

Sodium Bisulfite as SO₃ Source for Synthesis of Methyl Ester Sulfonate Using RBD Stearin as Raw Material

Dieni Mansur¹, Nuri Astrini¹, dan Tasrif¹

Abstract—Methyl Ester Sulfonate (MES) is an anionic surfactant that be used for making cleansing products. MES is a biodegradable product because it is made from vegetable oil. MES can replace LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate) and AS (Alcohol Sulfate) that made from petrochemical substances. Process synthesis of MES was required the source of SO₃ which can be obtained from sodium bisulfite. Various of process variables such as temperature and mole ratio between SO₃ and methyl ester was required to get the optimal condition of sulfonation process using falling film reactor. In this research was obtained optimal temperature at 90°C and mole ratio between sodium bisulfate and methyl ester was 1.6 : 1 giving active matter 32%. The qualities of obtained MES have near to the quality of MES of Chemithon and of LAS. Iod value and color of MES of Chemithon were 0.1–1 and ≤ 100 klett respectively while in this research was 6.11 for iod value and 135 klett for the color. Surface tension of LAS was 31.6 dyne/cm while MES as the experimental product rest at 50 dyne/cm.

Keywords—Methyl Ester Sulphonate, RBD stearin, Methyl ester, Sulphonation, Falling film reactor, Sodium bisulphate, LAS.

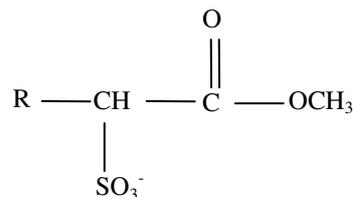
I. PENDAHULUAN

Metil Ester Sulfonat (MES) diperkirakan akan menjadi salah satu surfaktan yang sangat penting untuk tahun-tahun mendatang mengingat kebutuhan industri sabun dan deterjen akan semakin meningkat seiring dengan peningkatan konsumsi masyarakat. Selain itu, MES juga memiliki beberapa keunggulan, yaitu bersifat terbarukan (*renewable resources*), lebih bersih dan ramah lingkungan, secara alami mudah terdegradasi (*biodegradable*) dan memiliki sifat deterjensi yang baik walaupun digunakan pada air dengan tingkat kesadahan yang cukup tinggi [3].

Menurut Sadi [2] surfaktan MES mempunyai prospek yang cukup baik sebagai bahan baku deterjen. Alasan utama belum mampunya MES menggantikan linear alkylbenzene sulfonat (LAS) dan alkohol sulfat (AS), yang terbuat dari bahan sintesis minyak bumi (petrokimia), sebagai surfaktan anionik terbesar adalah belum sempunanya teknologi sulfonasi untuk memproduksi MES. Padahal MES mempunyai banyak kelebihan dibanding LAS dan AS [2].

Menurut Watkins [3] surfaktan MES termasuk golongan surfaktan anionik, yaitu surfaktan yang bermuatan negatif dalam bagian aktif permukaan (*surface active*) atau pusat hidrofobiknya (misalnya RCOO-Na, R adalah

fatty hidrophobe). Struktur kimia metil ester sulfonat (MES) adalah sebagai berikut [3].



Gambar 1. Struktur Kimia Metil Ester Sulfonat

Banyak penelitian saat ini 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 adalah minyak sawit, minyak kelapa, minyak kacang kedelai dan juga lemak sapi. Senyawa metil ester sulfonat (MES) dapat dibuat dari metil ester asam lemak. Asam lemak yang mempunyai atom C₁₂–C₁₄ berperan terhadap pembusaan, sedangkan asam lemak yang mempunyai atom C₁₆–C₁₈ berperan terhadap kekerasan dan deterjensi. Komposisi asam lemak metil ester seperti di atas dimiliki oleh stearin sawit seperti terlihat pada Tabel 1 [3].

