

PENGARUH SUHU, LAMA PEMASAKAN, KONSENTRASI METANOL DAN SUHU PEMURNIAN TERHADAP BILANGAN IOD DAN BILANGAN ASAM SURFAKTAN DARI MINYAK INTI SAWIT**The effects of temperature, cooking time, methanol concentration and purification temperature on Iodine and acid numbers of palm kernel surfactant**

Oleh :
Sri Hidayati*

ABSTRACT

Methyl Ester Sulfonates surfactant is produced from sulphonation process between methyl ester and sulphonating agent, such as NaHSO₃. The purpose of these research were to obtain the optimum conditions (reaction temperature, sulphonation time, methanol concentration and purification temperature) of sulphonation process in producing MES from Palm Kernel Oil methyl ester and to investigate the characteristic of MES produced. Measurements conducted included iodine value and acid value. The experimental design used was Response Surface Methode (RSM) and Central Composite Design (CCD) of four factors. The analysis of resulted response surface indicated that the optimum conditions at MES production from methyl ester of PKO was obtained from the reaction temperature of 96,5°C, the sulphonation time of 4,3 hours, the methanol concentration of 26,6%, and the purification temperature of 45,5°C. The result of validation of optimum condition showed the acid value of 16,32 mg KOH/g sample and iodine value of 7,84 g iodine / 100 g sample.

Keywords: Sulphonation, iodine value, acid value, Palm Kernel Oil

PENDAHULUAN

Metil Ester Sulfonat (MES) merupakan salah satu jenis surfaktan anionik yang dapat dibuat menggunakan bahan baku metil ester dari minyak inti sawit dan metil ester dari minyak sawit kasar. Surfaktan merupakan bahan aktif permukaan yang dapat menurunkan tegangan permukaan antara dua fasa yang berbeda kepolarannya seperti minyak dan air sehingga dapat dimanfaatkan dalam proses pendesakan minyak bumi.

Faktor-faktor yang menentukan kualitas MES diantaranya adalah rasio mol reaktan, suhu, lama reaksi, konsentrasi gugus sulfat yang ditambahkan, agen pensulfonasi (NaHSO₃, H₂SO₄, gas SO₃), waktu, pH dan suhu netralisasi (Foster, 1996). Rasio mol reaktan merupakan salah satu faktor yang harus dikendalikan dalam proses sulfonasi untuk menghasilkan MES. Rasio mol reaktan sangat penting karena kelebihan reaktan menyebabkan reaksi samping berupa senyawa garam tidak diinginkan (Mac Arthur *et al.*, 1998).

Menurut Petrucci (1992) dan Saeni (1989), laju reaksi berkaitan erat dengan terjadinya reaksi kimia dari suatu zat membentuk hasil reaksi. Reaksi kimia terjadi sebagai akibat adanya tumbukan antara molekul-molekul dari zat yang bereaksi. Peningkatan fraksi molekul yang memiliki energi kinetik melebihi energi aktivasi dilakukan dengan meningkatkan suhu, karena itu suhu berpengaruh terhadap laju reaksi yaitu dapat meningkatkan laju reaksi. Tetapi peningkatan suhu lebih tinggi menyebabkan MES yang terbentuk terhidrolisis dan meningkatkan pembentukan senyawa garam yang tidak diinginkan (Mac Arthur *et al.*, 1998).

Menurut Ebbing dan Wrighton (1990), setiap reaksi kimia membutuhkan waktu berbeda dalam menyelesaikan reaksi sampai menghasilkan hasil reaksi, tergantung pada karakteristik pereaksi dan produk serta kondisi reaksi yang berlangsung. Pore (1993) telah melakukan sulfonasi menggunakan reaktan sodium bisulfat pada suhu 60-100°C selama 3-6 jam tanpa pemurnian dan menghasilkan MES dengan nilai tegangan permukaan 40,2 mN/m dan tegangan antar muka 9,7 mN/m.

