

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Metil Ester

Biodiesel merupakan zat asam yang mengandung lemak metil ester. Metil ester adalah salah satu jenis ester yang mempunyai rumus senyawa  $\text{RCOOCH}_3$ . Biodiesel diperoleh dengan mereaksikan secara kimiawi alkohol dengan minyak tumbuhan, menggunakan NaOH atau KOH sebagai katalis. Proses paling umum dalam memproduksi biodiesel dari minyak tumbuhan adalah transesterifikasi *fatty acid glycerol esters* menjadi metil ester dengan menggunakan salah satu katalis.

Hampir semua peneliti mengemukakan bahwa minyak nabati dari ester itu bagus di dalam mesin diesel, dan yang lain mengatakan bahwa kondisi ester melebihi bahan bakar diesel dalam berbagai aspek dari pengoperasian mesin termasuk yang mencakup emisi dan efisiensi panas. Metil ester sangat baik menjadi bahan bakar minyak diesel karena pada saat terbakar, metil ester bersih tanpa disertai emisi sulfur dioksida ( $\text{SO}_2$ ).

Metil ester disintesa dengan cara esterifikasi asam lemak dengan alkohol atau transesterifikasi minyak dengan alkohol, dengan menggunakan katalis asam atau basa. Metil ester juga mempunyai karakteristik tertentu sebagai biodiesel seperti titik nyala minimal  $100^\circ\text{C}$  (Tabel 1).

Tabel 1. Karakteristik Metil Ester (ME)

Karakteristik	Nilai
Titik Nyala ( $^\circ\text{C}$ )	Min. $100^\circ\text{C}$
Kadar Air (%)	Maks. 0,05
Bilangan Asam (mg KOH/g sampel)	Maks. 0,8
Nilai Kalor (Btu/lb)	Min. 17,65
Densitas ( $\text{kg/m}^3$ )	840 – 890
Viskositas (cSt)	2,3 – 6

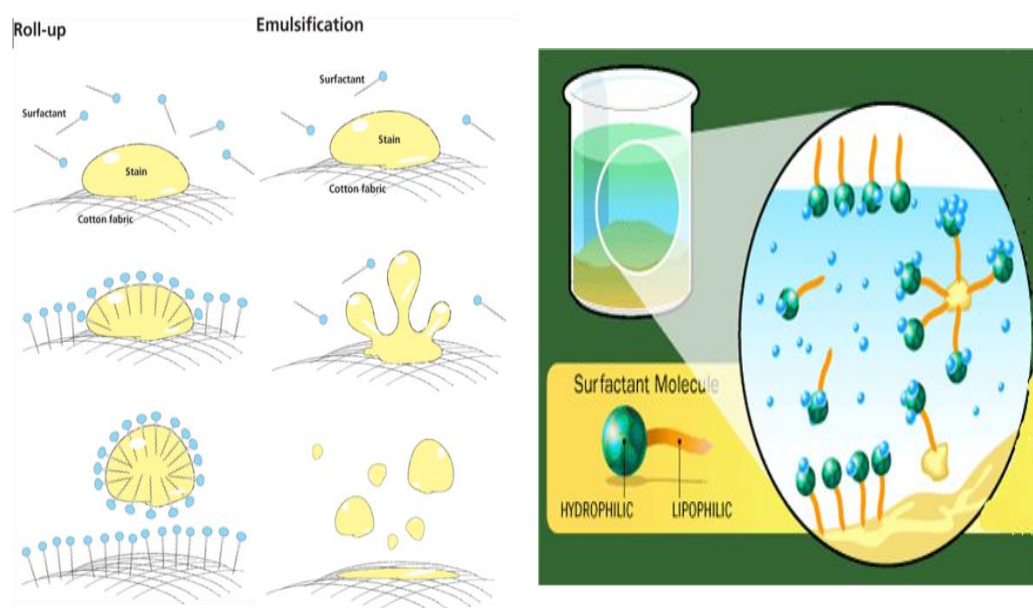
*Sumber: SNI, 2006*

Biodiesel harus disimpan di dalam lingkungan yang tidak terkena matahari secara langsung, bersih dan kering. Kebanyakan bahan bakar saat ini digunakan sebelum enam bulan penyimpanan, sedangkan biodiesel masih bisa digunakan

setelah enam bulan disimpan, bahkan biodiesel masih dapat digunakan lagi dalam waktu lebih dari enam bulan, tetapi hal ini tergantung dari komposisi bahan bakar.

