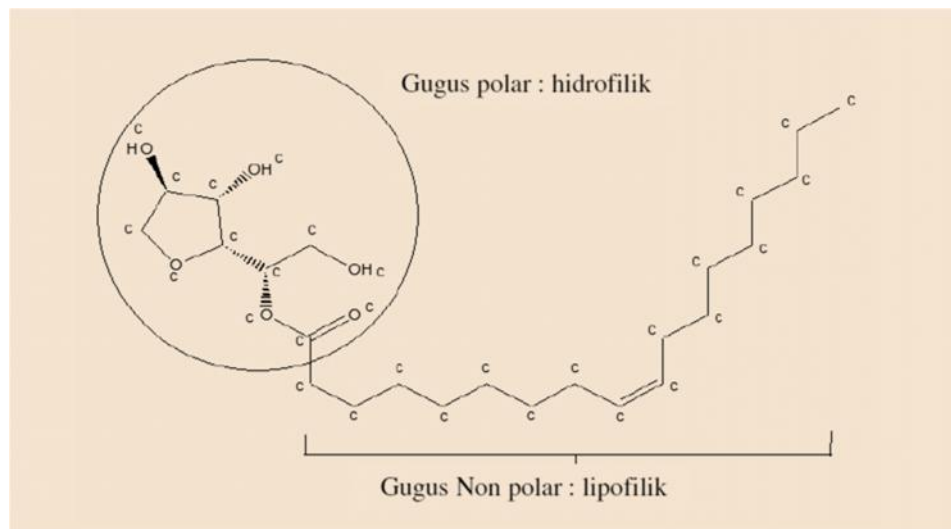


## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Surfaktan

Surfaktan atau *surface active agent* adalah molekul-molekul yang mengandung gugus hidrofilik (suka air) dan lipofilik (suka minyak/lemak) pada molekul yang sama (Sheat dan Foster, 1997). Surfaktan terbagi menjadi dua bagian yaitu kepala dan ekor. Gugus hidrofilik berada di bagian kepala (polar) dan lipofilik di bagian ekor (non polar) (Gambar 1). Bagian polar molekul surfaktan dapat bermuatan positif, negatif atau netral. Umumnya bagian non polar (lipofilik) adalah merupakan rantai alkil yang panjang, sementara bagian yang polar (hidrofilik) mengandung gugus hidroksil. Molekul surfaktan dapat dilihat pada Gambar 2.



Sumber: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

Gambar 1. Molekul Surfaktan

Sifat-sifat surfaktan adalah dapat menurunkan tegangan permukaan, tegangan antar muka, meningkatkan kestabilan partikel yang terdispersi dan mengontrol jenis formulasinya baik itu *oil in water (o/w)* atau *water in oil (w/o)*. Selain itu surfaktan juga akan terserap ke dalam permukaan partikel minyak atau air sebagai penghalang yang akan mengurangi atau menghambat penggabungan

(*coalescence*) dari partikel yang terdispersi (Rieger, 1985). Sifat-sifat ini dapat diperoleh karena sifat ganda dari molekulnya.

Penambahan surfaktan dalam larutan akan menyebabkan turunnya tegangan permukaan larutan. Setelah mencapai konsentrasi tertentu, tegangan permukaan akan konstan walaupun konsentrasi surfaktan ditingkatkan. Bila surfaktan ditambahkan melebihi konsentrasi ini maka surfaktan mengagregasi membentuk misel. Konsentrasi terbentuknya misel ini disebut *Critical Micelle Concentration* (CMC). Tegangan permukaan akan menurun hingga CMC tercapai. Setelah CMC tercapai, tegangan permukaan akan konstan yang menunjukkan bahwa antar muka menjadi jenuh dan terbentuk misel yang berada dalam keseimbangan dinamis dengan monomernya (Hui, 1996).

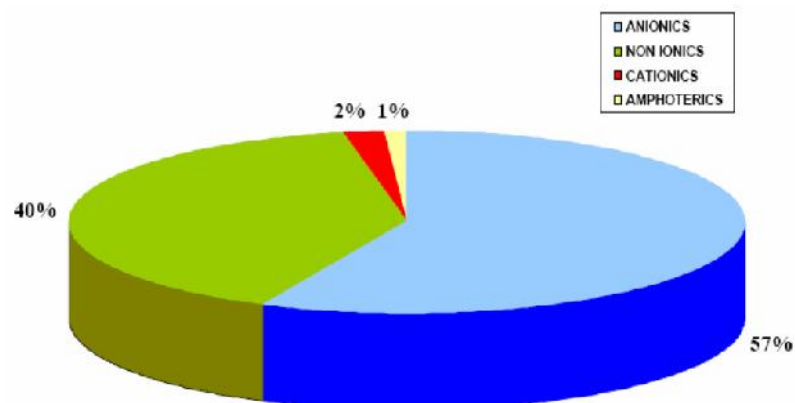
Berdasarkan muatannya surfaktan dibagi menjadi empat golongan yaitu:

1. Surfaktan anionik yaitu surfaktan yang bagian alkilnya terikat pada suatu anion. Karakteristiknya yang hidrofilik disebabkan karena adanya gugus ionik yang cukup besar, yang biasanya berupa gugus sulfat atau sulfonat. Contohnya surfaktan anionik diantaranya linier alkilbenzen sulfonat (LAS), alkohol sulfat (AS), alkohol ester sulfat (AES), alfa olein sulfonat (AOS), parafin (*secondary alkane sulfonat, SAS*) dan metil ester sulfonat (MES).
2. Surfaktan kationik yaitu surfaktan yang bagian alkilnya terikat pada suatu kation. Surfaktan jenis ini memecah dalam media cair, dengan bagian kepala surfaktan kationik bertindak sebagai pembawa sifat aktif permukaan. Contohnya garam alkil trimetil ammonium, garam dialkil-dimethyl ammonium dan garam alkil dimethyl benzil ammonium.
3. Surfaktan nonionik yaitu surfaktan yang bagian alkilnya tidak bermuatan. Contohnya ester gliserol asam lemak, ester sorbitan asam lemak, ester sukrosa asam lemak, polietilena alkil amina, glukamina, alkil poliglukosida, mono alkanol amina, dialkanol amina dan alkil amina oksida.

4. Surfaktan amfoter yaitu surfaktan yang bagian alkilnya mempunyai muatan positif dan negatif. Contohnya surfaktan yang mengandung asam amino, betain, fosfobetain.

