

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metil Ester

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. (Yeni Sulastri, 2013)

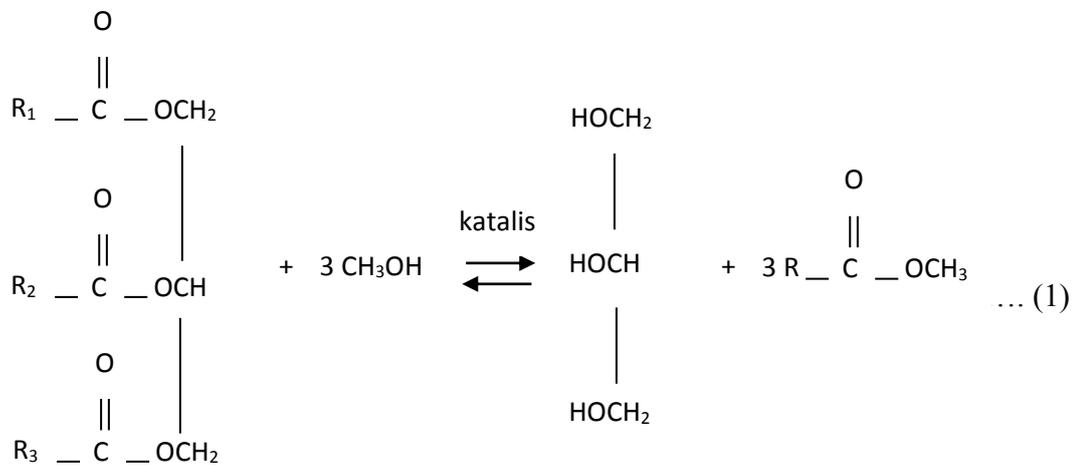
Proses esterifikasi dengan katalis asam diperlukan jika minyak nabati mengandung FFA di atas 5%. Jika minyak berkadar FFA tinggi (>5%) langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasi dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester.

Proses Transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti methanol atau ethanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan methanol) menghasilkan metil ester asam lemak (Fatty acids Methyl Esters/FAME) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping. Katalis yang digunakan natrium hidrosida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH). Esterifikasi adalah proses yang menghasilkan metil ester asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (methanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah asam, biasanya asam sulfat (H_2SO_4) atau asam fosfat (H_3PO_4).

Berdasarkan kandungan FFA dalam minyak nabati maka proses pembuatan biodiesel secara komersial dibedakan menjadi 2 yaitu:

1. Transesterifikasi dengan katalis basa (sebagian besar menggunakan kalium hidroksida) untuk bahan baku refined oil atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah.
2. Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis basa.

Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester (Gambar 2.1).



Gambar 2.1 Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol

Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh berbagai faktor tergantung kondisi reaksinya (Meher *et al.* 2004). 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. Tahapan konversi minyak atau lemak menjadi metil ester bergantung pada mutu awal minyak. Proses konversi dipengaruhi oleh kandungan asam lemak bebas dan kandungan air. Minyak yang mengandung asam lemak bebas rendah, dapat langsung dikonversi menjadi metil ester melalui transesterifikasi. Minyak yang mengandung asam lemak bebas tinggi serta mengandung air lebih dari 0,3% dapat menurunkan rendemen transesterifikasi minyak (Freedman *et al.* 1984). Minyak dengan asam lemak bebas tinggi akan lebih efisien jika melalui dua

tahap reaksi. Asam lemak bebas dalam minyak diesterifikasi dahulu dengan melibatkan katalis asam. Reaksi esterifikasi asam lemak dan alkohol mengkonversi asam lemak menjadi metil ester. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada (Gambar 2.2).



Gambar 2.2 Reaksi esterifikasi antara asam lemak dengan metanol (Yeni Sulastri, 2015)

Adapun komponen yang terkandung didalam metil ester berdasarkan hasil analisis Gas Chromatography (GC) (Tabel 2.2).

