

Pengaruh Suhu dan Lama Pemanasan Terhadap Metil Ester Sulfonat dari Sawit

by Sri Hidayati* Dan Pudji Permadi**

Submission date: 23-Nov-2020 12:00AM (UTC+0700)

Submission ID: 1453940472

File name: 10._pengaruh_suhu_dan_lama_pemanasan,_APTA_2015.pdf (402.5K)

Word count: 2731

Character count: 16456

Pengaruh Suhu dan Lama Pemanasan Terhadap Metil Ester Sulfonat dari Sawit

Sri Hidayati* dan Pudji Permadi**

*Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung
Jl. Sumantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung

E-mail: hidayati_thp@unila.ac.id

** Program Studi Teknik Perminyakan, Institut Teknologi Bandung
FTTM – ITB, Gedung Labtek IV A Lantai 2, Jl. Ganesha No. 10
Bandung, 40132 Indonesia

ABSTRAK

Metyl Ester Sulfonat merupakan surfaktan anionik yang dapat diproduksi dari metil ester kelapa sawit dan dapat berfungsi sebagai penurun tegangan antarmuka sehingga dapat dimanfaatkan sebagai surfactant flooding dalam EOR. Suhu yang tinggi dapat mempengaruhi penggunaan surfaktan sebagai *surfactant flooding*. Tujuan penelitian adalah mengetahui pengaruh suhu dan lama pemanasan terhadap sifat kimia dan kinerja MES dalam menurunkan tegangan permukaan dan tegangan antar muka. Suhu yang digunakan adalah 100 dan 150°C dan lama pemanasan (8, 48, dan 72 jam). Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan suhu dan lama pemanasan dapat menurunkan bilangan asam dan stabilitas emulsi tetapi dapat meningkatkan nilai tegangan permukaan dan tegangan antarmuka.

Kata Kunci: Metil Ester Sulfonat, Suhu, Lama Pemanasan

ABSTRACT

Methyl Ester Sulfonate is an anionic surfactant which can be produced from palm oil methyl ester and can serve as lowering the interfacial tension so that it can be used as a surfactant flooding in EOR. High temperatures can affect the use of surfactants as surfactant flooding. The research objective was to determine the effects of temperature and prolonged heating of the chemical properties and performance of MES in lowering the surface tension and interfacial tension. The temperature used was 100 and 150°C and prolonged heating (8, 48, and 72 hours). The results showed that the increase in temperature and duration of heating can reduce acid value and stability of the emulsion, but can increase the value of surface tension and interfacial tension.

Keywords: Methyl Ester Sulfonate, Temperature, Prolonged heated

PENDAHULUAN

Surfaktan merupakan bahan yang dapat mengubah atau memodifikasi tegangan permukaan dan antarmuka antara fluida yang tidak saling larut (Schramm, 2000; Hackley dan Ferraris, 2001; Salager, 2002; Unisource Canada, 2005), atau molekul yang mengadsorpsi molekul lain pada antarmuka dua zat (Particle Engineering Research Center, 2005). Salah satu surfaktan anionik yang dapat dibuat dari bahan nabati dan bersifat terbarukan adalah Metil ester sulfonat.

