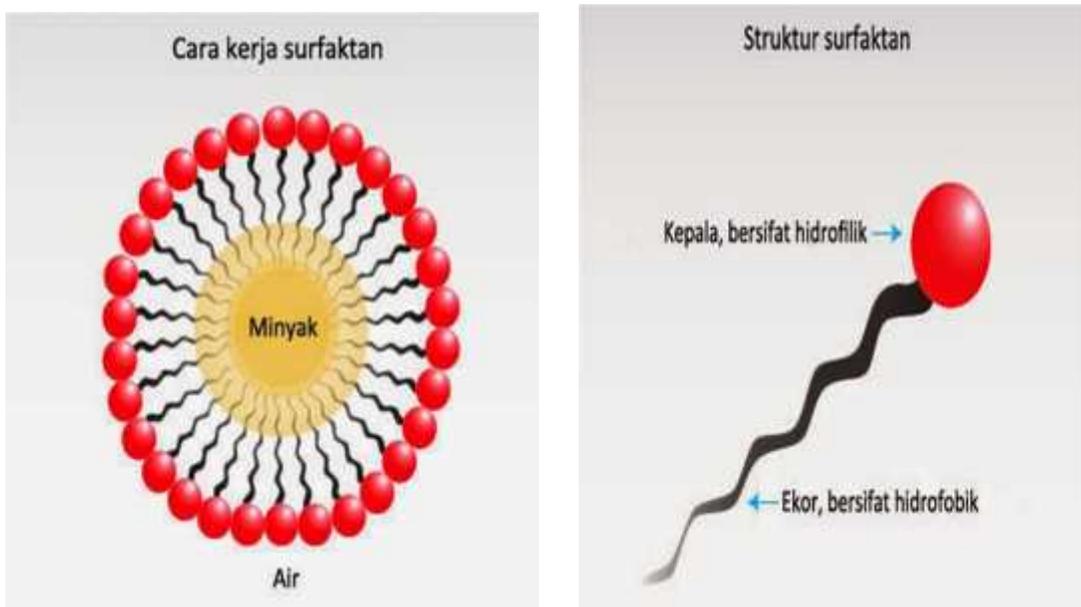


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Surfaktan

Surfaktan (*surface active agent*) merupakan molekul-molekul yang mengandung gugus hidrofilik (suka air) dan gugus lipofilik (suka minyak/lemak) pada molekul yang sama (Sheat dan Foster, 1997). 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 yang suka akan air (hidrofilik) merupakan bagian polar dan molekul yang suka akan minyak/lemak (lipofilik) merupakan bagian non polar. Bagian polar molekul surfaktan dapat bermuatan positif, negatif atau netral. Umumnya bagian non polar (lipofilik) merupakan rantai alkil yang panjang, sedangkan bagian yang polar (hidrofilik) mengandung gugus hidroksil (Gambar 1).



Sumber: Edubio, 2014

Gambar 1. Mekanisme kerja surfaktan

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. Surfaktan (*surface active agent*) adalah zat yang ditambahkan pada cairan untuk meningkatkan sifat penyebaran dengan menurunkan tegangan permukaan cairan. Kemampuan surfaktan dalam menurunkan tegangan dikarenakan surfaktan memiliki struktur molekul *amphiphatic* yaitu mempunyai struktur molekul yang terdiri dari gugus hidrofilik dan gugus hidrofobik. Sifat-sifat surfaktan yaitu dapat menurunkan tegangan permukaan, tegangan antar muka, meningkatkan kestabilan partikel yang terdispersi dan mengontrol jenis formulasinya baik *oil in water* (o/w) atau *water in oil* (w/o). Selain itu surfaktan akan terserap ke dalam permukaan partikel minyak atau air sebagai penghalang yang akan mengurangi atau menghambat penggabungan (*coalescence*) dari partikel yang terdispersi (Rieger, 1985).

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. Karakteristiknya yang hidrofilik disebabkan karena adanya gugus anionic yang cukup besar, biasanya gugus sulfat atau surfonat. 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. Surfaktan ini memecah dalam media air, dengan bagian kepala bertindak sebagai pembawa sifat aktif permukaan. 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.