Tabel 2.2 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 : Godin dan Spensley (1971) dalam Salunkhe et al. (1992)

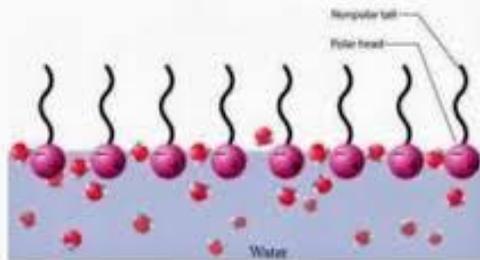
2.2. Surfaktan

Surfaktan merupakan molekul yang memiliki gugus polar yang suka air (hidrofilik) dan gugus non polar yang suka minyak (lipofilik) sekaligus, sehingga dapat mempersatukan campuran yang terdiri dari minyak dan air. Surfaktan adalah bahan aktif permukaan, yang bekerja menurunkan tegangan permukaan cairan, sifat aktif ini diperoleh dari sifat ganda molekulnya. (Wikipedia)

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.

Bagian polar molekul surfaktan dapat bermuatan positif, negative atau netral. Secara umum bagian non polar (lipofilik) merupakan rantai alkil yang panjang dan bagian polar (hidofilik) mengandung gugus hidroksi (Gambar 2).



Gambar 1. Molekul surfaktan (Gevarsio,1996)

Gambar 2.3 Molekul Surfaktn (Gevarsio, 1996)

Jenis surfaktan terbagi menjadi 4 jenis (Holmberg dkk, 2004), 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 alkilbenzen sulfonat linier (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 trimethyl 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.

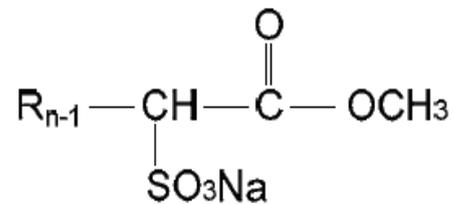
Penambahan surfaktan dalam larutan akan menyebabkan turunnya tegangan permukaan larutan. Setelah mencapai konsentrasi tertentu, tegangan permukaan akan konstan walaupun konsentrasi surfaktan ditingkatkan. Bila surfaktan ditambahkan melebihi konsentrasi ini maka surfaktan mengagregasi membentuk misel. 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).

Penggunaan 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).

2.3. Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

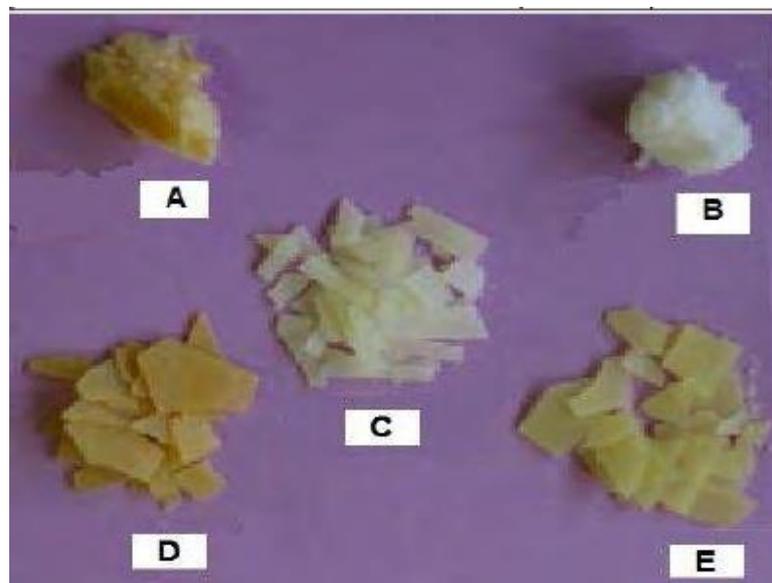
Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES) adalah surfaktan anionik dengan struktur umum $RCH(CO_2ME)SO_3Na$ (Gambar 2.4). Surfaktan ini dapat dihasilkan dari bahan baku yang beraneka ragam baik minyak nabati maupun minyak hewani seperti minyak kelapa, minyak sawit, minyak inti sawit, minyak kedelai, dan lemak sapi (*tallow*) (Gambar 2.5). 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 2.4 Struktur kimia metil ester sulfonat



Sumber: Hovda, 1997

Gambar 2.5 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 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 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 lipofilik. 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.

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*).