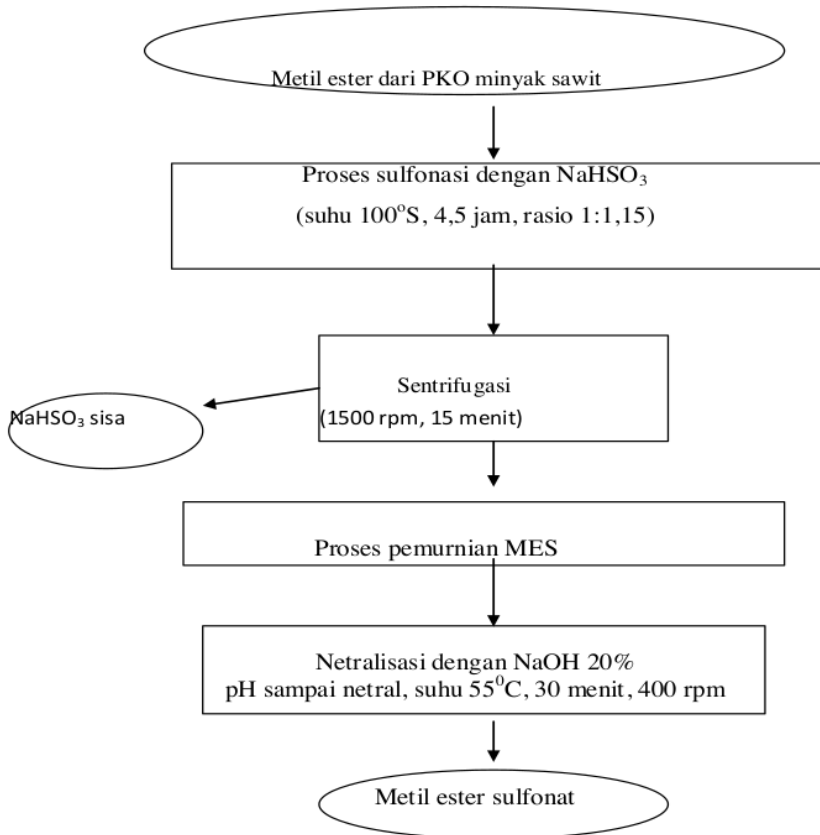
Sifat untuk dapat menurunkan tegangan antar muka pada MES dapat dimanfaatkan sebagai surfactant flooding dalam proses *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Tetapi dalam proses pemanfaatan tersebut terdapat beberapa sifat yang harus diperhatikan yaitu kestabilan sifat surface agent terhadap panas. Sistem di dalam sumur reservoir secara umum memiliki suhu yang tinggi dan diduga dapat merusak sistem aktivasi surfaktan akibat suhu dan lama waktu interaksi di dalam

reservoir (Hu and Tuvell, 1988). Hu dan Tuvell, 1988; Zhao, 2007, melaporkan bahwa surfaktan dari golongan sulfonat lebih tahan terhadap suhu dibandingkan dengan surfaktan dari golongan sulfat. Hidayati (2011) melaporkan bahwa pemanasan pada suhu 180°C selama 72 jam dapat menurunkan peak dari gugus fungsi sulfonat dan terjadi penurunan stabilitas emulsi dan peningkatan tegangan permukaan pada MES dari minyak jarak pagar sedangkan Ziegler dan Handy (1981) menyatakan bahwa penggunaan suhu 200 °C pada surfaktan jenis Alfa Olefin Sulfonat menyebabkan surfaktan sudah terdegradasi dengan cepat. Beberapa sumur minyak memiliki suhu lebih besar dari 85 °C. sehingga diduga dapat mempengaruhi kinerja surfaktan terutama kemampuannya untuk menurunkan tegangan antarmuka, tegangan permukaan dan stabilitas emulsi. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh suhu dan lama waktu pemanasan pada degradasi panas terhadap kinerja MES dari minyak sawit.

METODE

Alat dan Bahan

Peralatan dalam proses pembuatan Metil Ester Sulfonat adalah reaktor sulfonasi, hotplate stirer, alat timbang dan alat analisis uji kimia. Bahan yang digunakan untuk penelitian adalah: ester asam lemak sawit, H_2SO_4 , metanol dan bahan kimia untuk analisis. Peralatan untuk analisis sampel adalah *spinning drop tensiometer*, syringe (μm), neraca analitik, piknometer, refraktometer *Fourier Transform Infra red* (FTIR), dan gas kromatografi.



Gambar 1. Diagram alir proses produksi MES dari ester asam dari minyak sawit maupun sawit dengan menggunakan $NaHSO_3$ (Hidayati, 2006).

Pelaksanaan percobaan

1. Prosedur Pembuatan Surfaktan MES dari Metil Ester sawit

MES melalui proses sulfonasi, pemurnian, dan penetralan. MES dibuat dengan menggunakan rasio mol metil ester dan reaktan NaHSO_3 sebesar 1:1,5, suhu reaksi 100°C dan lama reaksi 4,5 jam (Hidayati, 2006). Untuk memurnikan dilakukan penambahan metanol sebanyak 30% (v/v) pada suhu 50°C dan direaksikan selama 1,5 jam. Proses selanjutnya adalah penetralan menggunakan NaOH 20 % dengan menggunakan suhu 55°C selama 30 menit. Diagram alir pembuatan disajikan pada Gambar 1.