Beberapa negara hingga saat ini melakukan pembuatan MES menggunakan teknologi yang dimiliki oleh Chemithon. Pada teknologi Chemithon ini pembuatan MES dilakukan dengan mereaksikan metil ester asam lemak dengan gas SO₃ [4].

Proses pembentukan MES dari ester asam lemak dapat dideskripsikan seperti pada Gambar 2 [5]. Ditinjau dari bahan bakunya, khusus dalam pengadaan gas SO₃ di Indonesia sulit dilakukan. Selain itu reaksi gas SO₃ dengan bahan organik cukup cepat pada berbagai kemungkinan reaksi. Proses ini cukup rumit sehingga diperlukan kontrol proses yang ketat. Oleh karena itu SO₃ dapat diganti dengan bahan lain yang lebih mudah untuk ditangani seperti natrium bisulfat.

Pada prakteknya proses pembuatan MES sangat kompleks, terutama karena tahap sulfonasi membutuhkan SO₃ berlebih (*excess*). SO₃ berlebih dibutuhkan karena reaksi sulfonasi berlangsung melalui satu atau lebih intermediet. Oleh karena itu kelebihan molar SO₃ sebesar 15-30 % dan suhu setinggi 90°C dilaksanakan di industri untuk memperoleh laju reaksi dan hasil (*yield*) yang baik [6].

Naskah diterima 23 Januari 2007; selesai revisi pada 1 April 2008

¹ Dieni M., Nur Astrini, dan Tasrif adalah peneliti Pusat Penelitian Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, INDONESIA (e-mail: dieni_chemistry_lipi@yahoo.com)

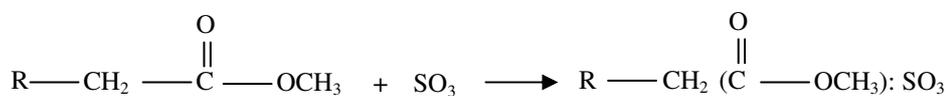
TABEL 1
PERBANDINGAN KOMPOSISI ASAM LEMAK PADA METIL ESTER DARI
BEBERAPA JENIS MINYAK

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

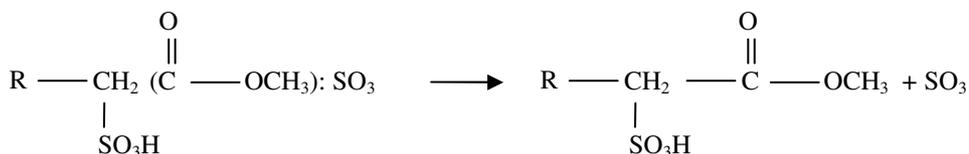
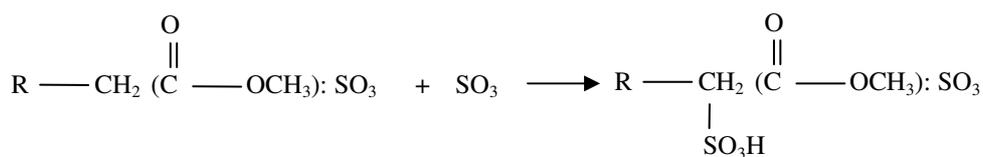
Sumber: Chemithon

Refined Bleached Deodorized stearin (RBD stearin) merupakan hasil samping pembuatan minyak goreng dari minyak sawit (*Crude Palm Oil*). RBD stearin ini terdiri dari asam lemak yang mempunyai atom C₁₆-C₁₈ dominan yang berperan terhadap kekerasan dan sifat deterjensi. Oleh karena itu, untuk diversifikasi hasil samping tersebut maka RBD stearin dicoba dipakai sebagai bahan baku pembuatan MES.

Penelitian ini ditujukan untuk mendapatkan kondisi proses optimum sehingga diperoleh kualitas MES yang baik dengan cara membandingkan dengan kualitas LAS yang sekarang ini digunakan sebagai bahan baku pembuat deterjen. Kualitas MES ditentukan dari kandungan bahan aktif, bilangan iod, tegangan permukaan, dan warna.