## 2.2 Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

Surfaktan merupakan suatu molekul yang sekaligus memiliki gugus hidrofilik dan gugus lipofilik sehingga dapat mempersatukan campuran yang terdiri dari air dan minyak. Surfaktan adalah bahan aktif permukaan. Aktifitas surfaktan diperoleh karena sifat ganda dari molekulnya. Molekul surfaktan memiliki bagian polar yang suka akan air (hidrofilik) dan bagian non polar yang suka akan minyak/lemak (lipofilik). Bagian polar molekul surfaktan dapat bermuatan positif, negatif atau netral. Sifat rangkap ini yang menyebabkan surfaktan dapat diadsorpsi pada antar muka udara-air, minyak-air, dan zat padat-air, membentuk lapisan tunggal dimana gugus hidrofilik berada pada fase air dan rantai hidrokarbon ke udara, dalam kontak dengan zat padat ataupun terendam dalam fase minyak. Umumnya bagian non polar (lipofilik) adalah merupakan rantai alkil yang panjang, sementara bagian yang polar (hidrofilik) mengandung gugus hidroksil (Gambar 1).



Sumber: Anggraini, 2013

Gambar 1. Mekanisme kerja surfaktan

Penambahan surfaktan dalam larutan akan menyebabkan turunnya tegangan permukaan larutan suatu cairan dan diantarmuka fasa baik cair-gas maupun cair-cair (Swasono, 2012). Setelah mencapai konsentrasi tertentu, tegangan permukaan akan konstan walaupun konsentrasi surfaktan ditingkatkan. Bila surfaktan ditambah 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 antarmuka menjadi jenuh dan terbentuk misel yang berada dalam keseimbangan dinamis dengan monomernya (Supriningsih, 2010).

Klasifikasi surfaktan berdasarkan muatannya yaitu:

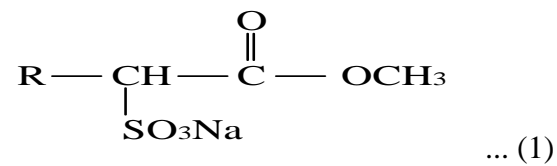
1. Surfaktan anionik yaitu surfaktan yang bagian alkilnya terikat pada suatu anion. Contohnya adalah garam alkana sulfonat, garam olefin sulfonat, garam sulfonat asam lemak rantai panjang.
2. Surfaktan kationik yaitu surfaktan yang bagian alkilnya terikat pada suatu kation. Contohnya adalah garam alkil trimetil ammonium, garam dialkil-dimethyl ammonium dan garam alkil dimethyl benzil ammonium.
3. Surfaktan nonionik yaitu surfaktan yang bagian alkilnya tidak bermuatan. Contohnya ester gliserin 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.

Sifat-sifat surfaktan dipengaruhi oleh adanya bagian hidrofilik dan hidrofobik pada molekul surfaktan. Kehadiran gugus hidrofobik dan hidrofilik yang berada dalam satu molekul, menyebabkan pembagian surfaktan cenderung berada pada antarmuka antara fasa yang berbeda derajat polaritas dan ikatan hidrogen seperti minyak/air atau udara/air. Pembentukan film pada antar muka ini mampu menurunkan energi antarmuka dan menyebabkan sifat-sifat khas pada molekul surfaktan.

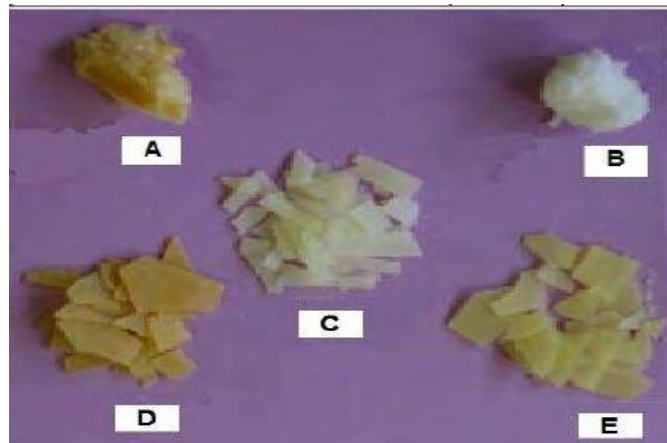
Karakteristik utama surfaktan adalah pada aktivitas permukaannya. Surfaktan mampu meningkatkan kemampuan menurunkan tegangan permukaan dan antarmuka suatu cairan, meningkatkan kemampuan pembentukan emulsi minyak dalam air, mengubah kecepatan agregasi partikel terdispersi yaitu dengan menghambat dan mereduksi flokulasi dan penggabungan (*coalescence*) partikel yang terdispersi, sehingga kestabilan partikel yang terdispersi makin meningkat. Surfaktan mampu mempertahankan gelembung atau busa yang terbentuk lebih lama. Sebagai perbandingan gelembung atau busa yang terbentuk pada air yang dikocok hanya bertahan beberapa detik. Namun dengan menambahkan surfaktan maka gelembung atau busa tersebut bertahan lebih lama. Surfaktan merupakan komponen yang paling penting pada sistem pembersih, sehingga menjadi bahan utama pada deterjen.