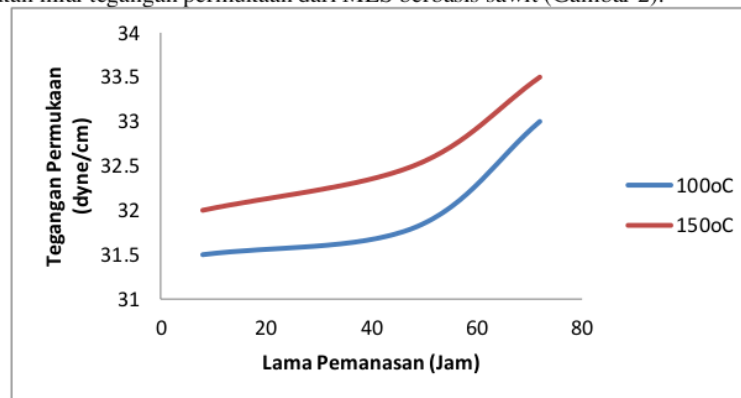
2. Metode Penelitian

Sampel (MES) dimasukkan ke dalam tabung tertutup, masing-masing 100 mL dan dipanaskan ke dalam oven dengan suhu 100°C dan 150°C selama 8, 48 dan 72 jam. Sampel kemudian dianalisis dilakukan uji kinerja MES yaitu kestabilan emulsi (modifikasi ASTM D 1436, 2001), dan tegangan permukaan menggunakan du Nouy, tegangan antarmuka (Gardner and Hayes, 1983), bilangan iod (AOAC 993.20 (1995) dan bilangan asam (AOAC 940.28 (1995)). Data disajikan dalam bentuk deskriptif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Suhu dan lama Pemanasan terhadap Tegangan Permukaan MES sawit

Hasil penelitian memperlihatkan peningkatan suhu dan lama pemanasan MES dapat meningkatkan nilai tegangan permukaan dari MES berbasis sawit (Gambar 2).

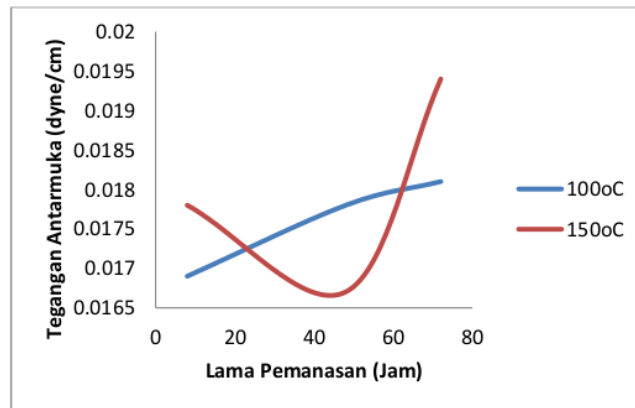


Gambar 2. Pengaruh suhu dan lama pemanasan terhadap tegangan permukaan MES dari Sawit

Suhu dan waktu pemanasan yang tinggi menyebabkan laju reaksi berlebihan yang menyebabkan degradasi MES yang menghasilkan garam disalt yang akan mengurangi kemampuan kinerja MES (Foster *et al.*, 1996). Pada suhu tinggi, memungkinkan terjadinya oksidasi yang akan menyebabkan surfaktan bersifat asam yang akan mempengaruhi kinerja dari surfaktan MES. Suhu dapat mempercepat terjadinya reaksi dengan memperluas distribusi energi dan memperbanyak jumlah molekul yang mempunyai energi kinetik lebih tinggi daripada energi aktivasinya sehingga memungkinkan semakin besarnya peluang untuk terjadinya tumbukan dan akan mempercepat terjadinya reaksi penguraian MES.

Pengaruh Suhu dan lama Pemanasan terhadap Interfacial tension (IFT) MES sawit

Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan suhu dan lama pemanasan mengalami peningkatan nilai IFT/tegangan antarmuka (**Gambar 3**).



