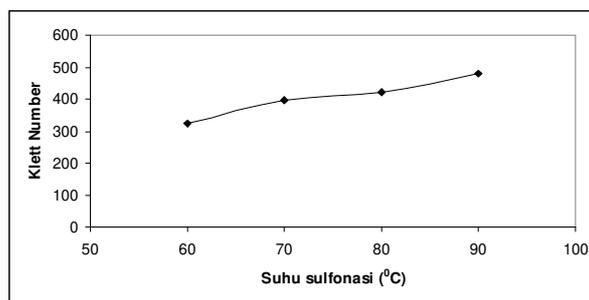


Gambar 9. Kurva pengaruh kandungan bahan aktif terhadap tegangan permukaan MES

MES yang diukur tegangan permukaannya adalah MES yang memiliki kandungan bahan aktif yang paling besar pada suhu sulfonasi 60 °C, 70 °C, 80 °C, dan 90 °C. Semakin tinggi kandungan bahan aktif yang terdapat dalam MES maka tegangan permukaan semakin menurun, sesuai dengan fungsinya bahwa

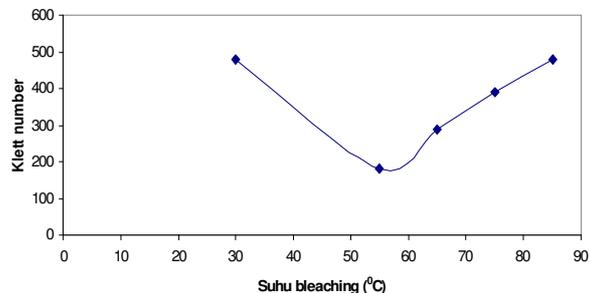
surfaktan adalah senyawa penurun tegangan permukaan. Jika dibandingkan dengan LABS yang mempunyai tegangan permukaan 31,6 dyne/cm maka MES mempunyai tegangan permukaan yang lebih rendah yaitu 29 dyne/cm.

Kualitas MES yang baik selain mempunyai kandungan bahan aktif yang tinggi, bilangan iod yang rendah, dan mempunyai tegangan permukaan yang rendah juga harus mempunyai warna yang putih. Semakin putih suatu produk, apabila diaplikasikan untuk pembuatan deterjen, maka tidak akan menimbulkan efek terhadap pakaian yang berwarna terang seperti putih saat dicuci. Hasil analisis warna MES pada berbagai suhu sulfonasi sebelum dilakukan *bleaching* tertera pada Gambar 10.



Gambar 10. Kurva pengaruh suhu sulfonasi terhadap warna MES

Terlihat bahwa dengan semakin tinggi suhu sulfonasi, maka warna yang dihasilkan semakin gelap yang ditandai dari nilai *klett number* semakin tinggi. Untuk mengatasi masalah ini, dilakukan proses *bleaching* dengan menggunakan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada suhu ruang ( $\pm 30$  °C) dan suhu 55 °C hingga 85 °C terhadap produk MES dengan kandungan bahan aktif 93 %. Proses *bleaching* pada suhu ruang, MES tidak mengalami perubahan warna dengan *klett number* tetap pada 480. Pada saat suhu *bleaching* dinaikkan ke 55 °C, kemudian divariasikan sehingga mencapai suhu 85 °C, dihasilkan warna MES seperti yang tertera pada Gambar 11.



Gambar 11. Kurva pengaruh suhu *bleaching* terhadap warna MES

Dari Gambar 11 dapat dilihat bahwa dengan dilakukan *bleaching* pada berbagai variasi suhu 55 °C hingga 85 °C maka warna MES menurun dari 480 menjadi 180 dengan suhu *bleaching* 55 °C.

## KESIMPULAN

Proses pembuatan MES dengan menggunakan metil ester dan oleum diperoleh kandungan bahan aktif sebesar 93 %. Nilai ini diperoleh dari suhu proses sulfonasi 90 °C dan perbandingan mol antara oleum dan metil ester 1,2. Untuk membuktikan bahwa telah terbentuk MES dilakukan analisis menggunakan *FT-IR* dan *GC*. Selain itu juga dilakukan analisis bilangan iod dan tegangan permukaan. Bilangan iod MES diperoleh sebesar 1,15 dan nilai ini turun dari 38,76 untuk metil ester. Sementara tegangan permukaan MES diperoleh sebesar 29 dyne/cm. Produk MES yang diinginkan berwarna terang dan lebih disukai berwarna putih, maka dilakukan proses *bleaching* pada suhu 55 °C dan diperoleh warna sebesar 180 *klett*.

## DAFTARACUAN

- [1]. COLIN A. HOUSTON and ASSOCIATES, *Methyl Ester Sulfonates – a New Life*, [www.caharesearch.comLAB.January.2001.pdf](http://www.caharesearch.comLAB.January.2001.pdf) (2001)
- [2]. W. BRAD SHEATS and NORMAN C. F, *Methyl Ester Sulfonate Product*, The Chemithon Corporation
- [3]. SADI, S, *Buletin PPKS* **2**(3) (2005) 155-164
- [4]. BERNARDINI, E., *Vegetable Oil and Fats Processin., II*. Interstampa, Rome, (1983)
- [5]. LOW COST, *Renewable Resource Surfactant*, In: *Technology Transfer (P&G)* [www.pgtechnologytransfer.com/global/techacg/techacg.nsf](http://www.pgtechnologytransfer.com/global/techacg/techacg.nsf)
- [6]. OGOSHI T., MIYAWAKI Y., *JAACS*, **62**(2) (1985)
- [7]. SURYANI A.E. HAMBALI dan K. SYAMSU, *Optimalisasi Proses Produksi Surfaktan Anionik Metil Ester Sulfonat Berbasis Minyak Sawit pada Skala Pilot Plant*, IPB (2003)
- [8]. AHMAD S., ISMAIL Z, MURAD Z, A. A. HALIZA and K. Y. CHEAH, *Palm-based Methyl Ester Sulphonates*, Malaysian Palm Oil Board, Ministry of Primary Industry, Malaysia, (2001)
- [9]. LEVITT D., OLSON K. E, SANDERS L. M and HODGE C. A., *Hand Dishwashing Detergent Composition and Methods for Manufacturing and Using*, US Patent 20040029757, (2004)
- [10]. PRIOR R., HOESEL R, PANTHEL G, HAAN, SCHMID K. H, METTMANN, COLIGNON D, ERKRATH, ROMMERSKIRCHEN H. J, ELLER D, SCHMID W, MONHEIM, RITTERBEX H and DUSSELDORF, *Control of Disalt in  $\alpha$ -Sulfofatty Acid Ester Surfactants*, US Patent 4.695.409, (1987)
- [11]. PRIOR R, HOESEL R, ROMMERSKIRCHEN H. J, DUSSELDORF and JOST F, *Process for the Production of Mobile Pastes of Washing Active  $\alpha$ -Sulfofatty Acid Ester Salts of High Solid Content*, US Patent 4.820.451, (1989)