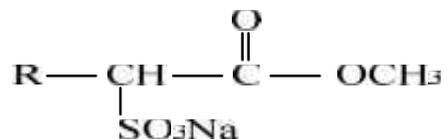
Kehadiran gugus hidrofobik dan hidrofilik yang berada dalam satu molekul, menyebabkan pembagian surfaktan cenderung berada pada antarmuka antara fasa yang berbeda derajat polaritas dan ikatan hidrogen seperti minyak/air atau udara/air. Pembentukan film pada antar muka ini mampu menurunkan energi antarmuka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

2.2 Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES) adalah surfaktan anionic dengan struktur umum $RCH(CO_2ME)SO_3Na$ (Gambar 2). MES dapat dihasilkan dengan bahan baku yang beraneka ragam baik minyak nabati maupun minyak hewani seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak inti sawit, minyak kedelai, dan lemak sapi (*tallow*). Metil Ester Sulfonat dapat dibuat melalui dua tahap 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. Struktur kimia MES

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 penyabuannya 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*)

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 memiliki kelebihan 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 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 akan 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.

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.

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 yang beraneka ragam pula (Tabel 1).

Tabel 1. Perbandingan Kualitas Bahan Baku ME untuk produksi MES

Bahan Baku Metil Ester	ME C ₁₂ ^a	ME C ₁₆ ^b	ME C ₁₆₋₁₈ ^b	ME C ₂₂ ^c
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 berbeda, komposisi tersebut (Tabel 2).

Tabel 2. 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	83.00	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

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 Al_2O_3 , CaO dan TiO_2 . Jenis Katalis Al_2O_3 sering digunakan dalam reaksi katalitik hidrokarbon juga pada reaksi sulfonasi. CaO cocok digunakan pada kondisi asam atau basa juga mempunyai sifat mereduksi, Sedangkan TiO_2 tergolong logam oksida, kebanyakan bersifat asam atau basa sesuai teori Bronsted-Lawry. Katalis ini digunakan untuk meningkatkan kecepatan reaksi. Beberapa faktor yang mempengaruhi warna MES antara lain adalah kandungan bahan minor metil ester, rasio mol SO_3 dan metil ester, waktu dan suhu aging, tingkat ketidakjenuhan metil ester, dan berat molekul metil ester.

2.3 Metil Ester

Biodiesel merupakan zat asam yang mengandung lemak metil ester. Metil ester adalah salah satu jenis ester yang mempunyai rumus senyawa 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 (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°C (Tabel 3).

Tabel 3. Karakteristik Metil Ester (ME)

Karakteristik	Nilai
Titik Nyala (°C)	Min. 100°C
Kadar Air (%)	Maks. 0,05
Bilangan Asam (mg KOH/g sampel)	Maks. 0,8
Nilai Kalor (Btu/lb)	Min. 17,65
Densitas (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.

2.4 Bahan Baku Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES)

2.4.1 Crude palm oil (CPO)

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, coklat, 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.

Komponen penyusun minyak sawit terdiri dari campuran trigliserida dan komponen lainnya yang merupakan komponen minor. Trigliserida terdapat dalam jumlah yang besar sedangkan komponen minor terdapat dalam jumlah yang relatif

kecil namun keduanya memegang peranan dalam menentukan kualitas minyak sawit (Tabel 4). Trigliserida merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Trigliserida dapat berfasa padat atau cair pada temperatur kamar tergantung pada komposisi asam lemak penyusunnya.

Tabel 4. Komponen penyusun minyak sawit

Komponen	Komposisi (%)
Trigliserida	95,62
Asam lemak bebas	4,00
Air	0,20
Phosphatida	0,07
Karoten	0,03
Aldehid	0,07

Sumber : Gunstone (1997)

CPO (*Crude Palm Oil*) merupakan minyak nabati (minyak yang berasal dari tumbuhan) berwarna jingga kemerah-merahan yang diperoleh dari proses pengempaan atau ekstraksi daging buah tanaman *Elaeis guineensis* dan belum mengalami proses pemurnian (SNI 2006). Sifat fisikokimia minyak sawit kasar meliputi warna, kadar air, asam lemak bebas, bilangan iod, berat jenis, indeks refraksi, bilangan penyabunan, dan fraksi tak tersabunkan dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Sifat fisik dan kimia minyak sawit kasar