Metil Ester Asam Lemak



Metil Ester Sulfonat

Gambar 2. Skema Pembentukan Metil Ester Asam Lemak menjadi MES

II. PROSEDUR PERCOBAAN

Penelitian ini diawali dengan mempersiapkan berbagai macam peralatan dan bahan yang akan digunakan.

A. Peralatan

Peralatan yang digunakan 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. Metil ester mengalir di dinding reaktor dari atas ke bawah. Natrium bisulfid dipanaskan dan gas SO₃ yang

terbentuk dikontakkan dengan metil ester dengan arah dari bawah ke atas. Produk MES ditampung di bawah reaktor.

B. Bahan

RBD (Refined Bleached Deodorized) stearin sebagai hasil samping pembuatan minyak goreng dipakai sebagai bahan baku mentah. RBD stearin ini ditransferifikasi menjadi metil ester. Sifat kimia dan fisik metil ester yang digunakan terlihat pada Tabel 2.

TABEL 2
SIFAT-SIFAT KIMIA DAN FISIK METIL ESTER

No.	Parameter	Sifat-sifat
1	Rumus kimia	$C_nH_{2n+1}COOCH_3$ dan $C_nH_{2n}COOCH_3$
2	Fase	Cair
3	Densitas	870 – 880 kg/m ³ pada 25°C
4	Titik beku	7 - 15°C
5	Titik didih	245 – 270°C
6	Viskositas	0,0023 Ns/m ²
7	Bil asam	0.6
8	Bil iod	38,76

Metil ester dipakai sebagai salah satu reaktan pembuatan MES. Selain metil ester juga digunakan natrium bisulfit, NaHSO₃ (konsentrasi 39% dari Merck) sebagai sumber SO₃. Bahan-bahan lain yang digunakan dalam proses ini adalah metanol 95%, hidrogen peroksida (konsentrasi 35% dari Merck), dan larutan natrium hidroksida 10%.

III. METODOLOGI

Sebelum proses sulfonasi, terlebih dahulu dilakukan transesterifikasi terhadap RBD stearin. Pada proses transesterifikasi, RBD stearin direaksikan dengan metanol menggunakan KOH sebagai katalis. Setelah proses transesterifikasi berlangsung selama 2 jam akan terbentuk 2 lapisan produk yaitu metil ester bagian atas dan gliserol bagian bawah. Kedua lapisan ini dipisahkan, kemudian metil ester yang diperoleh dicuci dengan aquades sampai diperoleh pH netral. Selanjutnya dilakukan evaporasi untuk menghilangkan air yang ada di dalam metil ester.

Pembuatan metil ester sulfonat dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan SO₃ dari natrium bisulfit yang dipanaskan pada temperatur 90°C dan teroksidasi di dalam reaktor *falling film* dengan adanya aliran oksigen. Pada penelitian ini dibuat variasi suhu dan variasi perbandingan mol reaktan. Variasi suhu yang dilakukan adalah 60, 70, 80, dan 90°C, sedangkan variasi perbandingan mol natrium bisulfit terhadap metil ester adalah 1:1 ; 1,2:1 ; 1,4:1 ; dan 1,6:1. Proses sulfonasi dilakukan selama 2 jam. Proses kemudian dilanjutkan dengan penambahan metanol untuk menghambat pembentukan Na-salt (produk samping) dan dilanjutkan dengan proses *bleaching* serta penetralan hasil produk MES. Parameter analisis yang dilakukan terhadap produk MES adalah identifikasi gugus SO₃H yang bereaksi dengan metil ester dengan mengamati pola spektrum FT-IR menggunakan alat IR Prestige 21 FT-IR Shimadzu, kandungan bahan aktif dengan analisa menggunakan gas kromatografi GC-14A Shimadzu, kolom DB-5-MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, 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, tegangan permukaan menggunakan alat Torsion Balance for Surface

& Interfacial, serta pengamatan warna menggunakan Spektrofotometer UV/VIS Hitachi Type pada panjang gelombang 420 nm. Proses pembuatan MES dapat digambarkan seperti terlihat pada diagram alir Gambar 1.