Aplikasi surfaktan pada industri tergantung pada proses pembuatan produk dan karakteristik surfaktan serta produk akhir yang diinginkan. Peranan surfaktan yang berbeda – beda dikarenakan struktur molekulnya yang tidak seimbang, Molekul surfaktan dapat divisualisasikan seperti berudu yang memiliki kepala dan ekor. Bagian kepala bersifat hidrofilik (suka air), merupakan bagian yang sangat polar, sedangkan bagian ekor bersifat hidrofobik (benci air/suka minyak), merupakan bagian nonpolar. Kepala dapat berupa anion, kation atau nonion, sedangkan ekor dapat berupa rantai linier atau cabang hidrokarbon. Konfigurasi kepala-ekor tersebut membuat surfaktan memiliki fungsi yang beragam di industri (Hui, 1996).

Kelompok terbesar dalam jumlah pemakaian adalah surfaktan anionik. Surfaktan jenis ini banyak diaplikasikan dalam hal pencucian dan pembersihan. Persentase surfaktan dapat dilihat pada grafik berikut.



Sumber: Nordic Sepawa, 2007

Gambar 2. Grafik Persentase Penggunaan Surfaktan

Dari grafik tersebut terlihat bahwa surfaktan *anionics* berwarna biru muda mencapai 57% merupakan jumlah surfaktan yang paling banyak pemakaiannya, kemudian untuk surfaktan *non ionics* berwarna hijau sebanyak 40%, surfaktan

*cationics* berwarna merah sebesar 2% serta penggunaan surfaktan *amphoteric* berwarna kuning yang paling kecil yaitu 1% (Nordic Sepawa, 2007).

Aplikasi surfaktan sangat luas. Beberapa contoh aplikasi surfaktan antara lain bahan utama untuk industri deterjen dan pembersih lainnya, bahan *emulsifier* pada industri kosmetik dan farmasi, bahan *emulsifier* untuk sanitasi industri pangan. Selain itu surfaktan juga digunakan untuk *Enhance Oil Recovery* (EOR). EOR adalah metode yang digunakan untuk meningkatkan *recovery* minyak bumi dengan melibatkan penginjeksian material biasanya menggunakan injeksi gas tercampur, bahan kimia (*chemical*) ataupun *thermal energy* untuk mengubah karakteristik *reservoir* sehingga minyak yang diperoleh lebih besar dibandingkan sebelumnya (Supriningsih, 2010). Salah satu material tersebut ialah surfaktan.

Surfaktan memegang peranan penting di dalam proses *Enhanced Oil Recovery* (EOR) dengan cara menurunkan tegangan antarmuka, mengubah kebasahan (*wettability*), bersifat sebagai *emulsifier*, menurunkan viskositas dan menstabilkan dispersi sehingga akan memudahkan proses pengaliran minyak bumi dari *reservoir* untuk di produksi. Minyak yang terjebak di dalam pori-pori batuan disebut *blobs* atau *ganglia*. Untuk mendorong *ganglia* maka gaya kapilaritas dalam pori-pori harus diturunkan yakni dengan cara menurunkan nilai IFT (*Interfacial Tension*) antara minyak sisa dengan *brine* di dalam *reservoir*. Surfaktan mampu menurunkan IFT dan menurunkan saturasi minyak.

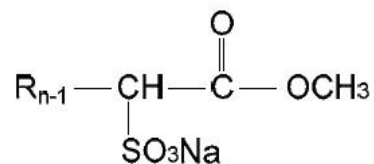
Hal yang penting dalam proses penggunaan surfaktan untuk menghasilkan perolehan (*recovery*) minyak yang tinggi adalah: (a) memiliki IFT yang sangat rendah (minimal 10<sup>-3</sup> dyne/cm) antara *chemical bank* dan *residual oil* dan antara *chemical bank* dan *drive fluid*, (b) memiliki kecocokan/kompatibiliti dengan air formasi dan kestabilan terhadap temperatur, (c) memiliki *mobility control* dan (d) kelayakan ekonomis proses (Roberts, 1998).

Metode EOR telah umum diterapkan di negara lain, namun penerapan di Indonesia masih terkendala karena ketidaksesuaian antara air formasi dan batuan formasi dari sumur minyak di Indonesia dengan surfaktan komersial yang berbasis minyak bumi yang bila digunakan menyebabkan terjadinya penggumpalan dan menimbulkan gangguan pada sumur produksi. Hal ini menjadi peluang untuk

dikembangkan jenis surfaktan berbasis nabati atau sawit yaitu MES yang sesuai untuk sumur minyak bumi di Indonesia.

## 2.2. Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

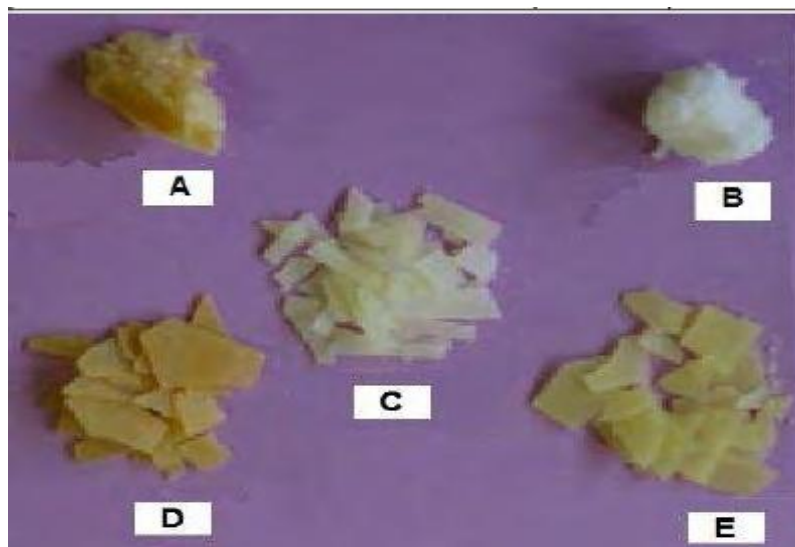
Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES) adalah surfaktan anionik dengan struktur umum  $RCH(CO_2ME)SO_3Na$  (Gambar 3). Surfaktan ini diperoleh melalui dua tahap utama yaitu esterifikasi transesterifikasi bahan baku menghasilkan metil ester yang dilanjutkan dengan proses sulfonasi metil ester untuk menghasilkan MES (Watkins, 2001).