Surfaktan pada umumnya disintesis dari turunan minyak bumi, seperti linier alkilbensen sulfonat (LAS), alkil sulfonat (AS), alkil etoksilat (AE) dan alkil etoksilat sulfat (AES). Surfaktan dari turunan minyak bumi dan gas alam ini dapat menimbulkan pencemaran terhadap lingkungan, karena surfaktan ini setelah digunakan akan menjadi limbah yang sukar terdegradasi. Disamping itu, minyak bumi yang digunakan merupakan sumber bahan baku yang tidak dapat diperbaharui. Masalah inilah yang menyebabkan banyak pihak mencari alternatif surfaktan yang mudah terdegradasi dan berasal dari bahan baku yang diperbaharui. Alternatif tersebut antara lain penggunaan minyak nabati sebagai bahan baku pembuatan surfaktan. Salah satu jenis surfaktan berbahan baku minyak kelapa sawit yang ramah terhadap lingkungan adalah surfaktan jenis anionik yaitu MES.

MES yang merupakan golongan baru dalam kelompok surfaktan anionik telah mulai dimanfaatkan sebagai bahan aktif pada produk-produk pencuci dan pembersih dengan struktur umum  $RCH(CO_2ME)SO_3Na$  (Gambar 2). 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 3).



Gambar 2. Struktur kimia MES



Sumber: Hovda, 1997

Gambar 3. Beberapa Surfaktan MES 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)

Menurut Supriningsih (2010), gugus hidrofob dari surfaktan anionik merupakan suatu gugus polar dan bermuatan negatif dalam air. Ionisasi molekul membebaskan kation dan anion monomer, anion surfaktan ini umumnya terdapat dalam pendesakan *micellar polymer* karena merupakan surfaktan yang baik, tahan dalam penyimpanan, stabil dan dapat dibuat dengan harga murah.

Menurut Watkins (2001), jenis minyak yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan MES adalah kelompok minyak nabati seperti minyak kelapa, sawit, inti sawit, stearin sawit, kedelai, atau tallow. MES ini memperlihatkan karakteristik *disperse* yang baik, sifat penyabunan yang baik terutama pada air

dengan tingkat kesadahan yang tinggi, bersifat mudah didegradasi. Kelebihan dari MES ini yaitu pada konsentrasi MES yang lebih rendah daya penyabunannya sama dengan petroleum sulfonat, dapat mempertahankan aktifitas enzim.

MES dari minyak nabati dengan ikatan atom karbon C10, C12, C14 biasa digunakan untuk *light duty diwashing detergent*, sedangkan MES yang mempunyai ikatan atom karbon C16-C18 biasa digunakan untuk detergen bubuk dan cair (Watkins,2001).

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 inidikarenakan MES tidak sensitif terhadap ion kalsium
5. MES bersifat ramah lingkungan karena mudah terurai (*biodegradable*)

Salah satu proses untuk menghasilkan surfaktan adalah proses sulfonasi. MES termasuk golongan surfaktan anionik yaitu surfaktan yang bermuatan negatif pada gugus hidrofiliknya atau bagian aktif permukaan (*surface-active*). Dalam proses pembuatan MES jenis katalis yang digunakan berupa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  dan  $\text{TiO}_2$ . Jenis Katalis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sering digunakan dalam reaksi katalitik hidrokarbon juga pada reaksi sulfonasi.  $\text{CaO}$  cocok digunakan pada kondisi asam atau basa juga mempunyai sifat mereduksi, Sedangkan  $\text{TiO}_2$  tergolong logam oksida, kebanyakan bersifat asam atau basa sesuai teori Bronsted-Lawry. Katalis ini digunakan untuk meningkatkan kecepatan reaksi.