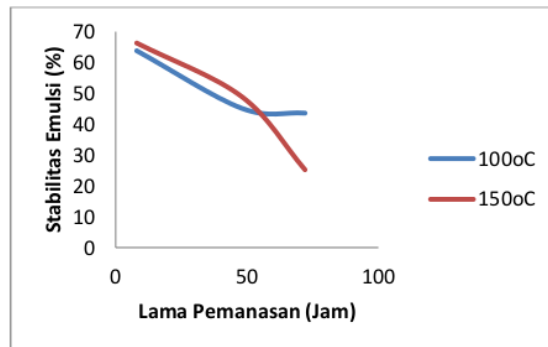
Gambar 3. Pengaruh suhu dan lama pemanasan terhadap tegangan antarmuka MES dari Sawit

Kenaikan nilai tegangan antarmuka diduga akibat terjadinya proses degradasi akibat panas. Hidayati dan Saputra (2006) melaporkan bahwa terjadi proses penurunan peak pada struktur gugus fungsional surfaktan MES yang ditandai dengan berkurangnya tinggi peak pada gugus sulfonat dan terjadi proses degradasi MES menjadi produk yang tidak berfungsi sebagai penurun tegangan antarmuka. Hu dan Tuvel (1998) menambahkan bahwa gugus sulfonat yang terurai kemudian membentuk asam sulfat. Asam sulfat yang terbentuk dalam proses desulfonasi akan mempercepat terjadinya penguraian ikatan C-S selanjutnya. Ikatan C-S yang terurai menyebabkan surfaktan kehilangan komponen aktifnya dan mengakibatkan surfaktan MES kurang bersifat aktif permukaan. Menurut Hu dan Tuvel (1988), alfa olefin sulfonat yang dipanaskan selama 99 jam pada suhu 287°C.

Dari hasil uji degradasi menggunakan HPLC terjadi penurunan peak pada 3-hidroksitetradecan 1-sulfonat dari 9,8 dan 10,5 menjadi 0,16 dan 0,6 dan sisa zat aktif sudah tidak tersisa. Hal ini disebabkan hasil degradasi akan menghasilkan surfaktan menjadi senyawa-senyawa hasil degradasi seperti metil keton, asam sulfat, dan senyawa-senyawa yang memiliki berat molekul yang lebih kecil terutama pada alkane sulfonat dimana ikatan C-S menjadi lemah dengan adanya ikatan rangkap. Nilai IFT yang dihasilkan oleh surfaktan MES semakin meningkat seiring dengan semakin tingginya suhu pemanasan. Meningkatnya nilai IFT ini mengindikasikan karena terdegradasinya gugus sulfonat pada ikatan hidrofilik MES menjadi senyawa-senyawa yang memiliki berat molekul lebih kecil yang mengakibatkan kemampuan MES dalam menurunkan tegangan antar muka menjadi menurun. Kawauchi (1997) melakukan penelitian terhadap surfaktan alkyl sulfat pada suhu 120°C, konsentrasi asam sulfat 2,5 N, 0,5 N, 0,25 N, dan 0,05 N serta lama pemanasan 0, 10, 30, 60, dan 180 menit. Berdasarkan hasil penelitian tersebut didapatkan bahwa surfaktan alkyl sulfat terhidrolisis menjadi alkohol dan sulfat. Proses hidrolisis surfaktan alkyl sulfat berlangsung semakin cepat dengan bertambahnya konsentrasi asam dan semakin lamanya waktu pemanasan.

Pengaruh Suhu dan lama Pemanasan terhadap Stabilitas Emulsi MES sawit

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin lama waktu pemanasan menurunkan stabilitas emulsi (Gambar 3). Hidayati (2006) menyatakan bahwa MES dari PKO menunjukkan penurunan stabilitas emulsi dengan semakin tinggi suhu dan lama pemanasan sehingga menurunkan zat aktif dari gugus sulfonat. Gugus sulfonat merupakan senyawa aktif penurun tegangan antar muka (IFT) tegangan permukaan serta mampu meningkatkan stabilitas emulsi. Penambahan surfaktan dapat menstabilkan suatu emulsi karena surfaktan dapat menurunkan tegangan permukaan secara bertahap. Stabilitas emulsi terjadi ketika sistem dapat mempertahankan tetesan fase terdispersi, yaitu ketika penggabungan antar tetesan dapat dicegah oleh energi penghalang yang cukup besar (Sutriah *et al.*, 2006).