Sumber: Hovda, 1996

Gambar 3. Struktur Kimia Metil Ester Sulfonat

Surfaktan ini dapat dihasilkan dari bahan baku yang beraneka ragam baik minyak nabati maupun minyak hewani seperti minyak kelapa, minyak sawit, minyak inti sawit, minyak kedelai, dan lemak sapi (*tallow*) (Gambar 4).



Sumber: Hovda, 1997

Gambar 4. Beberapa Surfaktan Metil Ester Sulfonat komersial

Keterangan :

Sumber Bahan Baku MES :

- a. Minyak Kelapa (C12-C14)
- b. Minyak Inti Sawit (C8-C18)
- c. Stearin Sawit (C16-C18)
- d. Lemak *Tallow* (C16-C18)
- e. Minyak Kedelai (C18)

Beberapa kelebihan surfaktan MES sebagai surfaktan antara lain :

1. Metil ester merupakan produk yang berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbaharui, yakni tumbuhan (kelapa, kelapa sawit, kedelai) maupun lemak hewan;
2. Ketersediaan bahan mentah yang cenderung meningkat dari waktu ke waktu;
3. MES lembut dan tidak mengiritasi kulit;
4. MES memiliki *detergency* yang baik untuk air sadah sehingga mengurangi agen pelunak air. Hal ini dikarenakan MES tidak sensitif terhadap ion kalsium;
5. MES bersifat ramah lingkungan karena mudah terurai (*biodegradable*).

Menurut Matheson (1996), MES memperlihatkan karakteristik yang baik, sifat detergensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*) dan tidak adanya fosfat, serta bersifat mudah didegradasi (*good digredability*). Dibandingkan dengan surfaktan umum yang digunakan seperti petroleum sulfonat, surfaktan MES menunjukkan beberapa kelebihan diantaranya yaitu pada konsentrasi 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.

Pada umumnya panjang rantai terbaik untuk surfaktan adalah asam lemak dengan 10-18 atom karbon. Menurut Swern (1979), panjang molekul sangat kritis untuk keseimbangan kebutuhan gugus hidrofilik dan hidrofobik. Apabila rantai hidrofobik terlalu panjang, akan terjadi ketidakseimbangan dimana terlalu besarnya afinitas untuk gugus minyak atau lemak atau terlalu kecilnya afinitas

untuk gugus air, yang mengakibatkan keterbatasan kelarutan di dalam air. Demikian juga sebaliknya, 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. MES memenuhi kondisi itu karena MES dari minyak nabati mengandung C10-C18.

Pengembangan surfaktan MES makin meningkat dengan terjadinya peningkatan ketersediaan bahan baku MES berupa ME yang dihasilkan dari produksi *biodiesel* (Ahmad *et al.*, 2007). Beberapa industri telah mengadopsi MES dengan pertimbangan :

1. Peningkatan jumlah produsen/pabrik biodiesel di Asia Tenggara akan membuat ketersediaan bahan baku produksi MES dengan jumlah besar di masa depan.
2. Peningkatan harga surfaktan berbahan baku minyak sawit sebagai minyak nabati menyebabkan penggunaan surfaktan MES semakin menarik secara ekonomi.
3. Perkembangan teknologi yang dicapai pada proses MES telah mendorong peningkatan kualitas MES keamanan proses produksi, dan pengurangan biaya proses produksinya.

Produksi MES skala pilot yang dilakukan oleh beberapa perusahaan menggunakan bahan baku yang beragam. *Procter and Gamble* (P&G) menggunakan ME C12-14, Henkel dan Chengdu Nymph menggunakan ME C16-18 dan Emery menggunakan *methyl tallowate* (MacArthur *et al.*, 2000). Bahan baku yang beraneka ragam menghasilkan produk berupa surfaktan MES dengan kualitas dan kuantitas yang beraneka ragam pula (Tabel 1 dan Tabel 2).

Tabel 1. Perbandingan Kualitas Bahan Baku ME untuk produksi MES

Bahan Baku Metil Ester	ME C <sub>12</sub>	ME C <sub>14</sub>	MF C <sub>16-18</sub>	ME C <sub>18</sub>
BM	218	281	284	280
Bilangan iod (mg I/g ME)	1,0	3,9	1,9	1,3
Asam karboksilat (%)	0,074	0,25	1,89	n/a
Bilangan tak tersabunkan (%)	0,05	0,27	0,06	n/a
Bilangan asam (mg KOH/g ME)	0,15	0,5	3,8	0,4
Bilangan penyabunan (mg KOH/g ME)	252	197	191	n/a
Kadar air (%)	0,13	0,18	0,19	0,04
Komposisi asam lemak (%) :				
< C12	0,85	0,00	0,00	0,11
C12	72,59	0,28	0,28	0,16
C13	0,00	0,00	0,00	0,03
C14	26,90	2,56	1,55	4,15
C15	0,00	0,43	0,00	0,83
C16	0,51	48,36	60,18	25,55
C17	0,00	1,40	1,31	2,70
C18	0,00	46,24	35,68	64,45
>C18	0,00	0,74	1,01	1,06

Sumber : MacArthur et al., 2000

Kualitas MES yang berbeda menyebabkan komposisi dari MES juga berbeda, komposisi tersebut dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 2. Komposisi MES

Komposisi MES yang dihasilkan (% berat)	Kelapa C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	Palm Kernel C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub>	Palm Stearin C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	Lemak C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	Kedelai C <sub>18</sub>
MES	71,05	69,4	83,0	77,5	75,7
di-salt	2,1	1,8	3,5	5,2	6,3
Methanol	0,48	0,60	0,07	0,00	0,08
Hydrogen peroksida	0,10	0,04	0,13	0,15	0,05
Air	14,0	15,2	2,3	2,9	1,4
PEX	2,6	2,7	2,4	4,8	7,2
RCOONa	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	1,8	1,5	2,3	2,4
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	8,0	8,4	7,2	7,7	2,5
Warna klett (5% aktif)	30	310	45	180	410