Proses sulfonasi akan menghasilkan produk berwarna gelap, sehingga dibutuhkan proses pemurnian meliputi pemucatan dan netralisasi. Pemurnian MES bertujuan untuk mengurangi warna gelap akibat terbentuknya komponen warna dan menghasilkan MES yang memiliki daya kinerja yang lebih baik perlu dilakukan proses pemurnian. Beberapa faktor yang mempengaruhi warna MES antara lain adalah kandungan bahan minor metil ester, rasio mol  $\text{SO}_3$  dan metil

ester, waktu dan suhu aging, tingkat ketidakjenuhan metil ester, dan berat molekul metil ester.

Tahap pemurnian MES dilakukan dengan menambahkan larutan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan larutan metanol dan kemudian dilanjutkan dengan proses netralisasi dengan menambahkan larutan alkali (KOH atau NaOH). Beberapa faktor yang mempengaruhi warna MES hasil pemurnian adalah jumlah penambahan agent pemucat, jumlah penambahan metanol, suhu dan lama pemucatan, dan suhu netralisasi.

## **2.3 Bahan Baku Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES)**

### **2.3.1 *Crude palm oil* (CPO)**

CPO merupakan minyak nabati (minyak yang berasal dari tumbuhan) berwarna jingga kemerah-merahan yang diperoleh dari proses pengempaan atau ekstraksi daging buah kelapa sawit dan belum mengalami proses pemurnian (SNI, 2006). Sifat dari minyak sawit kasar meliputi warna, kadar air, asam lemak bebas, bilangan iod, berat jenis, indeks refraksi, bilangan penyabunan, dan fraksi tak tersabunkan. Minyak sawit kasar berfasa semi padat pada suhu kamar karena komposisi asam lemak yang bervariasi dengan titik leleh yang juga bervariasi (Ketaren, 2005). Seperti semua minyak nabati, minyak sawit tidak mengandung kolesterol. Komponen penyusun minyak sawit terdiri dari campuran trigliserida dan komponen lainnya seperti asam lemak bebas (ALB), air, phosphatida, karoten dan aldehyd. Trigliserida merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang yang terdiri dari asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Komposisi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh pada CPO relatif sama, kandungan asam lemak jenuh sebesar 49,9% dan asam lemak tidak jenuh sebesar 49,3%. Asam lemak dominan pada CPO adalah palmitat sebesar 32–59% dan oleat sebesar 27–52%. Komposisi asam lemak terbesar pada minyak sawit kasar adalah palmitat yaitu 32–59% (Tabel 2).

Tabel 2. Komposisi asam lemak pada minyak sawit kasar

Jenis asam lemak	Komposisi (%)
Laurat (C12:0)	< 1,2
Miristat (C14:0)	0,5 – 5,9
Palmitat (C16:0)	32 – 59
Palmitoleat (C16:1)	< 0,6
Stearat (18:0)	1,5 – 8
Oleat (18:1)	27 – 52
Linoleat (C18:2)	5,0 – 14
Linolenat (C18:3)	< 1,5

Sumber : Sulastri (2010)

Minyak kelapa sawit yang dihasilkan haruslah memenuhi standar mutu yang telah ditetapkan. Standar mutu merupakan hal yang penting untuk menentukan bahwa minyak tersebut bermutu baik. Oleh karena itu perlunya pengawasan mutu produk untuk menekan atau mengurangi volume kesalahan dan perbaikan, menjaga atau menaikkan kualitas sesuai standar. Beberapa faktor yang menentukan standar mutu pada suatu produk pabrik minyak kelapa sawit yaitu kandungan ALB, kandungan air (*moisture*) dalam minyak, dan kandungan kotoran (*dirt*) dalam minyak (Tabel 3). Kandungan ALB pada minyak kelapa sawit mentah digunakan sebagai parameter utama dalam menentukan proses yang akan dilakukan pada saat konversi CPO menjadi metil ester. Jika ALB <2%, konversi CPO menjadi metil ester langsung dilakukan menggunakan proses transesterifikasi sedangkan jika ALB >2%, harus dilakukan proses esterifikasi terlebih dahulu sebelum transesterifikasi karena jika tidak akan terjadi penyabunan.