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 bumi 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

Tabel 2.3 Perbandingan Kualitas Bahan Baku ME untuk produksi MES

Bahan Baku Metil Ester	ME C ₁₂	ME C ₁₄	ME C ₁₆₋₁₈	ME C ₂
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 (%) :				
< C ₁₂	0,85	0,00	0,00	0,11
C ₁₂	72,59	0,28	0,28	0,16
C ₁₃	0,00	0,00	0,00	0,03
C ₁₄	26,90	2,56	1,55	4,15
C ₁₅	0,00	0,43	0,00	0,83
C ₁₆	0,51	48,36	60,18	25,55
C ₁₇	0,00	1,40	1,31	2,70
C ₁₈	0,00	46,24	35,68	64,45
>C ₁₈	0,00	0,74	1,01	1,06

Sumber : MacArthur et al., 2000

Tabel 2.4 Komposisi MES

Komposisi MES yang dihasilkan (% berat)	Kelapa C ₁₂ -C ₁₄	Palm Kernel C ₈ -C ₁₈	Palm Stearin C ₁₆ -C ₁₈	Lemak C ₁₆ -C ₁₈	Kedelai C ₁₈
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 ₂ SO ₄	1,2	1,8	1,5	2,3	2,4
CH ₃ SO ₃ 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

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.

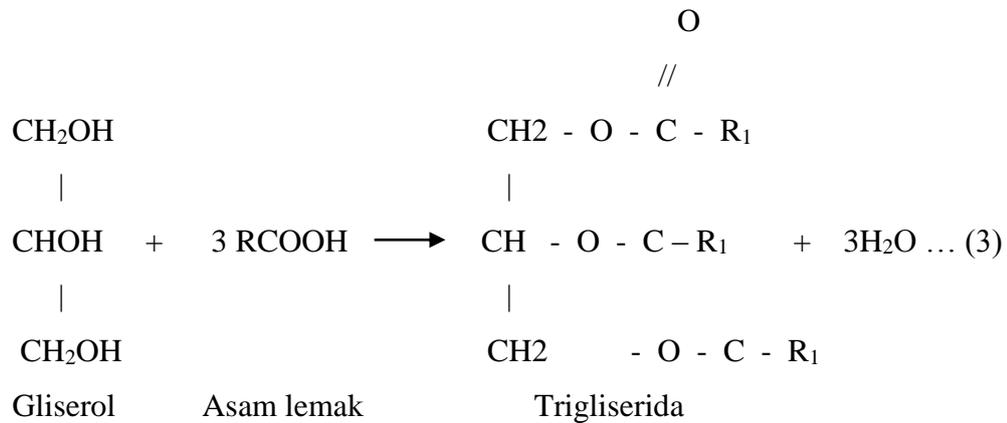
2.4 Bahan Baku Pembuatan MES

2.4.1 Minyak Sawit (*Palm Oil*)

Minyak sawit kasar merupakan hasil ekstraksi dari tubuh buah (mesokarp) tanaman kelapa sawit (*Elaeis guineensis* JACQ). Minyak sawit digunakan untuk kebutuhan bahan pangan, industri kosmetik, industri kimia, dan industri pakan ternak. Kebutuhan minyak sawit sebesar 90% digunakan untuk bahan pangan seperti minyak goreng, margarin, shortening, pengganti lemak kakao dan untuk kebutuhan industri roti, cokelat, es krim, biskuit, dan makanan ringan. Kebutuhan 10% dari minyak sawit lainnya digunakan untuk industri oleokimia yang menghasilkan asam lemak, *fatty alcohol*, gliserol, dan metil ester.

Minyak kelapa sawit diperoleh dari pengolahan buah kelapa sawit (*Elaeis guineensis* JACQ). Secara garis besar buah kelapa sawit terdiri dari serabut buah (pericarp) dan inti (kernel). Serabut buah kelapa sawit terdiri dari tiga lapis yaitu lapisan luar atau kulit buah yang disebut pericarp, lapisan sebelah dalam disebut mesocarp atau pipil dan lapisan paling dalam disebut endocarp. Inti kelapa sawit terdiri dari lapisan kulit biji (testa), endosperm dan embrio. Mesocarp mengandung kadar minyak rata-rata sebanyak 56%, inti (kernel) mengandung minyak sebesar 44% dan endocarp tidak mengandung minyak.