Metil ester sulfonat yang belum dimurnikan masih mengandung komponen garam yang tidak diinginkan seperti disodium karboksi sulfonat (*disalt*). Keberadaan garam ini akan menurunkan kelarutan MES dalam air dingin, lebih sensitif terhadap air sadah, memiliki deterjensi 50% lebih rendah dan memiliki daya simpan produk yang rendah dan menurunkan kinerja MES terutama dalam kemampuan menurunkan tegangan antar muka/*interfacial tension* (IFT). Sheat dan Mac Arthur (2002) telah melakukan pemurnian dengan penambahan metanol sebanyak 31 sampai 40% sedangkan Sherry *et al.*, (1995) melakukan pemurnian pada MES dari minyak sawit C₁₆₋₁₈ dari CPO dengan metanol sebanyak 10 sampai 15% pada suhu 54°C mampu menurunkan *disalt* dari 6,1 menjadi 3%. Metanol pada proses pemurnian berfungsi mengurangi pembentukan garam disodium karboksi sulfonat dan mengurangi viskositas sehingga dapat meningkatkan transfer panas dalam proses pemurnian. Berdasarkan pertimbangan tersebut, maka faktor-faktor suhu sulfonasi, lama reaksi, konsentrasi metanol dan suhu pemurnian dikaji untuk dilakukan optimasi dalam penelitian ini.

* Staf Pengajar pada Jurusan Teknologi Pertanian
Fakultas Pertanian Universitas Lampung

METODE PENELITIAN

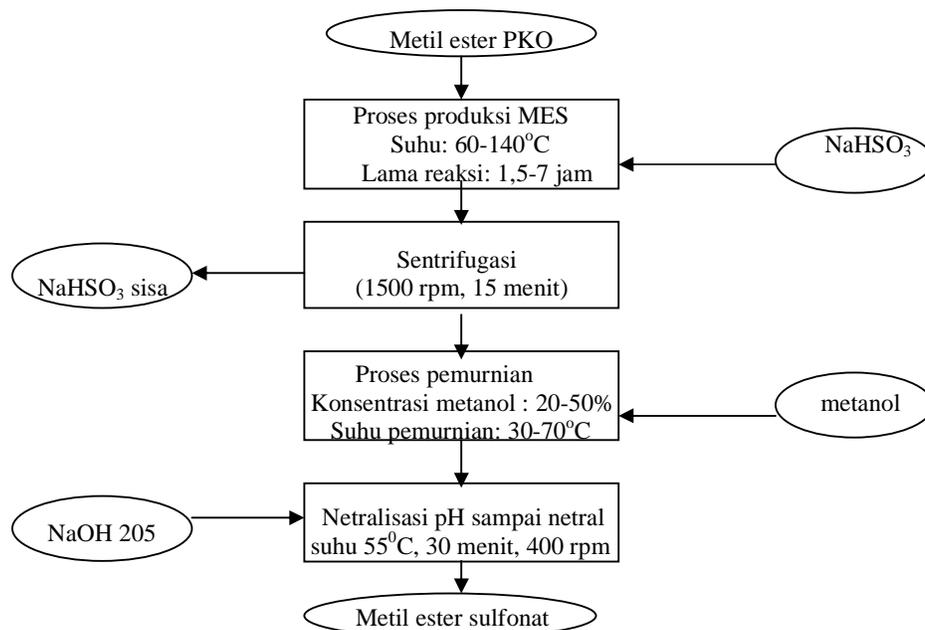
Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam pembuatan MES adalah seperangkat reaktor sulfonasi, sentrifugus, rotor penggerak, alat timbang dan alat analisis. Bahan yang digunakan adalah: Metil ester dari PKO yang diperoleh dari PT. Ecogreen Oleochemical, Batam. Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah NaHSO_3 teknis, metanol dan bahan kimia untuk analisis.