Tabel 3. Standar SNI Mutu Minyak Kelapa Sawit

No	Uji Kuantitatif	SNI
1	Asam Lemak Bebas (ALB)	< 5 %
2	Kadar Air	< 0,5 %
3	Kadar Kotoran	< 0,5%

Sumber: SNI, 2006



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

Metanol merupakan pereaksi untuk proses esterifikasi transesterifikasi yang berfungsi sebagai pemberi gugus CH<sub>3</sub>. Selain itu metanol juga berperan dalam proses pemurnian MES. 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) : 0,54 mPa.s
7. Sangat larut dalam air
8. Beracun
9. Mudah terbakar
10. Mudah menguap (Wikipedia)

### 2.3.3 Asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Asam sulfat berperan sebagai agen pesulfonasi pada proses sulfonasi dimana senyawa ini memberikan gugus SO<sub>3</sub>H. Sifat-sifat asam sulfat antara lain:

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

### 2.3.4 Kalium hidrosida (KOH)

Kalium hidroksida sering digunakan untuk mengendalikan nilai pH zat asam. Kalium hidroksida bereaksi terhadap lemak dan minyak. Pada penelitian ini KOH digunakan sebagai katalis pada proses transesterifikasi. Beberapa sifat senyawa ini antara lain:

1. Berbentuk butiran kristal
2. Berat molekul : 56,11 gr/mol
3. Titik didih : 2408°F (1320°C)
4. Titik lebur : 680°F (360°C)
5. Berwarna putih
6. Mudah larut dalam air dingin, air panas
7. Tidak larut dalam dietil eter (SiKerNas, Badan POM RI, 2012)

### 2.3.5 Hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Hidrogen peroksida berfungsi sebagai *bleaching agent* produk MES. Beberapa sifat senyawa ini antara lain:

1. Berupa cairan berwarna biru pucat
2. Berat molekul : 34,01 gr/mol
3. Massa jenis : 1,4 gr/ml
4. Titik didih : 150,2°C
5. Titik lebur : -11°C
6. Viskositas (20°C) : 1,245 cp
7. Sangat larut dalam air
8. Korosif
9. Bersifat asam lemah
10. Oksidator kuat (Wikipedia)

### 2.3.6 Natrium hidroksida (NaOH)

Natrium hidroksida (NaOH) dikenal sebagai soda kaustik atau sodium hidroksida, adalah sejenis basa logam kaustik. Natrium hidroksida terbentuk dari oksida basa natriumoksida yang dilarutkan dalam air dan membentuk larutan alkalin yang kuat. Natrium hidroksida digunakan di berbagai macam bidang

industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, tekstil, airminum, sabun dan deterjen.

Natrium hidroksida murni berbentuk putih padat dan tersedia dalam bentuk pelet, serpihan, butiran ataupun larutan jenuh 50%. Natrium hidroksida bersifat lembab cair dan secara spontan menyerap karbon dioksida dari udara bebas. Natrium hidroksida sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan serta larut dalam etanol dan metanol, walaupun kelarutan NaOH dalam kedua cairan ini lebih kecil daripada kelarutan KOH. Natrium hidroksida tidak larut dalam dietil eter dan pelarut nonpolar lainnya. Larutan natrium hidroksida akan meninggalkan noda kuning pada kain dan kertas.

Pada proses pembuatan surfaktan MES dari minyak kelapa sawit, natrium hidroksida berfungsi sebagai titran pada proses analisa kadar ALB. Selain itu natrium hidroksida juga berfungsi penetral MES hasil sulfonasi. Beberapa sifat natrium hidroksida antara lain:

1. Berupa padatan berwarna putih
2. Berat molekul : 40 gr/mol
3. Massa jenis : 2,1 gr/ml
4. Titik didih : 1390 °C
5. Titik lebur : 323 °C
6. Kelarutan : 111 gr/ 100 ml air
7. Korosif
8. Bersifat higroskopis
9. Mudah menyerap CO<sub>2</sub> (Wikipedia)

#### 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  $H_2O_2$  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.

## 3. *Ultra Purity Methyl Ester Process*

Metode ini memakai bahan baku metil ester dengan pemurnian tinggi. Untuk bahan baku metil ester yang dimurnikan, MESA yang dihasilkan sekitar 10.000 Klett color (5wt%) ekuivalen dengan absorbansi 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.