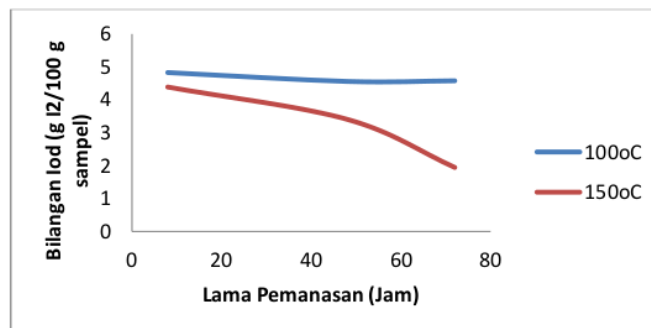


Gambar 4. Pengaruh suhu dan lama pemanasan terhadap stabilitas emulsi MES sawit

PKO mengandung asam laurat (40-52%), miristat (14-18%) dan oleat (11-19%) (Swern, 1979). Hasil penelitian Hidayati (2011) menunjukkan bahwa pemanasan MES dari minyak biji jarak pada suhu 150°C selama 72 jam dapat menyebabkan proses perubahan komposisi asam lemak dimana terjadi penurunan asam oleat dan peningkatan komposisi asam lemak dengan berat molekul yang lebih rendah. Panjang pendeknya rantai asam lemak berpengaruh terhadap karakteristik MES. Apabila rantai hidrofobiknya terlalu pendek, komponen tidak akan terlalu bersifat aktif permukaan (*surface active*) karena ketidakcukupan gugus hidrofobik dan akan memiliki keterbatasan kelarutan dalam minyak. Panjang rantai terbaik untuk surfaktan adalah asam lemak dengan 10-18 atom karbon. Peningkatan suhu dan lama sulfonasi menyebabkan minyak terdekomposisi membentuk aldehid, keton, asam-asam, alkohol dan hidrokarbon sehingga komponen yang terbentuk rendah dan berat jenis minyak yang dihasilkan juga rendah sehingga berpengaruh terhadap pembentukan stabilitas emulsi yang rendah (Ketaren, 1986).

Pengaruh Suhu dan lama Pemanasan terhadap Bilangan Iod MES sawit

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan lama pemanasan dapat menurunkan bilangan iod (Gambar 4). Bilangan Iod merupakan salah satu parameter yang dapat digunakan sebagai indikator untuk mengetahui jumlah ikatan rangkap. Minyak/lemak yang memiliki jumlah ikatan rangkap lebih banyak akan memiliki bilangan iod yang lebih tinggi dibandingkan dengan minyak/lemak yang memiliki jumlah ikatan rangkap yang lebih sedikit.



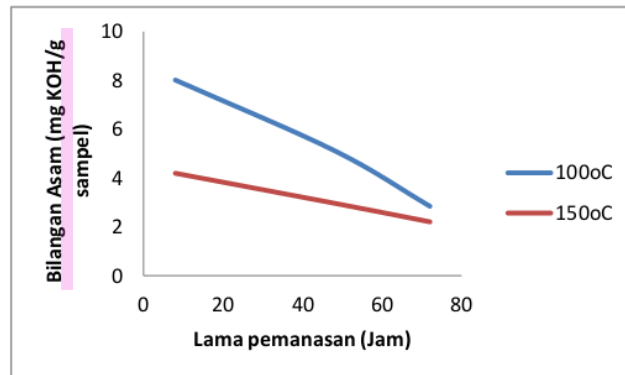
Gambar 5. Pengaruh suhu dan lama pemanasan terhadap bilangan Iod MES sawit

Suhu tinggi dapat mengakibatkan terjadinya reaksi oksidasi pada ikatan rangkap asam lemak tidak jenuh, sehingga menyebabkan ketidakjenuhan minyak berkurang. Minyak yang memiliki asam lemak tidak jenuh yang rendah atau berkurang maka penyerapan iod akan berkurang (bilangan iod rendah). Hasil penelitian Hidayati (2011) menunjukkan bahwa pemanasan MES pada suhu 150°C selama 72 jam dapat menyebabkan terjadi penurunan oleat dan MES terdegradasi menjadi asam lemak yang memiliki ikatan jenuh. Pemanasan dapat menyebabkan pemutusan pada

ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tidak jenuh. Pemutusan dapat menyebabkan penurunan ketidakterjenuhan asam lemak dan menghasilkan berbagai jenis ikatan kimia baru seperti alkohol, aldehid, asam dan hidrokarbon, serta asam lemak jenuh dengan komposisi *cis*- dan *trans*-.

Pengaruh Suhu dan lama Pemanasan terhadap bilangan Asam MES sawit

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan lama pemanasan dapat menurunkan bilangan asam (Gambar 6). Bilangan asam adalah bilangan yang menunjukkan banyaknya miligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan satu gram lemak atau minyak.