Sumber : Sheat dan Foster, 1997

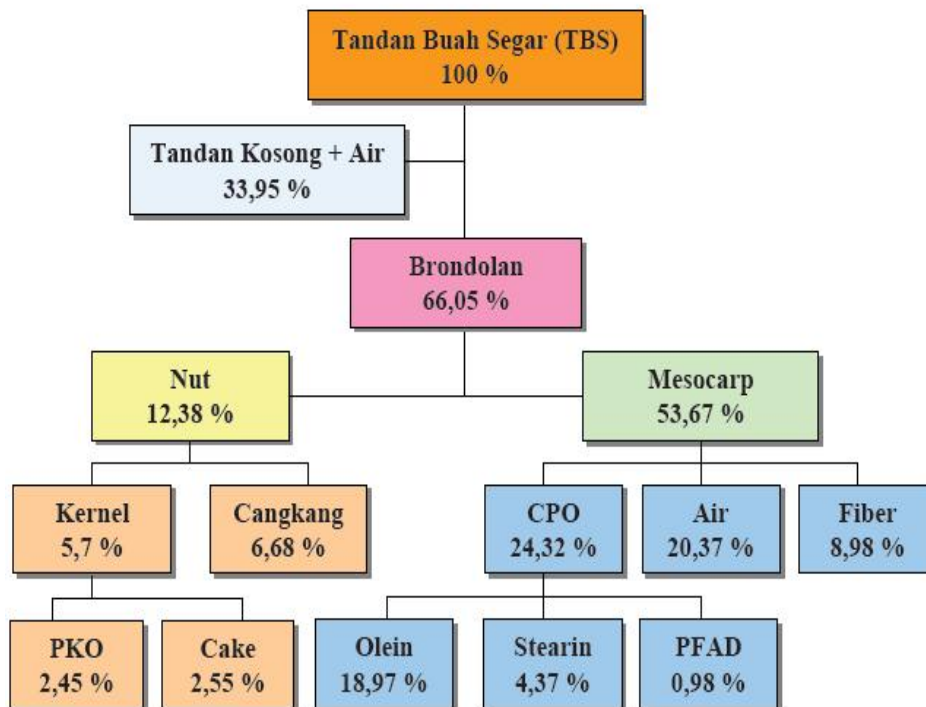


## 2.3. Bahan Baku Pembuatan MES

### 2.3.1 Minyak Sawit (Palm Oil)

Kelapa sawit menghasilkan dua macam minyak yang sangat berlainan sifatnya, yaitu minyak yang berasal dari sabut (mesokarp) dan minyak yang berasal dari inti/biji (kernel) (Gambar.5). Minyak kelapa sawit yang dihasilkan dari sabut dikenal dengan *crude palm oil* (CPO) dan dari biji disebut minyak inti sawit atau *palm kernel oil* (PKO). Minyak inti sawit (PKO) memiliki karakteristik yang sangat berbeda dengan minyak sawit (CPO).

CPO diperoleh dari bagian mesokarp buah kelapa sawit yang telah mengalami beberapa proses, yaitu sterilisasi, pengepresan, dan klarifikasi. Minyak ini merupakan produk level pertama yang dapat memberikan nilai tambah sekitar 30% dari nilai tandan buah segar. Komponen asam lemak dominan pada CPO adalah asam palmitat dan oleat. *Palm Kernel Oil* (PKO) diperoleh dari bagian *kernel* buah kelapa sawit dengan cara pengepresan. Komponen asam lemak dominan penyusun PKO adalah asam laurat, miristat dan oleat.



Sumber : Sulastri, Yeni. 2010

Gambar 5. Kelapa Sawit dan Hasil Pengolahan Kelapa Sawit

Minyak inti sawit memiliki kandungan asam laurat yang sangat tinggi dengan titik leleh yang tinggi sedangkan minyak sawit didominasi asam palmitat (Tabel 5) dengan kisaran antara titik leleh dengan titik lunak (*softening point*) yang sangat jauh (Brian, 2000).

Tabel 3. Komposisi Asam Lemak Beberapa Produk Kelapa Sawit

Asam Lemak	Jenis Bahan	
	CPO	PKO
Laurat (C12)	1,2	40-52
Miristat(C14)	0,5-0,9	14-18
Palmitat (C16)	32-59	7-9
Palmitoleat (C16:1)	,0,6	0,1-1
Stearat (C18)	1,5-8	1-3
Oleat (C18:1)	27-52	11-19
Linoleat (C18:2)	5,0-14	0,5-2
Linolenat (C18:3)	<1,5	

Sumber: Swern (1979)

### 2.3.2 Metanol (CH<sub>3</sub>OH)

Metanol merupakan pereaksi untuk proses esterifikasi dan transesterifikasi yang berfungsi sebagai pemberi gugus CH<sub>3</sub>. Selain itu metanol juga berperan dalam proses pemurnian MES (Metil Ester Sulfonat). Beberapa sifat-sifat metanol antara lain :

1. Berupa cairan tanpa warna
2. Berat molekul : 32,04 gr/mol
3. Massa jenis : 0,7918 gr/ml
4. Titik lebur : -97°C
5. Titik didih : 64,7°C
6. Viskositas (20<sup>0</sup>C) : 0,59 mPa.s
7. Sangat larut dalam air
8. Beracun
9. Mudah terbakar dan menguap

Sumber : <http://en.wikipedia.org/wiki/Methanol>

### 2.3.3 Asam Sulfat ( $H_2SO_4$ )

Asam sulfat berperan sebagai katalis pada proses esterifikasi pembuatan metil ester. Sifat – sifat asam sulfat antara lain:

1. Berupa cairan tanpa warna
2. Berat molekul : 98,08 gr/mol
3. Massa jenis : 1,84gr/ml
4. Viskositas (20<sup>0</sup>C) : 26,7 cp
5. Titik didih : 290 °C
6. Sangat larut dalam air
7. Beracun
8. Korosif
9. Bereaksi hebat dengan air dan mengeluarkan panas (eksotermis)
10. Mengalami penguraian bila terkena panas, mengeluarkan gas  $SO_2$ . Asam encer bereaksi dengan logam menghasilkan gas hidrogen yang eksplosif bila kena nyala atau panas

Sumber : [http://en.wikipedia.org/wiki/Asam\\_Sulfat](http://en.wikipedia.org/wiki/Asam_Sulfat)

### 2.3.4 Kalium Hidroksida (KOH)

Kalium Hidroksida atau KOH berfungsi sebagai katalis pada proses transesterifikasi. KOH akan dilarutkan dengan metanol sebagai larutan metoksi yang mengkonversi minyak menjadi Metil Ester. Selain itu Kalium Hidroksida juga berfungsi sebagai penetral MES setelah proses sulfonasi untuk mereaksikan MESA (Mtil Ester Sulfonat Acid) menjadi MES kembali. Menurut Perry (1997) beberapa sifat kalium hidroksida (KOH) antara lain:

1. Berupa padatan berwarna putih
2. Berat molekul : 56.10 gr/mol
3. Massa jenis : 2,04 gr/ml
4. Titik didih : 1320 °C
5. Titik lebur : 360 °C
6. Kelarutan : 111 gr/ 100 ml air

### 2.3.5 Natrium Bisulfit (NaHSO<sub>3</sub>)

Natrium Bisulfit (NaHSO<sub>3</sub>) berfungsi sebagai *Sulfonic agent* produk MES.