## 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.

#### 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.

### **2.5 Deskripsi Proses Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES)**

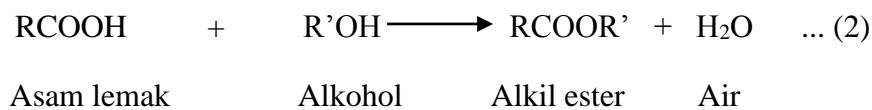
Proses pembuatan surfaktan MES dari *Palm Oil Methyl Ester* secara umum dibagi menjadi dua tahap utama yaitu:

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

#### **2.5.1 Konversi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Metil Ester (ME)**

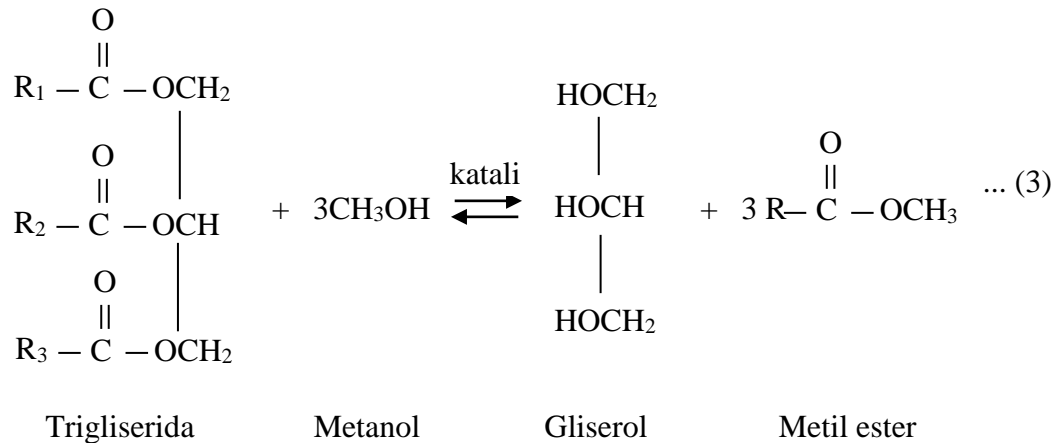
Metil ester termasuk bahan oleokimia dasar, turunan dari trigliserida (minyak atau lemak) yang dapat dihasilkan melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi. Bahan baku pembuatan metil ester antara lain minyak sawit, minyak kelapa, minyak jarak, minyak kedelai, dan lainnya. Minyak dengan asam lemak bebas tinggi akan lebih efisien jika melalui dua tahap reaksi yaitu transesterifikasi dan esterifikasi. Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Proses esterifikasi berfungsi untuk mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester (Gambar 4). Pada penelitian ini digunakan metanol sebagai jenis alkohol pereaktannya karena metanol merupakan jenis alkohol berantai terpendek dan bersifat polar. Sehingga dapat bereaksi lebih cepat dengan asam lemak, dapat

melarutkan semua jenis katalis (baik asam maupun basa) dan lebih ekonomis. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dalam hal ini asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Supriningsih, 2010).



Gambar 4. Reaksi esterifikasi antara asam lemak dengan metanol

Transesterifikasi adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Transesterifikasi berfungsi untuk menggantikan gugus alkoholgliserol dengan alkohol sederhana seperti metanol atau etanol (Gambar 5). Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan. Untuk mendorong reaksi bergerak ke kanan agar dihasilkan metilester maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah berlebih.



Gambar 5. Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol

Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh berbagai faktor tergantung kondisi reaksinya. Faktor tersebut diantaranya adalah kandungan asam lemak bebas dan kadar air minyak, jenis katalis dan konsentrasinya, perbandingan molar antara alkohol dengan minyak dan jenis alkoholnya, suhu dan lamanya reaksi, dan intensitas pencampuran. Tanpa adanya katalis dalam proses transesterifikasi, konversi yang dihasilkan maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat

(Supriningsih, 2010). Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa, karena katalis ini dapat mempercepat reaksi.