Pelaksanaan Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan optimasi terhadap suhu reaksi, lama reaksi, konsentrasi metanol dan suhu pemurnian dengan menggunakan NaHSO_3 sebagai bahan pensulfonasi. Metil Ester

Sulfonat dibuat dengan bahan baku metil ester dari PKO, menggunakan suhu reaksi $60-40^\circ\text{C}$, lama reaksi adalah 1,5-7,5 jam. Kisaran penelitian berdasarkan hasil penelitian Pore (1993). Proses pemurnian MES menggunakan metanol dengan konsentrasi 10 - 50% (v/v) dan suhu pemurnian $30-70^\circ\text{C}$. Kisaran konsentrasi berdasarkan hasil penelitian Sherry (1995) dan Sheats dan Mac Arthur (2002). Analisis yang dilakukan terhadap produk yang dihasilkan meliputi bilangan iod (AOAC, 1995) dan bilangan asam (AOAC, 1995). Desain eksperimen dan analisis hasil optimasi variabel proses dilakukan dengan menggunakan *Central Composite Design* dan *Response Surface Methode* (RSM). Proses Produksi MES dapat dilihat pada Gambar 1



Gambar 1. Diagram alir proses produksi MES dari metil ester PKO menggunakan NaHSO_3 (modifikasi Sheats dan Mac Arthur, 2002).

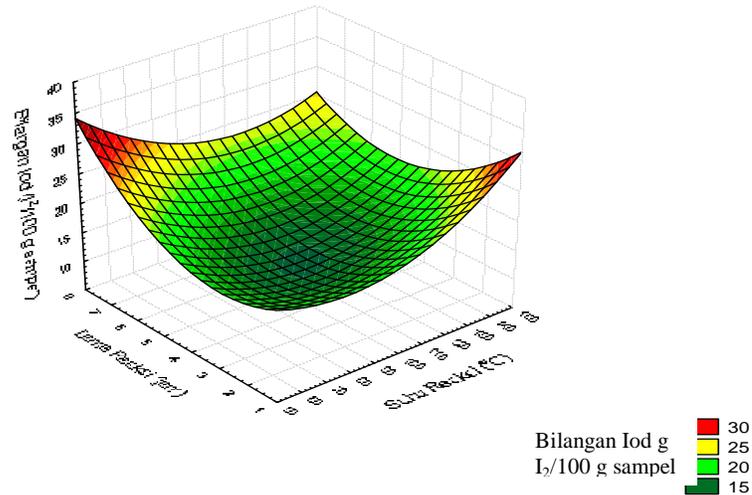
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Suhu, Lama Reaksi, Konsentrasi Metanol dan Suhu Pemurnian terhadap Bilangan Iod MES dari Metil Ester berbasis PKO

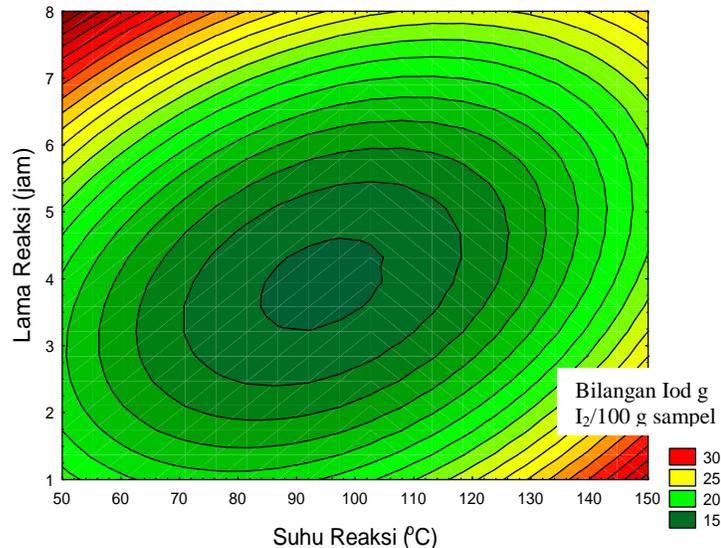
Bilangan Iod merupakan salah satu parameter yang dapat digunakan sebagai indikator untuk mengetahui jumlah ikatan rangkap. Metil ester yang memiliki jumlah ikatan rangkap lebih banyak akan memiliki bilangan iod yang lebih tinggi dibandingkan dengan metil ester yang memiliki jumlah ikatan rangkap yang lebih sedikit. Penetapan bilangan iod dilakukan untuk mengetahui keberhasilan adisi gugus sulfonat ke dalam rantai metil ester untuk membentuk gugus sulfonat. MES yang sempurna adalah proses sulfonasinya yang menghasilkan bilangan iod yang rendah karena semua ikatan rangkap sudah diadisi secara sempurna.