Minyak kelapa sawit seperti umumnya minyak nabati lainnya adalah merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, sedangkan komponen penyusunnya yang utama adalah trigliserida dan nontrigliserida. Minyak kelapa sawit terdiri atas trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak menurut reaksi (gambar 2.5):



Gambar 2.5 Reaksi minyak kelapa sawit

Adapun komposisi trigliserida dan komposisi asam lemak dari minyak kelapa sawit.

Table 2.5 Komposisi Trigliserida dalam minyak kelapa sawit

Trigliserida	Jumlah (%)
Tripalmitin	3-5
Dipalmito-stearine	1-3
Oleo-Miristopalmitin	0-5
Oleo-Dipalmitin	21-43
Oleo-Palmitostearine	10-11
Palmito-Diolein	32-48
Stearo-Diolein	0-6
Linoleo-Diolein	3-12

Sumber : Ketaren, S. 1986

Tabel 2.6 Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit

Asam Lemak	Jumlah (%)
Asam Kaprilat	-
Asam Kaproat	-
Asam Miristat	1.1-2.5
Asam Palmitat	40-46
Asam Stearat	3.6-4.7
Asam Oleat	30-45
Asam Laurat	-
Asam Linoleat	7-11

Sumber: Ketaren, S. 1986

Untuk menentukan apakah mutu minyak sawit itu termasuk baik atau tidak diperlukan standard mutu. Ada beberapa factor yang menentukan standard mutu

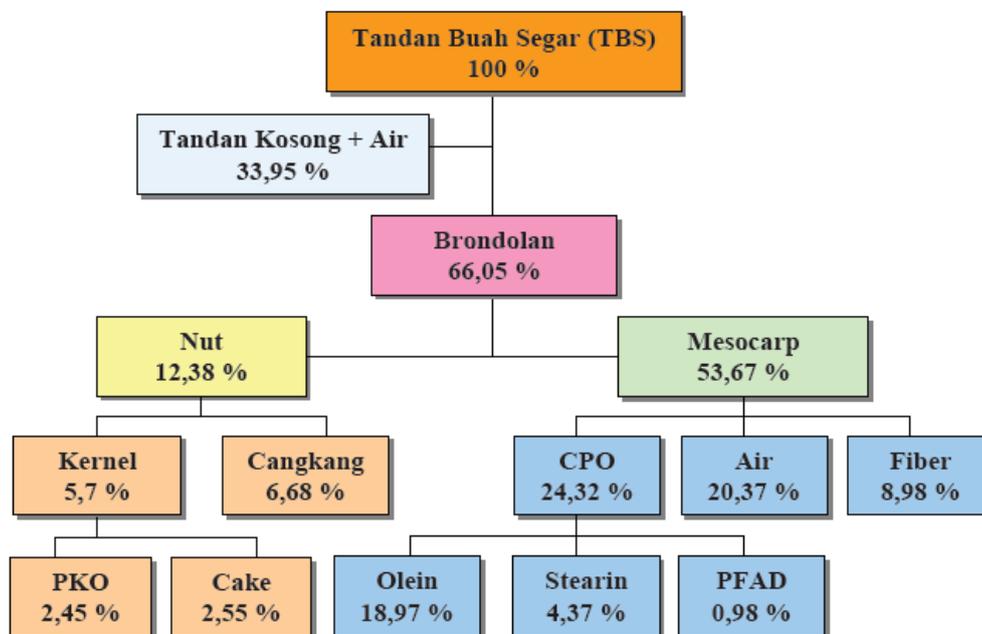
yaitu: kandungan air dan kotoran dalam minyak kandungan Asam Lemak Bebas (ALB), warna dan bilangan peroksida. Factor lain yang mempengaruhi standar mutu adalah titik cair kandungan gliserida, *refining loss*, plastisitas dan *spreadability*, kejernihan kandungan logam berat dan bilangan penyabunan.

Standar mutu *Special Prime Bleach* (SPB) dibandingkan dengan mutu ordinary (Tabel 2.7).