Beberapa sifat senyawa ini antara lain :

1. Berupa padatan berwarna putih
2. Berat molekul : 104.061 g/mol
3. Massa jenis : 1.48 g/cm<sup>3</sup>
4. Titik didih : 315 °C
5. Titik lebur : 150 °C
6. Kelarutan : 42 g/100 mL

Sumber : [http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_bisulfite](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_bisulfite)

### 2.4. Jenis-Jenis Produksi MES

Terdapat beberapa metode pembuatan metil ester sulfonat (MES), yaitu :

#### 1. *Chemithon Process*

Sulfonasi dilakukan dalam reaktor lapisan tipis. Pengelantangan (*bleaching*) berlangsung pada kondisi asam dalam sistem non logam (*non-metallic*) dengan suhu yang cukup tinggi untuk mengkonversi senyawa kimia yang bertanggung jawab terhadap warna gelap dari *methyl ester sulfonic acid* (MESA) dan secara efektif dapat mengurangi warna gelap tersebut. Setelah *bleaching*, MESA yang sudah lebih terang warnanya dinetralisasi dengan NaOH lalu dikeringkan dan alkoholnya di-*recycle*. Ciri khas dari metode ini terdapatnya tahap pengeringan/ *stripping* untuk mengurangi kadar air dan kadar metanol dari produk yang dihasilkan. Hasil akhirnya berupa padatan berwarna lebih terang, biasanya dalam bentuk *flakes* atau *needles* yang dapat diterapkan dalam pembuatan deterjen bubuk maupun batangan. Proses ini paling rumit namun menghasilkan kadar MES tertinggi dalam produk.

#### 2. *Halogen Bleaching Process*

Proses ini menggunakan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan halogen *bleaching agent* dalam operasi *bleaching* dua tahap. Pemakaian *halogen bleach* menyebabkan masalah iritasi kulit. Proses ini memiliki keterbatasan yaitu terbentuknya *di-salt* yang sangat tinggi pada produk yaitu 15-30 % sehingga mengurangi sifat

deterjensi produk. Selain itu, karena diperlukan penambahan metanol dalam jumlah yang cukup besar selama proses netralisasi, maka residu alkohol yang dihasilkan juga lebih besar dibandingkan dengan metode lain (Hovda, 1997).

3. *Ultra Purity Methyl Ester Process*

Metode ini memakai bahan baku metil ester dengan pemurnian tinggi. Untuk bahan baku metil ester yang dimurnikan, *methyl ester sulfonic acid* (MESA) yang dihasilkan sekitar 10.000 *Klett color* (5wt%) ekuivalen dengan absorbensi 20. Sedangkan metil ester dengan pemurnian tinggi akan mengurangi warna MESA menjadi 1000 *Klett* ekuivalen dengan absorbansi 2. MESA ini masih belum cukup terang dibandingkan dengan produk surfaktan anionik lain, yakni sekitar 20-100 kali lebih gelap sehingga tahap *bleaching* masih diperlukan. Kekurangan proses ini yaitu terbentuknya *di-salt* yang tinggi pada produk yaitu 15-30 % sehingga mengurangi sifat deterjensi produk. Selain itu, karena diperlukan penambahan metanol dalam jumlah yang cukup besar selama proses netralisasi, maka residu alkohol yang dihasilkan juga lebih besar dibandingkan dengan metode lain (Hovda, 1997).

4. *Vessel Reaction Method*

Ciri dari proses ini adalah pemakaian reaktor tangki berpengaduk dalam proses sulfonasinya. Proses ini dilengkapi dengan penggunaan *color inhibitor* sehingga produk yang dihasilkan memiliki warna yang sangat terang, mendekati putih dan tahap deodorisasi yang menghasilkan produk dengan kadar bau yang rendah. Residu metanol dan residu hidrogen peroksida dalam produk sangat rendah sehingga tidak perlu dilakukan *recovery* metanol. Hal ini membuat proses ini menjadi sederhana (Tano, 2003).

5. *New Sulfonation Process*

Proses sulfonasi dilakukan dalam *double cylinder falling film*. Pembentukan lapisan tipis yang seragam dalam dinding reaktor menghasilkan reaksi yang seragam dapat dilakukan. Produk sulfonasi dimasukkan ke dalam unit esterifikasi dan *bleaching* setelah dilakukan *digesting*. Produk yang telah

dikelantang lalu dinetralisasi dengan penambahan NaOH. Metanol dalam pasta MES diuapkan dan di-*recovery* dalam metanol *recovery* unit untuk dipakai kembali (Yamane *et.al.*, 1990).

## 2.5. Deskripsi Proses Pembuatan MES

Proses pembuatan surfaktan MES dari *Palm Oil Methyl Ester* secara umum dibagi menjadi dua tahap utama yaitu :

1. Konversi minyak kelapa sawit menjadi metil ester
2. Konversi metil ester dari minyak kelapa sawit menjadi surfaktan metil ester sulfonat

### 2.5.1 Konversi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Metil Ester

Metil ester adalah senyawa ester yang mengikat gugus metil, senyawa ini merupakan minyak mentah (*crude oil*) karena masih mengandung pengotor (sisa katalis, metanol, gliserol, dan sabun). Metil ester dapat dibuat dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi tergantung kandungan FFA yang terdapat pada CPO.