Hasil pada rancangan faktorial dan titik pusat menunjukkan respon bilangan iod yang dihasilkan oleh proses sulfonasi metil ester berbasis PKO pada penelitian ini berkisar antara 7,63–34,23 gram Iod/100 gram sampel.

Pore (1993) menyatakan bahwa untuk proses sulfonasi dengan menggunakan sodium bisulfite memerlukan suhu $60-100^\circ\text{C}$ dan lama waktu antara 3-6 jam bahkan berlebih bila tidak menggunakan katalis, sehingga rentang lama reaksi pada penelitian ini menghasilkan hasil yang tidak berbeda nyata pada uji bilangan iod. Peningkatan suhu, lama reaksi, konsentrasi metanol dan suhu pemurnian akan meningkatkan bilangan iod. Perlakuan dengan suhu reaksi $96,5^\circ\text{C}$, lama reaksi 4,3 jam, konsentrasi metanol 26,6% dan suhu pemurnian $45,5^\circ\text{C}$ menghasilkan bilangan iod paling rendah (Gambar 2 dan 3).



Gambar 2. Permukaan respon bilangan iod sebagai fungsi dari lama reaksi dan suhu reaksi pada MES dari metil ester PKO.

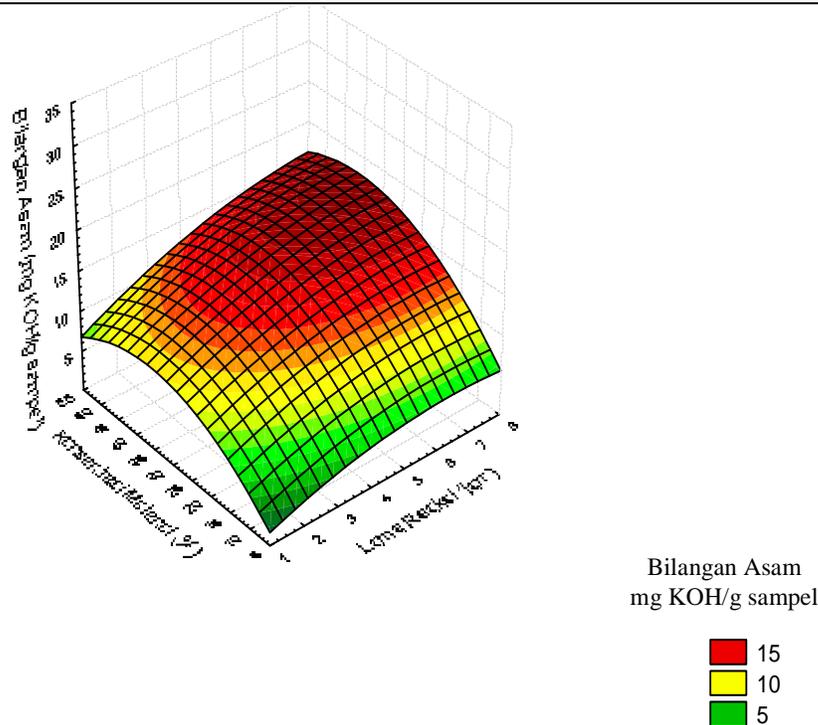


Gambar 3. Kontur respon nilai bilangan iod sebagai fungsi dari lama reaksi dan suhu reaksi pada MES dari metil ester PKO.