Tabel 2.7 Standar mutu Special Prime Bleach (SPB) dan Mutu Ordinary

Kandungan	SPB	Ordinary
Asam Lemak Bebas (%)	1-2	3-5
Kadar air (%)	< 0.1	< 0.1
Pengotoran (%)	< 0.02	< 0.01
Besi (ppm)	< 10	< 10
Tembaga (ppm)	0.5	0.2
Bilangan iodium	53± 1.5	45-56
Karotena (ppm)	± 500	500-700
Tokoperol (ppm)	± 800	400-600
Pemucatan : merah (R)	< 2.0	< 3.5
Kuning (y)	20	35

Sumber : Jacobsberg, 1969



Sumber : Sulastri, Yeni. 2010

Gambar 2.7 Kelapa Sawit dan Hasil Pengolahan Kelapa Sawit

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.

2.4.2 Metanol (CH₃OH)

Metanol merupakan pereaksi untuk proses esterifikasi- transesterifikasi yang berfungsi sebagai pemberi gugus CH₃. 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 (20⁰C) : 0,59 mPa.s
7. Sangat larut dalam air
8. Beracun
9. Mudah terbakar dan menguap

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

2.4.3 Asam Sulfat (H₂SO₄)

Asam sulfat (H₂SO₄) merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan. Asam sulfat terbentuk secara alami melalui oksidasi mineral sulfida, misalnya besi sulfida. Air yang dihasilkan dari oksidasi ini sangat asam dan disebut sebagai air asam tambang. Air asam ini mampu melarutkan logam-logam yang ada dalam bijih sulfida, yang akan menghasilkan uap berwarna cerah yang beracun.

Asam sulfat merupakan komoditas kimia yang sangat penting, dan sebenarnya pula, produksi asam sulfat suatu negara merupakan indikator yang

baik terhadap kekuatan industri negara tersebut. Kegunaan utama (60% dari total produksi di seluruh dunia) asam sulfat adalah dalam "metode basah" produksi asam fosfat, yang digunakan untuk membuat pupuk fosfat dan juga trinitrium fosfat untuk deterjen. Asam sulfat digunakan dalam jumlah yang besar oleh industri besi dan baja untuk menghilangkan oksidasi, karat, dan kerak air sebelum dijual ke industri otomobil. Asam yang telah digunakan sering kali didaur ulang dalam kilang regenerasi asam bekas (*Spent Acid Regeneration (SAR) plant*).

Kegunaan asam sulfat lainnya yang penting adalah untuk pembuatan aluminium sulfat. Aluminium sulfat dapat bereaksi dengan sejumlah kecil sabun pada serat pulp kertas untuk menghasilkan aluminium karboksilat yang membantu mengentalkan serat pulp menjadi permukaan kertas yang keras. Aluminium sulfat juga digunakan untuk membuat aluminium hidroksida.

Pada proses pembuatan surfaktan MES dari minyak kelapa sawit, asam sulfat berfungsi sebagai katalis pada proses esterifikasi yang mengkonversi minyak menjadi 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 (20⁰C) : 26,7 c p
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 kena panas, mengeluarkan gas SO₂. Asam encer bereaksi dengan logam menghasilkan gas hidrogen yang eksplosif bila kena nyala atau panas

Sumber : http://en.wikipedia.org/wiki/Asam_Sulfat

2.4.4 Kalium Hidroksida (KOH)

Kalium hidroksida, biasa disebut potas api dengan rumus KOH. Nama lain Kalium hidroksida yaitu Kaustik Kalium, Potash Alkali, Potassia, Kalium Hidrat. KOH adalah senyawa kimia alkali kaustik yang mudah larut dalam air dan mudah terbakar. Zat ini mudah menyerap karbon dioksida dan air dari udara.

Pada proses pembuatan surfaktan MES dari minyak kelapa sawit, kalium hidroksida berfungsi sebagai katalis pada proses transesterifikasi yang mengkonversi minyak menjadi metil ester. Sifat – sifat kalium hidroksida antara lain:

1. Berupa padatan
2. Berat molekul : 56.1047 gr/mol
3. Massa jenis : 2.04 gr/ml pada suhu 20 °C
4. Titik didih : 1320 °C
5. Massa Polar : 56.1056 g/mol
6. Indeks Bias : 1.409
7. pH : 13.5 (0.1 molar larutan)
8. Korosif
9. Tidak berbau
10. Tidak berwarna
11. Larut dalam alcohol, gliserol, larut dalam eter, cairan amonia
12. Reaktivitas bersifat hidroskopis dapat menyerap karbondioksida