#### 2.5.1.1 Esterifikasi

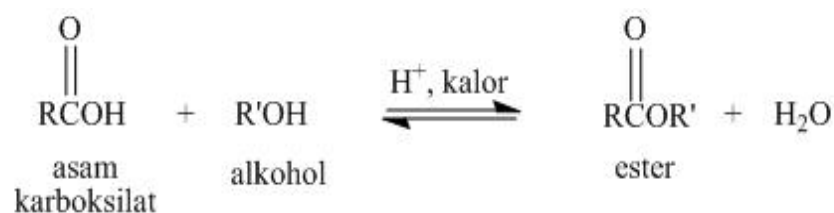
Esterifikasi adalah reaksi untuk mengubah senyawa karboksilat menjadi senyawa ester. Reaksi esterifikasi dapat dilakukan dengan mereaksikan asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Pada tahap ini merupakan tahapan awal menggunakan katalis asam untuk menurunkan kadar asam lemak bebas hingga  $\pm 3\%$ . Asam sulfat (*sulphuric acid*) 0,7% berat reaktan dan alkohol umumnya metanol dengan rasio molar antara alkohol dan minyak sebesar 4:1 terbukti memberikan hasil konversi yang baik. Selain untuk menurunkan kadar asam, perlu dilakukan pengurangan kadar air. (Sulastri, yeni : 2010)

Pada proses esterifikasi katalis yang banyak digunakan pada awalnya adalah katalis homogen asam donor proton dalam pelarut organik, seperti  $H_2SO_4$ , HF,  $H_3PO_4$  dan  $RSO_3H$ . Katalis  $H_2SO_4$  dalam reaksi esterifikasi adalah katalisator positif karena berfungsi untuk mempercepat reaksi esterifikasi yang berjalan lambat.  $H_2SO_4$  juga merupakan katalisator homogen karena membentuk satu fase dengan pereaksi (fase cair). Pemilihan penggunaan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) sebagai

katalisator dalam reaksi esterifikasi dikarenakan beberapa faktor Menurut Anonim (2007), diantaranya :

1. Asam Sulfat merupakan katalisator yang dapat mempercepat reaksi;
2. Asam sulfat selain bersifat asam juga merupakan agen pengoksidasi yang kuat;
3. Asam sulfat dapat larut dalam air pada semua kepekatan;
4. Reaksi antara asam sulfat dengan air adalah reaksi eksoterm yang kuat;
5. Jika air ditambahkan asam sulfat pekat maka ia mampu mendidih;
6. Karena afinitasnya terhadap air, maka asam sulfat dapat menghilangkan bagian terbesar uap air dan gas yang basah, seperti udara lembab;
7. Konsentrasi ion H<sup>+</sup> berpengaruh terhadap kecepatan reaksi;
8. Asam sulfat pekat mampu mengikat air (higroskopis), jadi untuk reaksi setimbang yang menghasilkan air dapat menggeser arah reaksi ke kanan (ke arah produk).

Dari faktor-faktor di atas, dapat diambil kesimpulan bahwa penambahan asam sulfat sebagai katalis untuk mempercepat kecepatan reaksi karena reaksi antara asam sulfat dengan air (proses esterifikasi menghasilkan etil asetat dan air) adalah reaksi eksoterm yang kuat. Air yang ditambahkan asam sulfat pekat akan mampu mendidih, sehingga suhu reaksinya akan tinggi. Reaksi Esterifikasi dapat dilihat pada gambar.6.

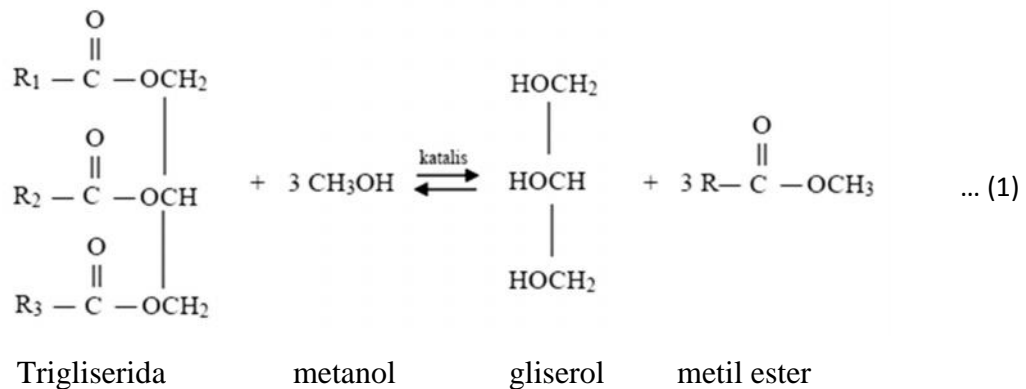


Gambar 6. Esterifikasi Asam Lemak dan Alkohol

#### 2.5.1.2 Transterifikasi

Transesterifikasi antara trigliserida dalam minyak sawit dengan alkohol (Gambar.7). Transesterifikasi berfungsi untuk menggantikan gugus alkohol gliserol dengan alkohol sederhana seperti metanol atau etanol. Transesterifikasi

merupakan suatu reaksi kesetimbangan. Untuk mendorong reaksi bergerak ke kanan agar dihasilkan metil ester maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah berlebih. Umumnya katalis yang digunakan pada proses ini adalah NaOH atau KOH.



Gambar 7. Reaksi trigliserida dengan metanol

Molekul trigliserida pada dasarnya merupakan triester dari gliserol dan tiga asam lemak. Transformasi kimia lemak menjadi biodiesel melibatkan transesterifikasi spesies gliserida dengan alkohol membentuk alkil ester. Diantara alkohol yang mungkin digunakan, metanol lebih banyak digunakan dalam proses transesterifikasi, hal ini dikarenakan metanol mudah didapat dan harganya yang lebih murah dibandingkan alkohol lain (Loteri *et al.*, 2004; Meher *et al.*, 2004)

Tahapan reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel selalu menginginkan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut:

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang kecil. Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

2. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah



Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98%. Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah.

3. Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 6:1, metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengan menggunakan etanol atau butanol.

4. Pengaruh jenis katalis

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH<sub>3</sub>), dan kalium metoksida (KOCH<sub>3</sub>). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5%-b minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk reaksi adalah 0,5%-b minyak nabati untuk natrium metoksida dan 1%-b minyak nabati untuk natrium hidroksida.

5. Metanolisis *Crude* dan *Refined* Minyak Nabati

Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati *refined*. Namun apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup digunakan bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring.

6. Pengaruh temperatur

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 60 - 65° C (titik didih metanol sekitar 65° C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat.