Gambar 6. Pengaruh suhu dan lama pemanasan terhadap bilangan Asam MES sawit

Peningkatan suhu dan lama reaksi akan menyebabkan peningkatan pembentukan sulfon dan reaksi samping seperti asam-asam berantai pendek, pada degradasi yang lebih lanjut akan menghasilkan pembentukan asam sulfur yang menyebabkan penurunan bilangan asam (Moreno, 1988; Dunn, 2002). Menurut Idris (1992), pada penelitian menggunakan kulit mete, suhu panas menyebabkan penurunan bilangan asam karena CNSL yang dihasilkan dari kulit biji mete telah mengalami proses dekarboksilasi sehingga sebagian asam ankarat dikonveksi menjadi kardanol. Proses tersebut secara tidak langsung akan menurunkan nilai bilangan asam CNSL.

KESIMPULAN

Semakin tinggi dan lama suhu pemanasan akan menurunkan kinerja Metil Ester Sulfonat sawit. Peningkatan Suhu akan menurunkan bilangan iod, bilangan asam dan stabilitas emulsi tetapi meningkatkan nilai tegangan permukaan dan tegangan antarmuka (IFT).

19

DAFTAR PUSTAKA

AOAC. 1995. *Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist.* AOAC, Washington.

American Society for Testing and Material (ASTM). 2001. *Annual Book of ASTM Standards: Soap and Other Detergents, Polishes, Leather, Resilient Floor Covering.* Baltimore: ASTM.

Dunn, R. 2002. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soya (biodiesel). *Journal America Oil Chemistry Society*, Vol. 79 (9): 915-919.

Foster, N.C. 1996. *Sulfonation and Sulfation Processes.* The Chemithon Corporation. [http://www.chemithon.com/papers_brochures/Sulfo and Sulfa.doc.pdf](http://www.chemithon.com/papers_brochures/Sulfo_and_Sulfa.doc.pdf) [30 November 2005].

Hackley, V.A. dan C.F. Ferraris. 2001. *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology.* National Institute of Standards and Technology: Special Publication 960-3. Government Printing Office, Washington www.nist.gov/public_affairs/practiceguidesember/SP960-3.pdf [17 Maret 2006]

- Hidayati, S. 2006. *Perancangan Proses Produksi Metil Ester Sulfonat dari Minyak Sawit Inti Sawit dan Uji Efektivitasnya untuk Pendesakan Minyak Bumi*. Disertasi. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Hidayati, S dan Saputra 2006. Penentuan Gugus Sulfonat Hasil Degradasi Panas Pada Metil Ester Sulfonat Menggunakan Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Lamina*. Vol 2 (2): 78-82.
- Hidayati, S. 2011. Perubahan Komposisi Metil Ester Akibat Kerusakan Panas Pada Metil Ester Sulfonat Dari Jarak Pagar. *Jurnal Riset Kimia*. Vol. 5(2): 60-72.
- Hu, P.C. and M.E. Tuvell. 1988. A Mechanistic Approach To The Thermal Degradation Of A Olefin Sulfonates. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* Vol. 65(6):1007-1012.
- Idris. 1992. *Mempelajari Pengaruh Suhu Temperatur dan Penembahan Zat Anti Busa Terhadap Rendemen Dan Mutu Cairan Kulit Buah Mete*. IPB. Bogor
- Kawauchi, A. 1997. Non Solvent Quantitation of Anionic Surfactant and Inorganic Ingredients in Laundry Detergent Product. *JAOAC Press*, Vol.74, No.7.
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI Press.
- Moreno, J.B., Bravo, J dan Berna, L.J. (1988). Influence of sulfonated material and its sulfone content on the physical of linier alkyl benzene sulfonates. *Journal America Oil Chemistry Society*. Vol. 65 (6): 1000-1006.
- Particle Engineering Research Center. 2005. *Surfactants*. Univ of Florida. www.unmc.edu/pharmacy/wwwcourse/p_surfactants_00_files/p_surfactants.ppt [20 November 2005]
- Salager, J.L. 2002. *Surfactants Types and Uses*. Version 2. P Booklet # E300-A: Teaching Aid in Surfactant Science & Engineering in English. Universidad De Los Andes, Mérida-Venezuela. <http://www.firp.ula.ve/cuadernos/E300A.pdf> [20 Maret 2005]
- Schramm, L.L., E.N. Stasiuk, H. Yarranton, B.B. Maini. dan B. Shelfantook. 2002. *Temperature Effects in the Conditioning and Flotation of Bitumen from Oil Sands in Terms of Oil Recovery and Physical Properties*. Petroleum Society-Canadian Institute Of Mining, Metallurgy & Petroleum. Paper 2002-074. www.ucalgary.ca/~schramm/CIPC_2002_074.pdf [15 Maret 2006]
- Sutriah, K., T.T. Irawadi, M. Farid, M Khotib, B.M. Soebrata, dan H Purwaningsih. 2006. Sistesis dan pencirian surfaktan berbasis minyak sawit dan karbohidrat untuk aditif produk pangan dan detergen. *Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia*. IPB Bogor. 259-270.
- Suweren, D. 1979. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Vol. I 4th Edition. John Willey and Son, New York. Unisource Canada. 2005. *GLOSSARY*. Unisource Canada, Inc. http://www.unisource.ca/upload/tools/facility_supply_glossary_en_g.pdf [30 November 2006]
- Zhao, P. 2007. *Development of High Performance Surfactant for Difficult Oil*. Thesis The University of Texas at Austin, 122 p.
- Zigler, V.M and Handy, L.L. 1981. Effect of Temperature on Surfactant Adsorbsiin Porous Media. *Journal Soc. Pet. Eng*: 218-228