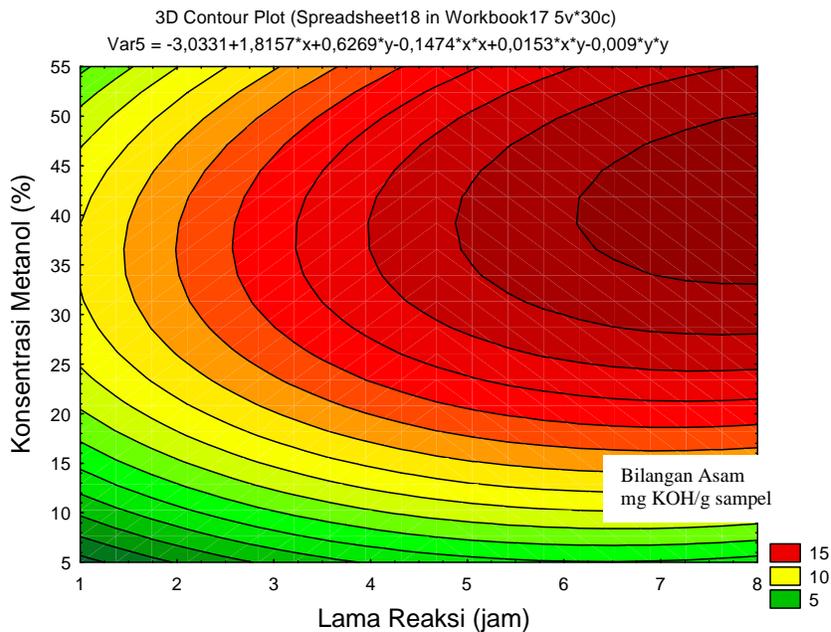
Hal ini karena semakin tinggi suhu dan lama reaksi menyebabkan tumbukan partikel sodium bisulfite dengan metil ester semakin mempercepat reaksi kerusakan sehingga meningkatkan bilangan iod akibat pembentukan senyawa-senyawa hasil degradasi. Senyawa peroksida yang dihasilkan pada proses oksidasi termal mampu mengoksidasi asam lemak yang masih utuh dengan cara melepas 2 atom hidrogen sehingga membentuk ikatan rangkap baru dan selanjutnya direduksi membentuk oksida. Terbentuknya peroksida disusul dengan terbentuknya ikatan rangkap baru akan menghasilkan persenyawaan aldehid dan asam jenuh dengan berat molekul lebih rendah sehingga hal ini berimplikasi pada peningkatan bilangan iod (Ketaren, 1986).

Pengaruh Suhu, Lama Reaksi, Konsentrasi Metanol dan Suhu Pemurnian terhadap Bilangan Asam MES dari Metil Ester berbasis PKO

Bilangan asam adalah bilangan yang menunjukkan banyaknya miligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram minyak (Ketaren, 1986). Hasil pada rancangan faktorial dan titik pusat menunjukkan respon bilangan asam yang dihasilkan oleh proses sulfonasi metil ester berbasis PKO pada penelitian ini berkisar antara 4,11-29,37 mg KOH/g sampel. Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa bilangan asam pada penggunaan MES dari metil ester berbasis PKO dipengaruhi oleh lama reaksi dan konsentrasi metanol. Semakin besar konsentrasi metanol dan semakin lama reaksi terjadi akan meningkatkan bilangan asam (Gambar 4 dan 5).



Gambar 4. Permukaan respon bilangan asam sebagai fungsi dari lama reaksi dan konsentrasi metanol pada MES dari metil ester PKO.



Gambar 5. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari lama reaksi dan konsentrasi metanol pada MES dari metil ester PKO.