IV. METODOLOGI

Sebelum proses sulfonasi, terlebih dahulu dilakukan transesterifikasi terhadap RBD stearin. Pada proses transesterifikasi, RBD stearin direaksikan dengan metanol menggunakan KOH sebagai katalis. Setelah proses transesterifikasi berlangsung selama 2 jam akan terbentuk 2 lapisan produk yaitu metil ester bagian atas dan gliserol bagian bawah. Kedua lapisan ini dipisahkan, kemudian metil ester yang diperoleh dicuci dengan aquades sampai diperoleh pH netral. Selanjutnya dilakukan evaporasi untuk menghilangkan air yang ada di dalam metil ester.

Pembuatan metil ester sulfonat dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan SO₃ dari natrium bisulfit yang dipanaskan pada temperatur 90°C dan teroksidasi di dalam reaktor *falling film* dengan adanya aliran oksigen. Pada penelitian ini dibuat variasi suhu dan variasi perbandingan mol reaktan. Variasi suhu yang dilakukan adalah 60, 70, 80, dan 90°C, sedangkan variasi perbandingan mol natrium bisulfit terhadap metil ester adalah 1:1 ; 1,2:1 ; 1,4:1 ; dan 1,6:1. Proses sulfonasi dilakukan selama 2 jam. Proses kemudian dilanjutkan dengan penambahan metanol untuk menghambat pembentukan Na-salt (produk samping) dan dilanjutkan dengan proses *bleaching* serta penetralan hasil produk MES. Parameter analisis yang dilakukan terhadap produk MES adalah identifikasi gugus SO₃H yang bereaksi dengan metil ester dengan mengamati pola spektrum FT-IR menggunakan alat IR Prestige 21 FT-IR Shimadzu, kandungan bahan aktif dengan analisa menggunakan gas kromatografi GC-14A Shimadzu, kolom DB-5-MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, 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, tegangan permukaan menggunakan alat Torsion Balance for Surface & Interfacial, serta pengamatan warna menggunakan Spektrofotometer UV/VIS Hitachi Type pada panjang gelombang 420 nm. Proses pembuatan MES dapat digambarkan seperti terlihat pada diagram alir Gambar 3.

V. HASIL DAN PEMBAHASAN

Terjadinya proses sulfonasi dapat dibuktikan atau diidentifikasi dengan berbagai cara diantaranya dengan menganalisa sampel menggunakan FT-IR yaitu dengan meneteskan larutan sampel pada pellet KBr. Terbentuknya gugus sulfonat dapat dilihat dengan munculnya puncak SO₃H pada angka gelombang 1781,34 cm⁻¹ yang tidak ditemui pada senyawa metil ester RBD stearin, seperti terlihat pada Gambar 4 dan 5.