Pengaruh Suhu dan Lama Pemanasan Terhadap Metil Ester Sulfonat dari Sawit

ORIGINALITY REPORT

13%

SIMILARITY INDEX

10%

INTERNET SOURCES

7%

PUBLICATIONS

2%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

- | | | |
|---|--|----|
| 1 | cyberleninka.org
Internet Source | 1% |
| 2 | era.library.ualberta.ca
Internet Source | 1% |
| 3 | Xiaochen Liu, Yongxiang Zhao, Qiuxiao Li, Tiliu Jiao, Jinping Niu. "Adsorption behavior, spreading and thermal stability of anionic-nonionic surfactants with different ionic headgroup", <i>Journal of Molecular Liquids</i> , 2016
Publication | 1% |
| 4 | Gina Lova Sari, Yulinah Trihadiningrum, Dwiyanti Agustina Wulandari, Ellina Sitepu Pandebesie, I.D.A.A. Warmadewanthi. "Compost humic acid-like isolates from composting process as bio-based surfactant: Properties and feasibility to solubilize hydrocarbon from crude oil contaminated soil", <i>Journal of Environmental Management</i> , 2018
Publication | 1% |

5	repository.usu.ac.id Internet Source	1%
6	arcjournals.org Internet Source	1%
7	www.tm.itb.ac.id Internet Source	1%
8	real-j.mtak.hu Internet Source	1%
9	W. Mallawaarachchi, H.W. Dias, N. Ruwanpathirana, W.U. De Alwis. "Studies on the extraction of cerium ions into systems containing saponified coconut oil and some of the acylates present in coconut oil", Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, 1984 Publication	1%
10	reziramadhani.blogspot.com Internet Source	1%
11	www.mitrariset.com Internet Source	1%
12	digilib.uin-suka.ac.id Internet Source	<1%
13	www.agroconsultasonline.com.ar Internet Source	<1%

14

asri77.blogspot.com

Internet Source

<1%

15

Fitri Ani, Nurdianti Awaliyah. "PENGARUH SUHU EKSTRAKSI DAN LAMA PEMANASAN TERHADAP STABILITAS PIGMEN ANTOSIANIN DAN KARATENOID", Jurnal Buletin Al-Ribaath, 2015

Publication

<1%

16

www.nanoparticles.org

Internet Source

<1%

17

Submitted to University of South Florida

Student Paper

<1%

18

wzuriati.blogspot.com

Internet Source

<1%

19

scholar.unand.ac.id

Internet Source

<1%

20

amiainun.blogspot.com

Internet Source

<1%

21

www.osti.gov

Internet Source

<1%

22

M.H.A. Zawawi, N. Rahmat, S.S.A. Syed-Hassan. "Solubility enhancement of biomass tar in water - benzene, toluene and ethylbenzene as model compound", 4th IET Clean Energy and Technology Conference (CEAT 2016), 2016

<1%

23

www.karger.com

Internet Source

<1%

24

garuda.ristekdikti.go.id

Internet Source

<1%

25

ejournal.unsrat.ac.id

Internet Source

<1%

Exclude quotes On

Exclude matches Off

Exclude bibliography On