Sumber: http://ms.wikipedia.org/wiki/Kalium_hidroksida

2.4.5 Natrium Hidroksida (NaOH)

Natrium hidroksida (NaOH) dikenal sebagai soda kaustik atau sodium hidroksida, adalah sejenis basa logam kaustik. Natrium hidroksida terbentuk dari oksida basa Natrium Oksida yang dilarutkan dalam air. Natrium hidroksida membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air. Natrium hidroksida digunakan di berbagai macam bidang industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, tekstil, air minum,

sabun dan deterjen. Natrium hidroksida adalah basa yang paling umum digunakan dalam laboratorium kimia

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. Natrium hidroksida juga 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 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 CO₂

Sumber : http://en.wikipedia.org/wiki/sodium_hydroxide

2.5 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 H₂O₂ 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 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 (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).

3. Deskripsi Proses Pembuatan MES

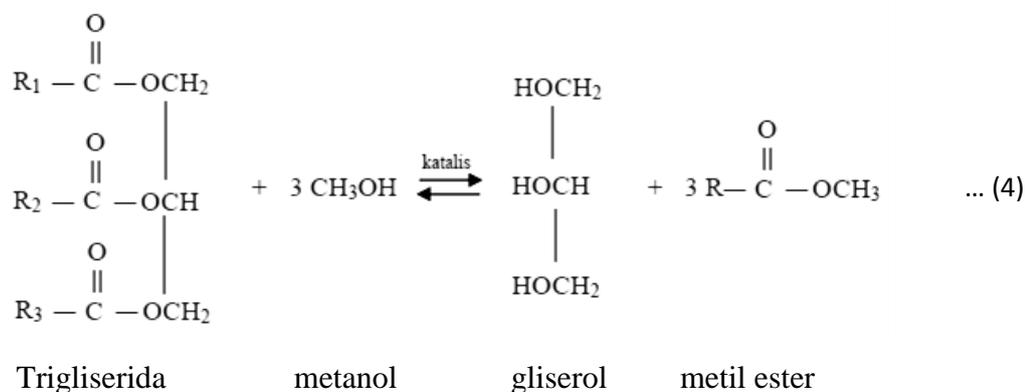
Proses pembuatan surfaktan MES dari *Palm Oil Methyl Ester* secara umum dibagi menjadi dua tahap utama yaitu :

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

2.6 Konversi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Metil Ester

Metil ester dihasilkan melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi. proses transesterifikasi antara trigliserida dalam minyak sawit dengan alkohol (Gambar 2.8). 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 2.8 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 (Loterio *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 (NaOCH₃), dan kalium metoksida (KOCH₃). 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 30 - 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%

2.7 Konversi Metil Ester Menjadi MES

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

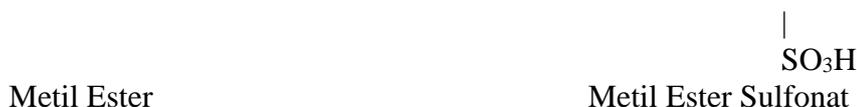
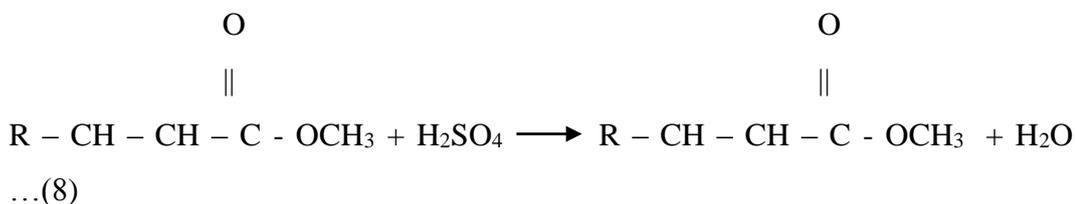
1. Sulfonasi
2. Pengelentangan (*bleaching*)
3. Netralisasi
4. Pengeringan atau *stripping*

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 –SO₃H 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 α dan ikatan rangkap (Alamanda, 2007) (Gambar 2.9).

Selain itu MES juga dapat disintesa dengan mereaksikan asam sulfat dengan metil ester hasil transesterifikasi dengan produk samping berupa H₂O atau air (Gambar 2.11).