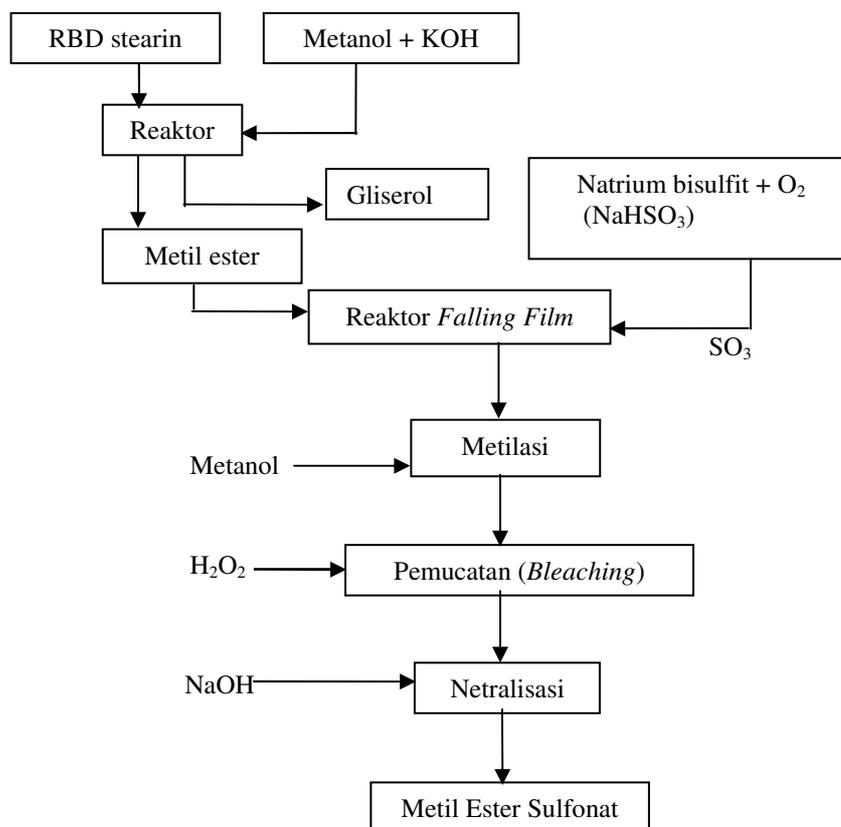
Puncak pada 3467,20 cm⁻¹ disebabkan oleh adanya vibrasi gugus -OH yang kemungkinan disebabkan oleh adanya kandungan air (H₂O) di dalam produk MES. Puncak-puncak pada 2923–2925 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi senyawa -CH₃ dan -CH₂- baik di dalam metil ester RBD stearin maupun di dalam senyawa

MES. Hal ini membuktikan bahwa senyawa $-CH_3$ dan $-CH_2-$ sebagai ester tidak terbakar menjadi karbon.

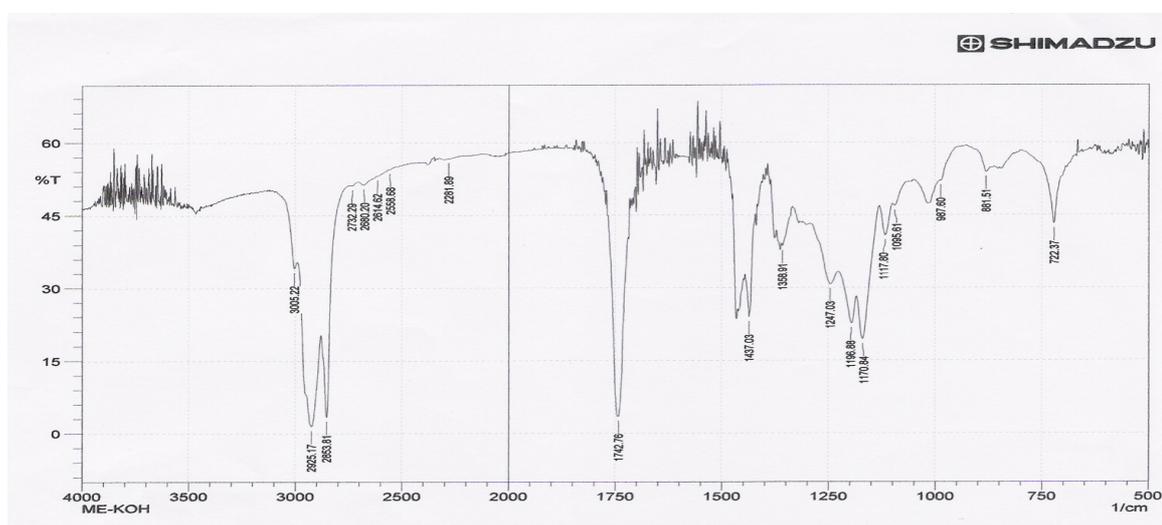
Disamping pengukuran dengan FTIR juga dilakukan analisa terhadap metil ester dan MES yang diperoleh dengan menggunakan kromatografi gas (GC). Dari kromatogram GC, Gambar 6 dan Gambar 7, diperoleh data banyaknya metil ester yang bereaksi dengan SO_3 (kandungan bahan aktif) dengan cara membandingkan data kromatogram metil ester RBD stearin dengan data kromatogram MES yang dihasilkan pada berbagai kondisi operasi.