Peningkatan bilangan asam terjadi pada lama reaksi > 6 jam dan konsentrasi metanol > 25%. Hal ini diperkirakan bahwa semakin lama reaksi dan semakin besar konsentrasi metanol mengakibatkan reaksi tumbukan antar partikel Na-bisulfit dengan metil ester akan semakin cepat dan semakin tinggi gugus sulfonat yang dihasilkan sehingga meningkatkan bilangan asam. Hasil penelitian Dunn (2002) menunjukkan bahwa peningkatan suhu dari 75°C

menjadi 125°C selama 6 jam pada pemanasan metil ester dari kedelai akan meningkatkan bilangan asam dari 1,61 mg KOH/gram sampel menjadi 4,22 mg KOH/gram sampel. Peningkatan terjadi akibat dekomposisi hidroperoksida yang menghasilkan asam karboksilat, keton dan epoksida sehingga terjadi peningkatan bilangan asam. Peningkatan suhu dan lama reaksi akan menyebabkan peningkatan pembentukan sulfon dan reaksi samping seperti asam-

asam berantai pendek seperti aldehid dan keton, pada degradasi yang lebih lanjut akan menghasilkan pembentukan asam sulfur yang menyebabkan peningkatan bilangan asam (Moreno *et al.*, 1988; Hu dan Tuvell, 1986; Dunn, 2002). Peningkatan konsentrasi metanol akan meningkatkan bilangan asam karena metanol berfungsi sebagai penghantar panas dan membantu reaksi yang mempercepat pembentukan asam sulfonat (Sheats, 2003).

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu, lama reaksi dan konsentrasi metanol akan meningkatkan bilangan iod dan bilangan asam. Hasil analisis permukaan respon menunjukkan bahwa kondisi kombinasi perlakuan optimum pada proses produksi MES dari metil ester PKO terjadi pada suhu reaksi 96,5°C, lama reaksi 4,3 jam, konsentrasi metanol 26,6%, dan suhu pemurnian 45,5°C. Validasi kondisi proses optimum menghasilkan bilangan iod 7,84 g Iod/100 g sampel dan bilangan asam 16,32 mg KOH/g sampel

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 1995. Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist (AOAC). Washington..
- Dunn, R. 2002. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soya (biodiesel). *J.Am. Oil. Chem. Soc*; 79(9):915-919.
- Ebbing, D.D. and M.S Wrighton. 1990. General Chemistry 3rd Edition. USA: Houghton Mifflin Company.
- Foster, N.C. 1996. Sulfonation and Sulfation Processes. In : Soap and Detergents : A Theoretical and Practical Review. Spitz, L. (Ed). AOCS Press. Illinois.
- Hu, P.C. and M.E. Tuvell. 1988. A mechanistic approach to the thermal degradation of α olefin sulfonates. *J.Am.Oil.Chem.Soc*; 65(6):1007-1012.
- Ketaren, S. 1986. Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan. UI Press Jakarta
- MacArthur, B.W., B. Brooks; W.B. Sheats and N.C. Foster. 1998. Meeting the Challenge of Methyl Ester Sulfonation. [terhubung berkala]. <http://www.chemithon.com> [20 Agustus 2002].
- Moreno, J.B., J. Bravo and J.L. Berna. 1988. Influence of sulfonated material and its sulfone content on the physical properties of linier alkyl benzene sulfonates. *J. Am. Oil. Chem. Soc*; 65 (6): 1000-1006.
- Petrucci, R.H. 1992. Kimia Dasar: Prinsip dan Terapan Modern. Erlangga. Jakarta.
- Pore, J. 1993. Oil and Fat Manual. Intercept Ltd. New York.
- Saeni, M.S. 1989. Kimia Fisik I. Pusat Antar Universitas Bioteknologi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Sheats, W.B. and B.W. Mac Arthur. 2002. Methyl Ester Sulfonate Products. [terhubung berkala]. <http://www.chemithon.com> [26 Februari 2003].
- Sherry, A.E., B.E. Chapman; M.T. Creedon; J.M. Jordan and R.L. Moese. 1995. Nonbleach process for the purification of palm c16-18 methyl ester sulfonates. *J. Am. Oil. Chem. Soc*; 72 (7) : 835-841.