### 2.5.2 Konversi Metil Ester (ME) Menjadi Metil Ester Sulfonat(MES)

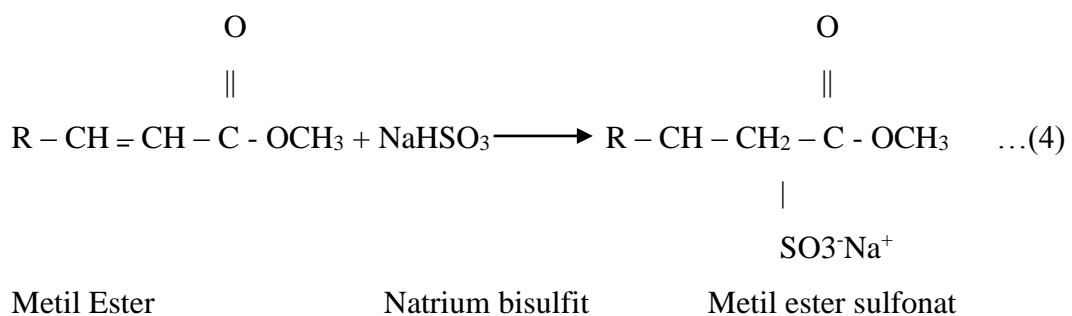
Proses konversi metil ester menjadi surfaktan MES melalui beberapa tahapan yaitu proses sulfonasi. Penggelantangan (*bleaching*), netralisasi dan pengeringan (*stripping*).

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. 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).

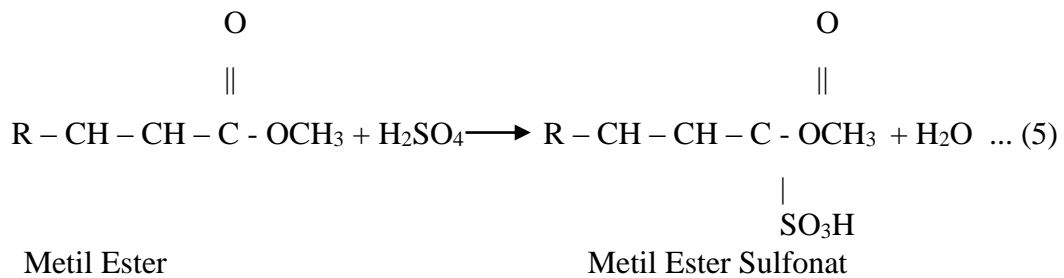
Reaktan atau agen pensulfonasi yang dapat dipakai pada proses sulfonasi antara lain asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), oleum (larutan SO<sub>3</sub> di dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sulfur trioksida (SO<sub>3</sub>), NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, dan ClSO<sub>3</sub>H (Alamanda, 2007). Hidayati (2008) melakukan reaksi sulfonasi metil ester tidak jenuh dengan NaHSO<sub>3</sub> sebagai agen pensulfonasi (Gambar 6).



Gambar 6. Reaksi sulfonasi menggunakan NaHSO<sub>3</sub>

Hovda, (1996) melakukan reaksi pembuatan MES dengan gas SO<sub>3</sub> sebagai agen pensulfonasi terhadap metil ester RCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>. Hovda, (1996) juga

menyatakan, bahwa keberadaan air pasti ada selama proses pembuatan MES dapat menghidrolisis MES 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 7).



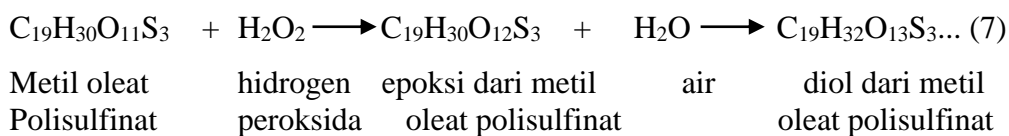
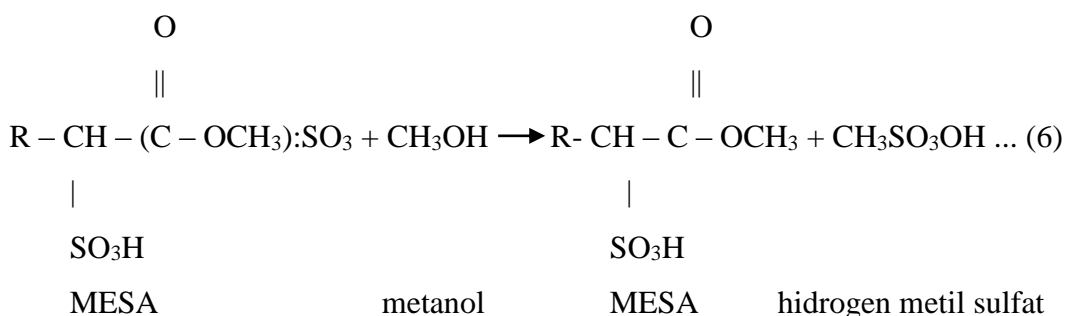
Gambar 7. Reaksi Sulfonasi Metil Ester dengan Agen Pensulfonasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

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. Penggelantangan (*bleaching*)