Berdasarkan data kandungan bahan aktif yang diperoleh pada setiap kondisi operasi dapat ditinjau dari dua sisi yaitu pada suhu tertentu (Gambar 8) dan pada perbandingan mol tertentu (Gambar 9).

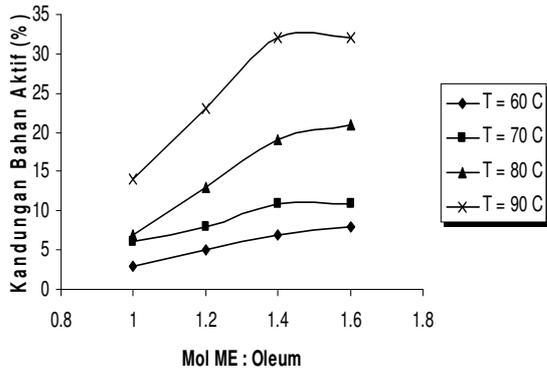
Ditinjau dari suhu operasi, pada suhu 60, 70, 80, dan 90 °C diperoleh kandungan bahan aktif secara berurutan sebesar 8, 11, 21, dan 32 %. Hal ini dapat dikatakan bahwa semakin tinggi suhu sulfonasi maka kandungan bahan aktif yang diperoleh juga semakin besar. Suhu proses mempengaruhi energi aktivasi. Semakin tinggi suhu maka energi aktivasi semakin menurun, maka semakin cepat terjadi reaksi antar reaktan untuk membentuk produk. Dari hasil kandungan bahan yang diperoleh dapat dikatakan bahwa suhu optimal untuk proses sulfonasi metil ester menggunakan natrium bisulfit dicapai pada suhu 90°C karena pada saat itu terjadi reaksi optimum.



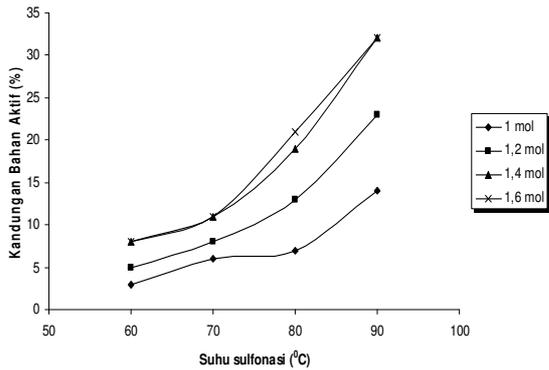
Gambar 3. Proses Pembuatan MES



Gambar 4. Spektrum FT-IR Metil Ester



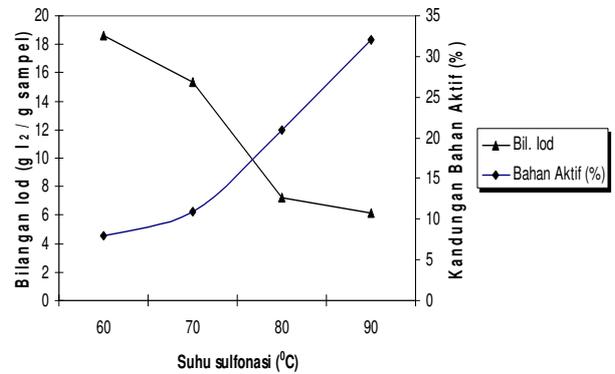
Gambar 8. Kurva pengaruh perbandingan mol reaktan terhadap kandungan bahan aktif MESs pada suhu tertentu



