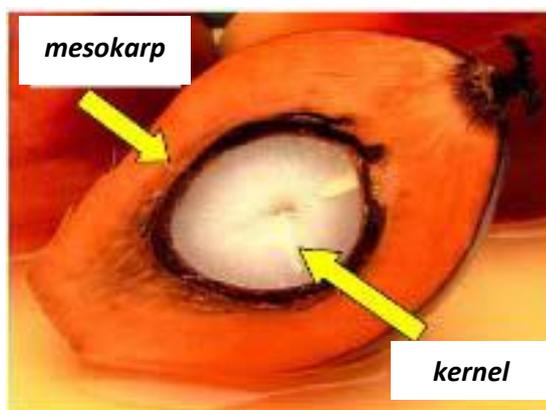


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Minyak Sawit

Kelapa sawit menghasilkan dua macam minyak yang berlainan sifatnya, yaitu minyak yang berasal dari sabut (*mesokarp*) dan minyak yang berasal dari biji (*kernel*). Minyak kelapa sawit yang dihasilkan dari sabut dikenal dengan *Crude Palm Oil* (CPO) dan dari inti (biji) disebut minyak inti sawit atau *Palm Kernel Oil* (PKO). Bagian-bagian buah kelapa sawit dapat dilihat pada Gambar 1.



(Sumber: Anonim, 2017)

Gambar 1. Bagian-bagian Buah Kelapa Sawit

Minyak sawit memiliki sifat fisika dan sifat kimia seperti warna, bau, *flavor*, kelarutan, titik cair dan *polymorphism*, titik didih (*boiling point*), titik nyala dan titik api, bilangan iod, dan bilangan penyabunan. Sifat ini dapat berubah tergantung dari kemurnian dan mutu minyak kelapa sawit. Komponen penyusun minyak sawit dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. 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)

Pemisahan asam lemak penyusun trigliserida pada CPO dapat dilakukan dengan menggunakan proses fraksinasi. Secara umum proses fraksinasi minyak sawit dapat menghasilkan 73% olein, 21% stearin, 5% *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) dan 0,5% limbah. Stearin sawit merupakan fraksi padat yang dihasilkan dari proses fraksinasi CPO setelah melalui pemurnian. Karakteristik fisik stearin sawit bersifat padat pada suhu ruang, berbeda dengan olein sawit yang bersifat cair pada suhu ruang. Dua jenis asam lemak yang paling dominan dalam minyak sawit yaitu asam palmitat, C16:0 (jenuh), dan asam oleat, C18:1 (tidak jenuh). Komposisi asam lemak beberapa produk sawit disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Asam Lemak beberapa Produk Sawit

| Asam Lemak | Jenis Bahan | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|
| | CPO ^{a)} | PKO ^{b)} | Olein ^{c)} | Stearin ^{c)} | PFAD ^{d)} |
| Laurat (C12:0) | < 1,2 | 40 – 52 | 0,1 – 0,5 | 0,1 – 0,6 | 0,1 – 0,3 |
| Miristat (C14:0) | 0,5 – 5,9 | 14 – 18 | 0,9 – 1,4 | 1,1 – 1,9 | 0,9 – 1,5 |
| Palmitat (C16:0) | 32 – 59 | 7 – 9 | 37,9 – 41,7 | 47,2 – 73,8 | 42,9 – 51,0 |
| Palmitoleat (C16:1) | < 0,6 | 0,1 – 1 | 0,1 – 0,4 | 0,05 – 0,2 | - |
| Stearat (18:0) | 1,5 – 8 | 1 – 3 | 4,0 – 4,8 | 4,4 – 5,6 | 4,1 – 4,9 |
| Oleat (18:1) | 27 – 52 | 11 – 19 | 40,7 – 43,9 | 15,6 – 37,0 | 32,8 – 39,8 |
| Linoleat (C18:2) | 5,0 – 14 | 0,5 – 2 | 10,4 – 13,4 | 3,2 – 9,8 | 8,6 – 11,3 |
| Linolenat (C18:3) | < 1,5 | | 0,1 – 0,6 | 0,1 – 0,6 | |
| Arachidat (C20:0) | | | 0,2 – 0,5 | 0,1 – 0,6 | |

Sumber: a) Godin dan Spensley (1971) dalam Salunkhe et al. (1992)