Selain itu kualitas metil ester yang dihasilkan dipengaruhi oleh kualitas bahan baku minyak (*feedstock*), komposisi asam lemak dari minyak, proses produksi dan bahan lain yang digunakan dalam proses dan parameter pasca-

produksi seperti kontaminan (Gerpen, 2004). Kontaminan tersebut diantaranya adalah bahan tak tersabunkan, air, gliserol bebas, gliserol terikat, alkohol, FFA, sabun, residu katalis (Gerpen, 1996)

Menurut (Rahmadi, 2006) kondisi yang harus dipenuhi untuk reaksi transesterifikasi yaitu :

1. Temperatur: 25-60°C
2. Kualitas metanol: mendekati 100%
3. *Excess* metanol dengan perbandingan 6:1 mol
4. Katalis basa: NaOH (98%), NaMethylate, KOH
5. Berat katalis: 3% berat minyak
6. Bahan penetral: asam sulfat 98% (2% berat minyak)
7. Lama reaksi: 2 jam untuk konversi 98%

### **2.5.2 Konversi Metil Ester Menjadi MES**

Proses konversi metil ester menjadi surfaktan MES melalui beberapa tahapan yaitu :

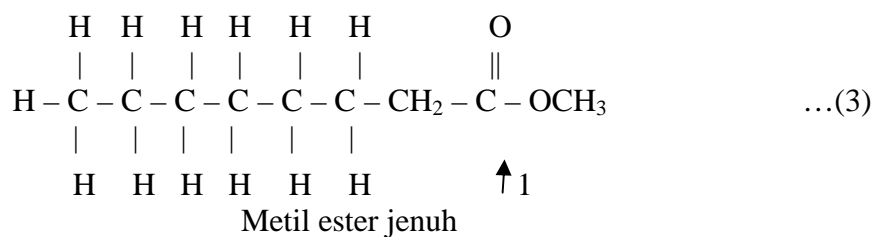
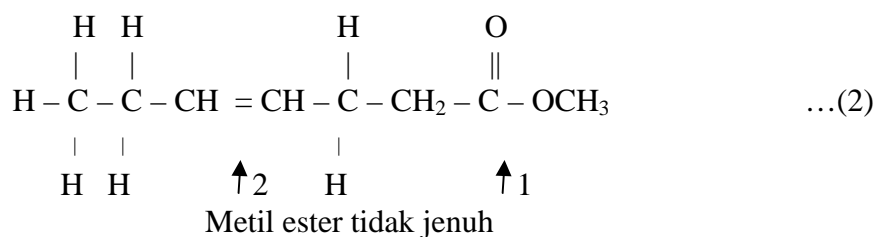
1. Sulfonasi
2. Pengelentangan (*bleaching*)
3. Netralisasi
4. Pengeringan atau *stripping*

Penjelasan lebih jelas untuk tiap-tiap tahapan sebagai berikut:

1. Sulfonasi

Sulfonasi merupakan suatu reaksi substitusi elektrofilik dengan menggunakan agen pensulfonasi yang bertujuan untuk mensubstitusi atom H dengan gugus –SO<sub>3</sub>H pada molekul organik melalui ikatan kimia pada atom karbonnya (Clayden, Greeves & Wothers, 2001). Pada proses pembuatan surfaktan MES, metil ester direaksikan dengan reaktan/agen pensulfonasi yang berasal dari kelompok sulfat. Metil ester sebagai bahan untuk pembuatan MES terdiri dari dua jenis yaitu metil ester jenuh (tidak mengandung ikatan rangkap) dan metil ester tidak jenuh (mengandung ikatan rangkap). Suatu metil ester tidak jenuh dapat mengalami reaksi sulfonasi pada dua bagian, yaitu pada C dan ikatan rangkap (Alamanda,

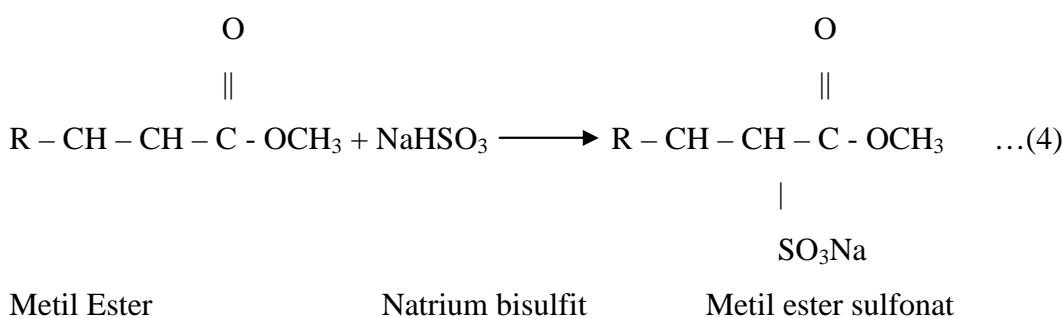
2007) (Gambar 8).



Sumber: Alamanda, 2007

Gambar 8. Kemungkinan Masuknya Gugus Sulfonat pada Metil Ester

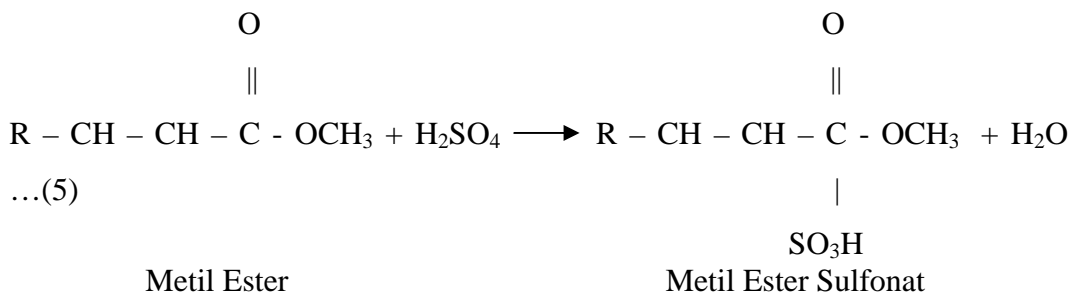
Menurut Bernardini (1983) reaktan atau agen pesulfonasi yang dapat dipakai pada proses sulfonasi antara lain asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), oleum (larutan  $\text{SO}_3$  di dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ),  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , dan  $\text{ClSO}_3\text{H}$ . Hidayati (2008) melakukan reaksi sulfonasi metil ester tidak jenuh dengan  $\text{NaHSO}_3$  sebagai agen pensulfonasi (Alamanda, 2007) (Gambar 9).



Gambar 9. Reaksi sulfonasi menggunakan  $\text{NaHSO}_3$

Hovda, (1996) melakukan reaksi pembuatan MES dengan gas  $\text{SO}_3$  sebagai agen pensulfonasi terhadap metil ester  $\text{RCH}_2\text{COOCH}_3$ . Hovda, (1996) juga menyatakan, bahwa keberadaan air pasti ada selama proses pembuatan MES dapat menghidrolisis metil ester sulfonat menghasilkan asam karboksilat sulfonat. Selain itu MES juga dapat disintesa dengan mereaksikan asam sulfat dengan

metil ester hasil transesterifikasi dengan produk samping berupa H<sub>2</sub>O atau air.