Gambar 9. Kurva pengaruh suhu sulfonasi terhadap kandungan bahan aktif MES pada perbandingan mol reaktan tertentu

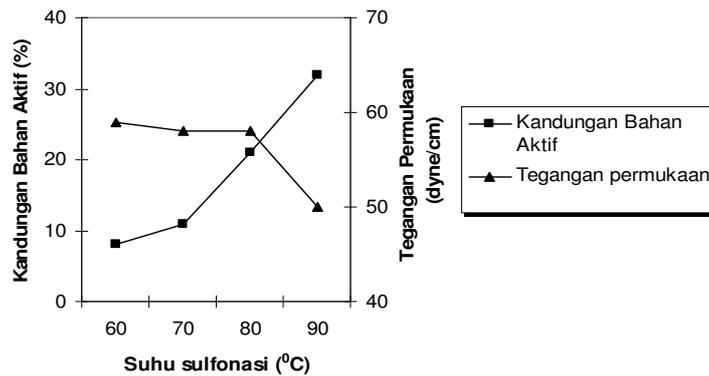
Jika ditinjau dari segi penurunan tegangan permukaan maka dapat digambarkan seperti pada Gambar 9. Semakin tinggi kandungan bahan aktif yang terdapat dalam MES, maka tegangan permukaan semakin menurun, sesuai dengan fungsinya bahwa surfaktan adalah senyawa penurun tegangan permukaan. Jika dibandingkan de-

ngan LAS yang mempunyai tegangan permukaan 31,6 dyne/cm maka MES yang diproses dengan natrium bisulfit ini masih di atasnya. Hal ini disebabkan kandungan bahan aktif yang masih rendah. Tegangan permukaan yang paling optimum dicapai pada 50 dyne/cm untuk MES dengan yang diproses pada suhu 90°C dengan perbandingan mol natrium bisulfit terhadap metil ester 1,4 : 1.

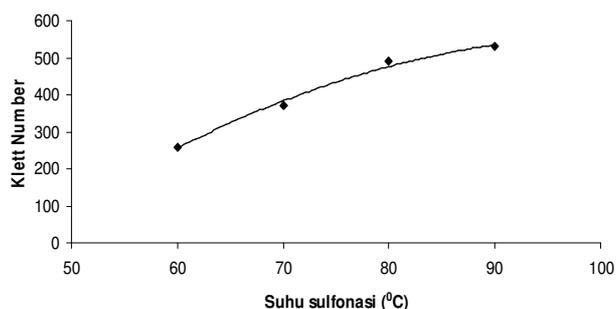


Gambar 10. Kurva pengaruh suhu sulfonasi terhadap penurunan bilangan Iod dan pembentukan bahan aktif MES

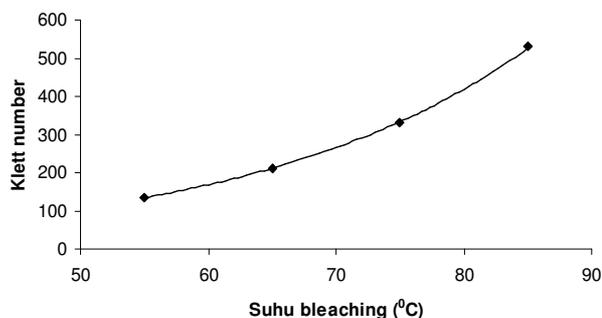
Kualitas MES yang baik selain mempunyai kandungan bahan yang tinggi, bilangan iod yang rendah, dan mempunyai tegangan permukaan yang rendah juga harus mempunyai warna yang putih. Semakin putih suatu produk maka apabila diaplikasikan untuk pembuatan deterjen, maka tidak akan menimbulkan efek terhadap pakaian yang berwarna terang seperti putih saat dicuci. Hasil analisis warna MES pada berbagai temperatur sulfonasi sebelum dilakukan bleaching dapat dilihat pada Gambar 12. Terlihat bahwa dengan semakin tinggi suhu sulfonasi, maka warna yang dihasilkan semakin gelap. Untuk mengatasi masalah ini maka dilakukan proses bleaching dengan menggunakan H₂O₂ pada berbagai suhu terhadap produk MES dengan kandungan bahan aktif 32 %.