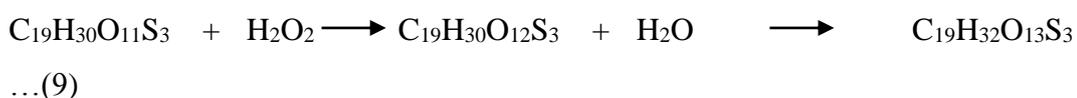
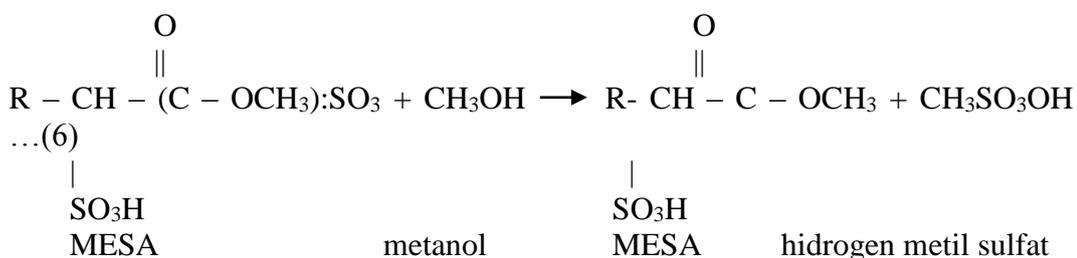


Gambar 2.11 Reaksi Sulfonasi Metil Ester dengan Agen Pensulfonasi H₂SO₄

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 (30% berat basis MESA) dan hidrogen peroksida (3% berat basis MESA) ditambahkan ke produk hasil sulfonasi yang diatur pada 75°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 12). Pengelantangan asam ini membutuhkan waktu sekitar 1,3 jam (78 menit) dengan proses yang diatur secara independen pada tekanan minimal 100 kPa.



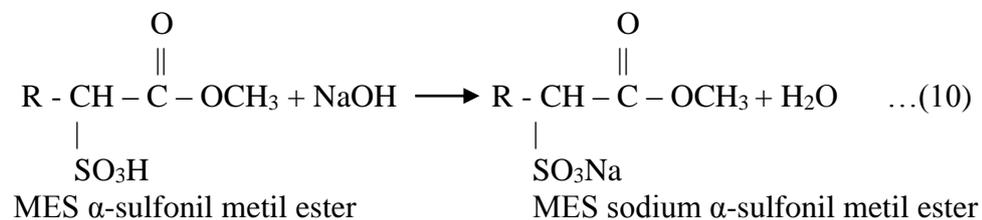
Metil oleat hidrogen epoksi dari metil air diol dari metil

Polisulfinat peroksida oleat polisulfinat oleat polisulfinat

Gambar 2.12 Reaksi-reaksi yang terlibat pada tahap pengelentangan

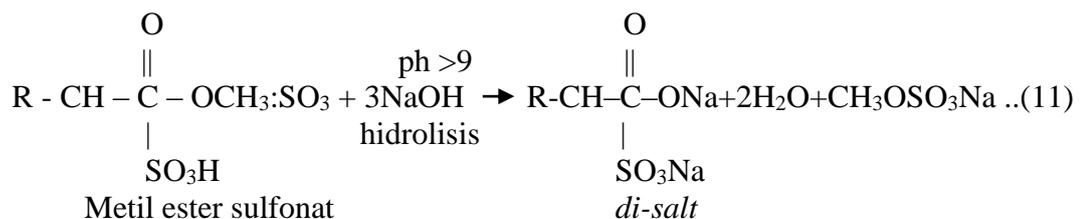
3. Penetralan

MES hasil proses sulfonasi dan pengelentangan masih bersifat asam. Untuk itu diperlukan proses penetralan. Proses penetralan dilakukan dengan menggunakan NaOH (Gambar 2.13) Pada proses netralisasi tersebut dapat diperoleh produk sodium α -sulfonilmetil ester, MES yang mengandung Na^+ yang terikat pada grup sulfonat.



Gambar 2.13 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 2.14)



Gambar 2.14 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:

1. rasio mol reaktan
2. suhu reaksi
3. konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan
4. waktu netralisasi
5. pH dan suhu netralisasi
(Foster,1997).