Kriteria uji	Syarat mutu
Warna ^{a)}	Jingga kemerahan
Kadar air ^{a)}	0,5 %
Asam lemak bebas ^{a)}	0,5 %
Bilangan iod ^{a)}	50 – 55 g I/100 g minyak
Bilangan asam ^{b)}	6,9 mg KOH/g minyak
Bilangan penyabunan ^{b)}	224-249 mg KOH/g minyak
Bilangan iod (wijs) ^{b)}	44-54
Titik leleh ^{b)}	21-24°C
Indeks refraksi (40°C) ^{b)}	36,0-37,5

Sumber : ^{a)} SNI (2006) ^{b)} Hui (1996)

Minyak sawit terdiri dari fraksi cair yang disebut dengan olein dan fraksi padat yang disebut stearin. Fraksinasi merupakan suatu cara untuk memisahkan komponen cair dan padat pada minyak sawit, biasanya dengan cara kristalisasi parsial pada suhu tertentu. Komponen penyusun trigliserida terdiri dari asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Minyak sawit kasar berfasa semi padat pada suhu kamar karena komposisi asam lemak yang bervariasi dengan titik leleh yang juga bervariasi (Ketaren 2005). 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 pada minyak sawit kasar dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. 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)

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 7). 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 7. 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

2.4.2 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) : 0,54 mPa.s
7. Sangat larut dalam air
8. Beracun
9. Mudah terbakar
10. Mudah menguap (Wikipedia)

2.4.3 Natrium bisulfit (NaHSO₃)

Natrium bisulfit berperan sebagai agen pesulfonasi pada proses sulfonasi dimana senyawa ini memberikan gugus SO₃H. Sifat-sifat natrium bisulfit antara lain:

1. Berupa padatan putih
2. Massa molar : 104.061 g/mol
3. Bau : sedikit bau sulfur
4. Massa jenis : 1.48 g/cm³
5. Titik lebur : 150⁰C (302⁰F ; 423 K)
6. Titik didih : 315⁰C (599⁰F ; 588 K)
7. Kelarutan dalam air :42 g/100 ml
8. Indeks bias :1.526

http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_bisulfite

2.4.4 Asam sulfat (H₂SO₄)

Asam sulfat berperan sebagai bahan penetral Metil Ester Sulfonat. 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 (20⁰C) :26,7 c p
6. Titik didih : 290⁰C
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 SO₂. Asam encer bereaksi dengan logam menghasilkan gas hidrogen yang eksplosif bila kena nyala atau panas (Wikipedia)

2.4.5 Kalium hidroksida (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

2.4.6 Natrium hidroksida (NaOH)

Natrium hidroksida 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 CO₂(Wikipedia)

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 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.

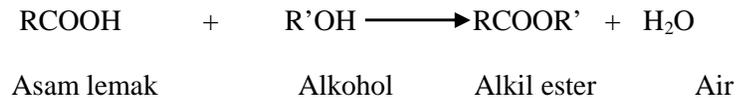
2.6 Deskripsi Proses Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES)

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

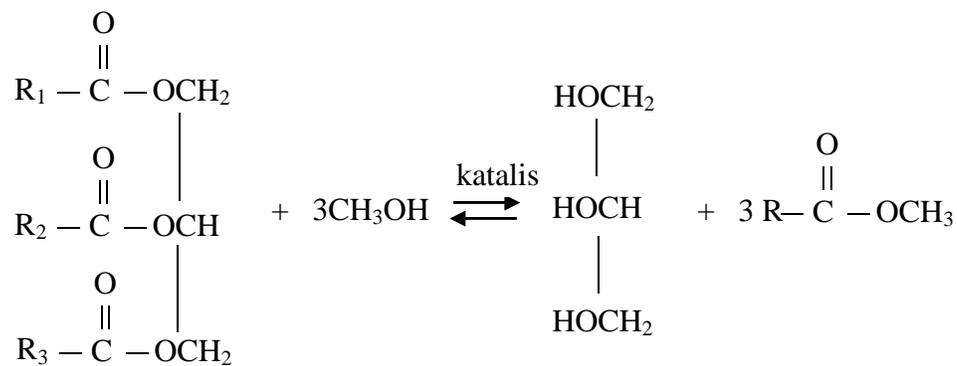
2.6.1 Konversi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Metil Ester (ME)

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. 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). Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Proses esterifikasi berfungsi untuk mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester (Gambar 3).