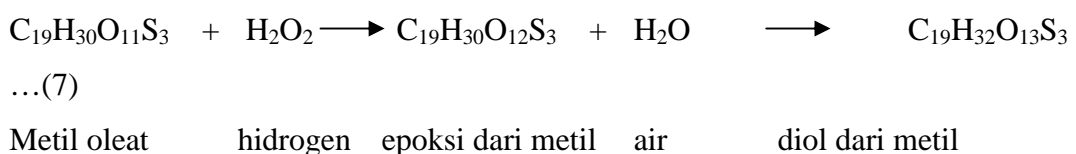
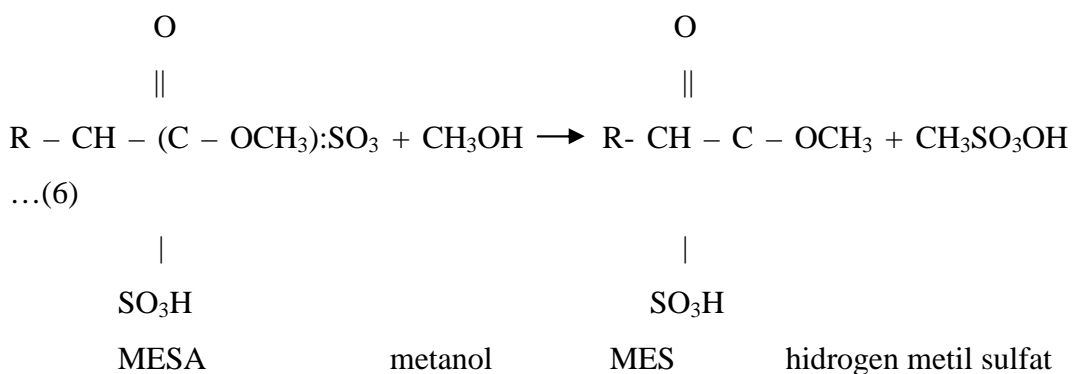


Gambar 10. Reaksi Sulfonasi Metil Ester dengan Agen Pensulfonasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor yaitu karakteristik dan kualitas produk akhir yang diinginkan, kapasitas produksi yang disyaratkan, biaya bahan kimia, biaya peralatan proses, sistem pengamanan yang diperlukan, dan biaya pembuangan limbah hasil proses.

## 2. Pengelentangan (*Bleaching*)

Setelah proses sulfonasi, metanol (35% berat reaktan) ditambahkan ke produk hasil sulfonasi yang diatur pada 55°C (Sheats dan Foster, 1997). Penambahan metanol pada tahap ini dapat meningkatkan perolehan MES dari umpan ME sebesar 15-20% (Hovda, 1997). Terdapat banyak reaksi yang terlibat dalam proses ini (Gambar 11). Pengelentangan asam ini membutuhkan waktu sekitar 1,3 jam (75 menit) dengan proses yang diatur secara independen pada tekanan minimal 100 kPa.

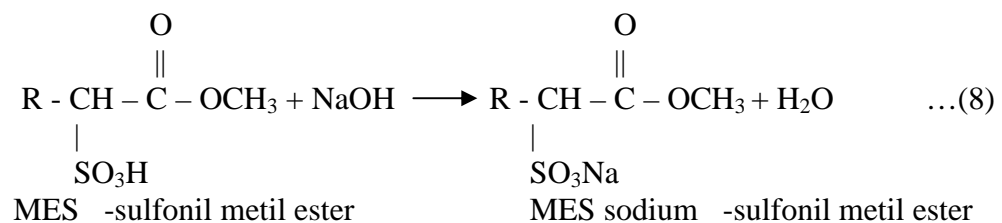


Polisulfinat      peroksida oleat polisulfinat      oleat polisulfinat

Gambar 11. Reaksi-reaksi yang terlibat pada tahap pengelentangan

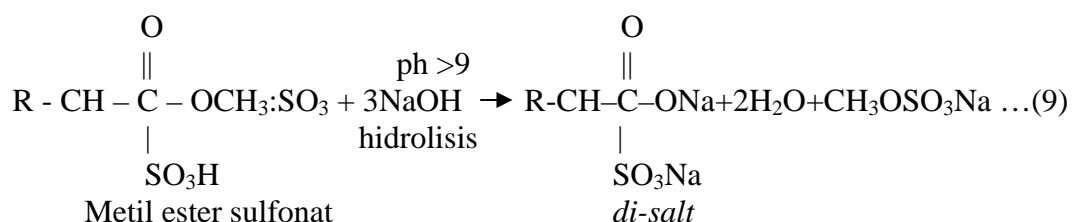
### 3. Penetralan

MES hasil proses sulfonasi dan pengelentangan masih bersifat asam. Untuk itu diperlukan proses penetralan. Proses penetralan dilakukan dengan menggunakan NaOH (Gambar 12) Pada proses netralisasi tersebut dapat diperoleh produk sodium -sulfonilmetil ester, MES yang mengandung Na<sup>+</sup> yang terikat pada grup sulfonat.



Gambar 12. Reaksi Penetralan MES dengan menggunakan NaOH

Proses ini dilakukan pada kisaran pH 4-9 (lebih utama pH 5,5). pH proses penetralan tidak boleh >pH 9, hal ini dapat menyebabkan proses terbentuknya *di-salt*, merupakan produk yang tidak diharapkan (Gambar 13)



Gambar 13. Reaksi terbentuknya *di-salt*

### 4. Pengeringan

Pasta MES hasil netralisasi diproses pada sistem pemekat dan/atau penghilangan metanol seperti stripper atau pengering, di mana air dan metanol berlebih dibuang. Sedangkan untuk berat molekul yang lebih tinggi seperti metil ester *palm stearin*, dilakukan pengeringan yang dapat menghilangkan air dan metanol, menghasilkan produk berupa padatan ultra pekat.

Untuk menghasilkan kualitas produk terbaik, beberapa perlakuan penting

yang harus dipertimbangkan adalah rasio mol reaktan, suhu reaksi, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan, waktu netralisasi, serta pH dan suhu netralisasi (Foster,1997).