Setelah proses sulfonasi, metanol (30% berat basis MESA) dan hidrogen peroksida (3% berat basis MESA) ditambahkan ke produk hasil sulfonasi yang diatur pada 75°C. Penambahan metanol pada tahap ini dapat meningkatkan perolehan metil ester sulfonat (MES) dari umpan metil ester (ME) sebesar 15-20% (Hovda, 1997). Penggelantangan (*bleaching*) juga dilakukan untuk mendapatkan warna yang lebih baik, tidak terlalu pekat akibat dari H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang ditambahkan. Keunggulan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dibanding zat pengelantang yang lain adalah sifatnya yang ramah lingkungan karena tidak meninggalkan residu yang berbahaya (Purba, 2009). Terdapat banyak reaksi yang terlibat dalam proses ini (Gambar 8). Penggelantangan asam ini membutuhkan waktu sekitar 1,3 jam (78 menit) dengan proses yang diatur secara independen pada tekanan minimal 100 kPa.



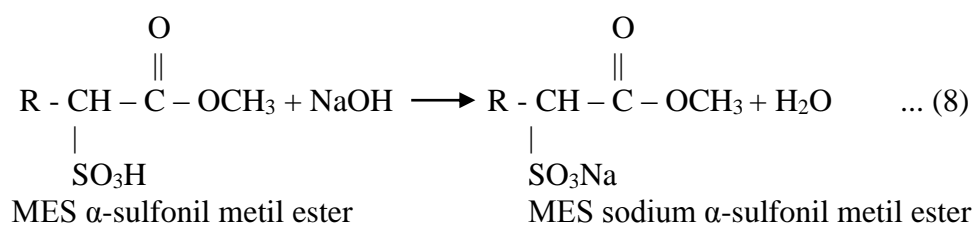


Gambar 8. Reaksi-reaksi yang terlibat pada tahap pengelentangan

### 3. Penetralan

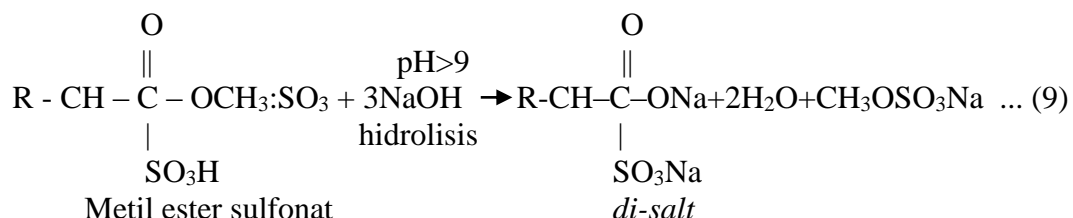
*Acid ester* yang terbentuk dalam proses sulfonasi bersifat tidak stabil dan jugamudah terhidrolisis. Oleh karena itu, pencampuran yang sempurna antara asam sulfonat dan aliran basa dibutuhkan dalam proses netralisasi gunanya untuk mencegah lokalisasi kenaikan pH dan temperatur yang dapat mengakibatkan reaksi hidrolisis yang berlebih. *Neutralizer* beroperasi secara kontinyu untuk mempertahankan komposisi dan pH dari pasta secara otomatis.

MES hasil proses sulfonasi dan pengelentangan masih bersifat asam akibat dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang ditambahkan pada proses sulfonasi sebagai agen sulfonasi. Untuk menghilangkan sifat asam tersebut maka diperlukan proses penetralan. Proses penetralan dilakukan dengan menggunakan NaOH (Gambar 9). Pada proses netralisasi tersebut dapat diperoleh produk sodium  $\alpha$ -sulfonilmetil ester, MES yang mengandung  $\text{Na}^+$  yang terikat pada grup sulfonat.



Gambar 9. Reaksi Penetralan MES dengan menggunakan NaOH

Proses ini dilakukan pada kisaran pH4-9 (lebih utama pH 5,5). pH proses penetralan tidak boleh pH>9, hal ini dapat menyebabkan proses terbentuknya *di-salt*. *Di-salt* itu sendiri merupakan produk yang tidak diharapkan (Gambar 10).



Gambar 10. Reaksi terbentuknya *di-salt*

#### 4. Pengeringan

Pasta metil ester sulfonat (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:

1. Rasio mol reaktan
2. Suhu reaksi
3. Konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan
4. Waktu netralisasi
5. pH dan suhu netralisasi