Gambar 3. 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 4). Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan. Untuk mendorong reaksi bergerak ke kanan agar dihasilkan metilester maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah berlebih.



Gambar 4. 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.

2.6.2 Konversi Metil Ester (ME) Menjadi Metil Ester Sulfonat(MES)

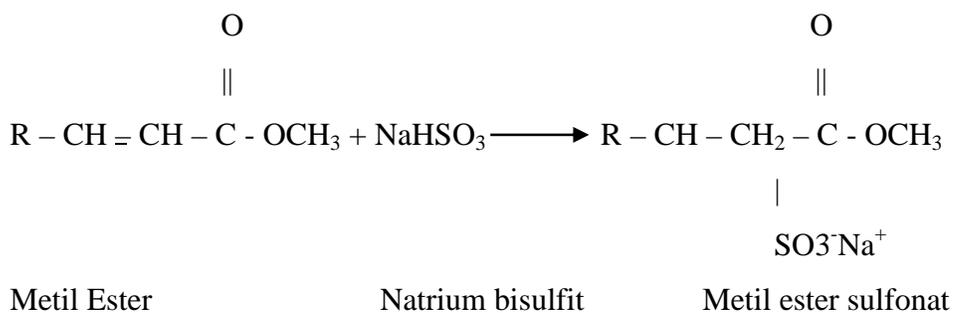
Proses konversi metil ester menjadi surfaktan MES melalui beberapa tahapan yaitu proses sulfonasi. Penggelantangan (*bleaching*), netralisasi dan pengeringan (*stripping*).

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 $-\text{SO}_3\text{H}$ 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).

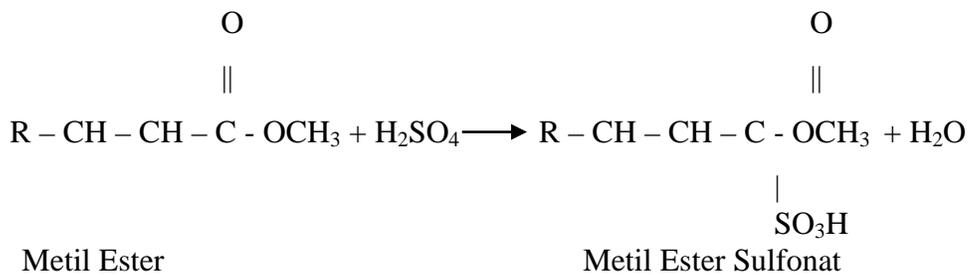
Reaktan atau agen pensulfonasi yang dapat dipakai pada proses sulfonasi antara lain asam sulfat (H_2SO_4), oleum (larutan SO_3 di dalam H_2SO_4), sulfur trioksida (SO_3), $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, dan ClSO_3H (Alamanda, 2007). Hidayati (2008) melakukan reaksi sulfonasi metil ester tidak jenuh dengan NaHSO_3 sebagai agen pensulfonasi (Gambar 5).



Gambar 5. Reaksi sulfonasi menggunakan NaHSO_3

Hovda, (1996) melakukan reaksi pembuatan MES dengan gas 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

MES menghasilkan asam karboksilat sulfonat. Selain itu MES juga dapat disintesa dengan mereaksikan asam sulfat dengan metil ester hasil transesterifikasi dengan produk samping berupa H₂O atau air (Gambar 6).