Gambar 11. Kurva pengaruh suhu sulfonasi terhadap penurunan tegangan permukaan dan pembentukan bahan aktif MES



Gambar 12. Kurva pengaruh suhu sulfonasi terhadap warna MES



Gambar 13. Kurva pengaruh suhu bleaching terhadap warna MES

Dari kurva pada gambar 13 di atas dapat dilihat bahwa dengan dilakukan bleaching maka warna MES menurun dari 530 menjadi 135 dengan suhu bleaching 55°C.

Sifat fisik dan kimia MES yang dihasilkan dari penelitian ini dapat dibandingkan dengan MES Chemithon yang diperoleh dari literatur seperti tercantum pada Tabel 3.

TABEL 3
SIFAT – SIFAT FISIK DAN KIMIA PRODUK MES

No.	Parameter	Sifat-sifat	
		Cemithon	Kimia LIPI
1	Rumus kimia	$C_nH_{2n+1}SO_3NaCOOCH_3$	
2	Fase	Cair - Padat	Cair - Padat
3	Bil iod	0,1 - 1	6,11
4	Warna (Klett)	≤ 100	135
5	Bahan aktif (%)	85 - 95	32
6	Metanol sisa (%)	0,4 - 1	Tidak terdeteksi

VI. KESIMPULAN

Pada penelitian ini dihasilkan MES yang berwarna putih agak kekuningan (135 klett) dan warna ini sudah mendekati MES Chemithon (≤ 100 klett). Produk MES

yang optimal dari penelitian ini mempunyai kandungan bahan aktif sebesar 32% yang dihasilkan dari proses dengan kondisi suhu sulfonasi 90 °C dan perbandingan mol reaktan natrium bisulfit dengan metil ester adalah 1,6:1.

Sulfonasi menggunakan natrium bisulfit telah memberikan harapan guna dilakukan penelitian lebih lanjut yaitu dengan melakukan modifikasi atau penambahan pada bagian tertentu peralatan proses agar air yang keluar dari proses pemanasan $NaHSO_3$ dapat tersaring dan tidak masuk ke sistem proses.

VII. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Matheson, K. L. "Surfactant Raw Materials : Classification, Synthesis, and Uses". In : *Soap and Detergents : A Theoretical And Practical Review*. Spitz, L. (Ed). AOCS Press, Champaign, Illinois. 1996.
- [2] Sadi, S. "Penggunaan Minyak Sawit dan Inti Sawit sebagai Bahan Baku Surfaktan". *Berita Pusat Penelitian Kelapa Sawit (PPKS)*, 1 (1) : 57 – 63. 1993.
- [3] Watkins, C., "All Eyes are on Texas". *Inform* 12 : 1152-1159. 2001
- [4] W. Brad Sheats, et al., "Methyl Ester Sulfonate Products", *The Chemithon Corporation*. 2005.
- [5] Hovda., "Sulfonation of Fatty Acid Esters", United States Patent No. 5,587,500. 1996.
- [6] Alan E.S., et. al, "Nonbleach Proceess for the Purification of Palm C16-C18 Methyl Ester Sulphonates", *JAOCS*, Vol. 72, no. 7, 1995.