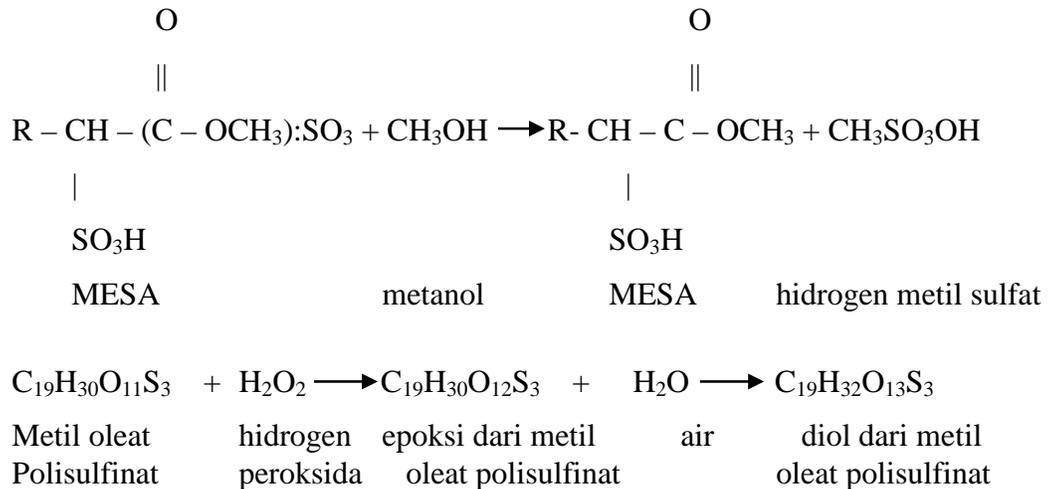


Gambar 6. Reaksi Sulfonasi Metil Ester dengan Agen Pensulfonasi H₂SO₄

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. 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 H₂O₂ yang ditambahkan. Keunggulan H₂O₂ 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 7). Penggelantangan asam ini membutuhkan waktu sekitar 1,3 jam (78 menit) dengan proses yang diatur secara independen pada tekanan minimal 100 kPa.

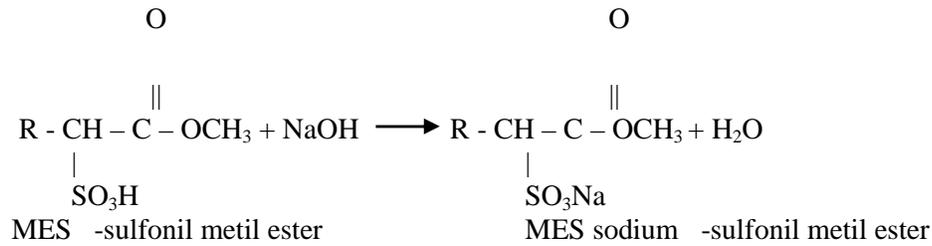


Gambar 7. Reaksi-reaksi yang terlibat pada tahap pengelentangan

3. Penetralan

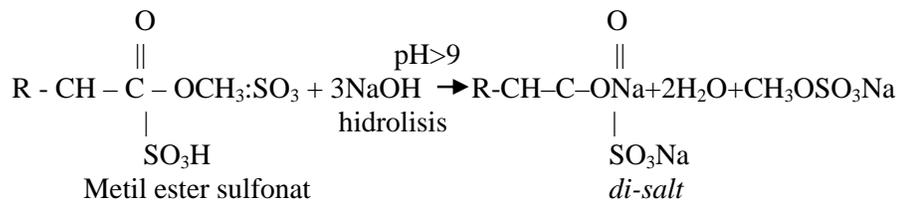
Acid ester yang terbentuk dalam proses sulfonasi bersifat tidak stabil dan jugamudah terhidrolisis. Oleh karena itu, pencampuran yang sempurna antara asam sulfonat dan aliran basa dibutuhkan dalam proses netralisasi gunanya untuk mencegah lokalisasi kenaikan pH dan temperatur yang dapat mengakibatkan 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 NaHSO_3 yang ditambahkan pada proses sulfonasi sebagai agen sulfonasi. Untuk menghilangkan sifat asam tersebut maka diperlukan proses penetralan. Proses penetralan dilakukan dengan menggunakan NaOH (Gambar 8). Pada proses netralisasi tersebut dapat diperoleh produk sodium -sulfonilmetillester, MES yang mengandung Na^+ yang terikat pada grup sulfonat



Gambar 8. Reaksi Penetrulan MES dengan menggunakan NaOH

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



Gambar 9. 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