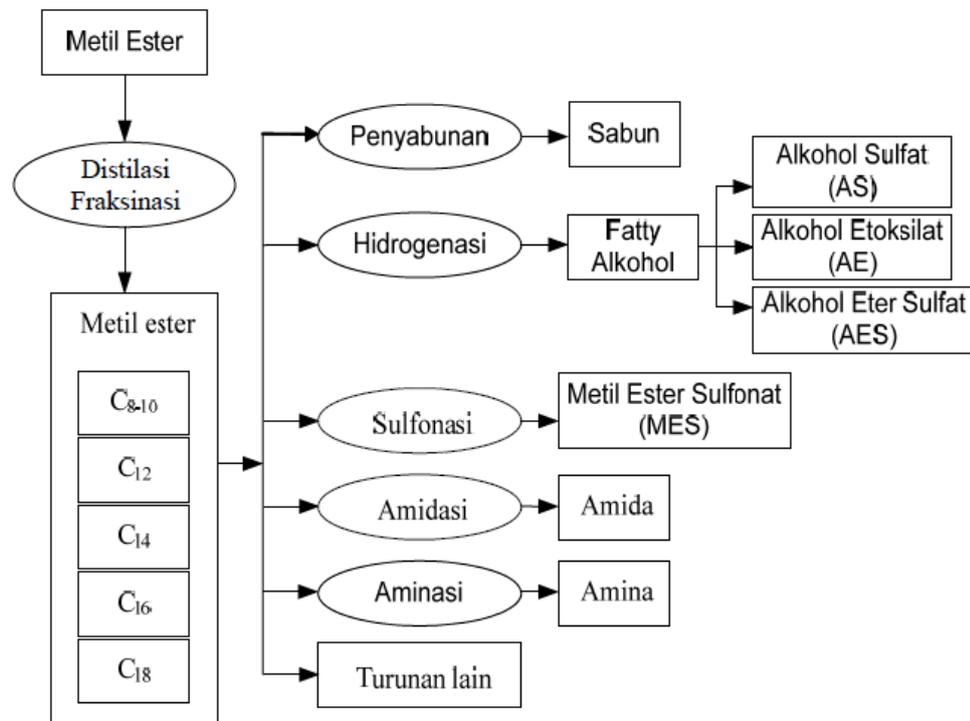
b) Swern (1979)

c) Basiron (1996)

d) Hui (1996)

2.2 Metil Ester

Berdasarkan proses pembuatannya, oleokimia dapat digolongkan menjadi dua kelompok, yaitu oleokimia dasar yang terdiri dari asam lemak, gliserin, metil ester, alkohol lemak (*fatty alcohol*), dan oleokimia turunan yang merupakan pengolahan lebih lanjut dari oleokimia dasar, seperti *metallic soap* (*stabilizer*), alkohol sulfat, alkanolamida, dan metil ester sulfonat (MES) (Libanan, 2002). Selanjutnya menurut Matheson (1996), metil ester merupakan produk antara yang dapat digunakans ebagai bahan baku surfaktan yang berasal dari minyak dan lemak selain asam lemak (*fatty acid*) dan alkohol lemak (*fatty alcohol*). Beberapa jenis pengolahan dari metil ester ditampilkan pada Gambar 2.



(Sumber: Darnoko et. Al, 2001)

Gambar 2. Pengolahan Metil Ester lebih lanjut menjadi Oleokimia

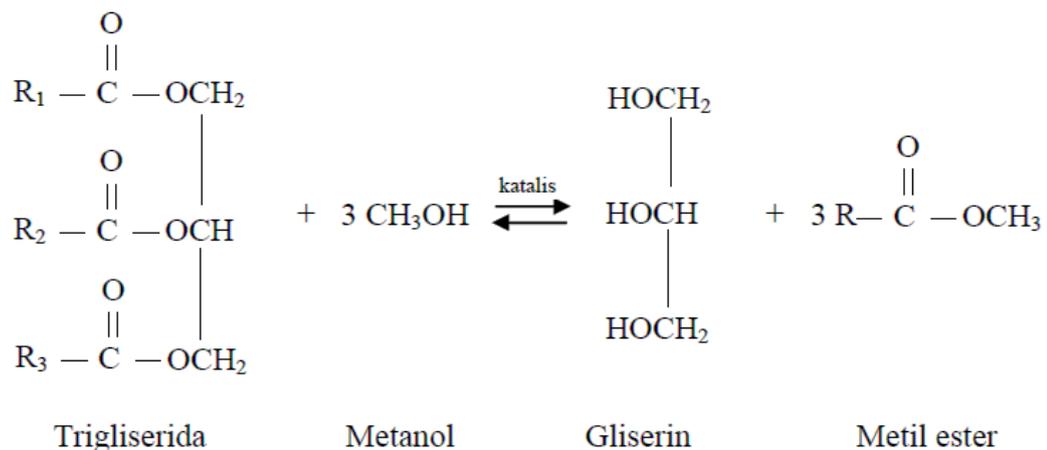
Metil ester dapat dihasilkan melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi trigliserida (TG) minyak nabati seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak jarak pagar, minyak kedelai, dan lainnya. Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol (Soerawidjaja, 2006). Alkohol yang paling umum digunakan adalah metanol dan etanol, terutama metanol, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksinya disebut metanolisis). Produk yang dihasilkan (jika menggunakan metanol) lebih sering disebut sebagai metil ester asam lemak (*fatty acid methyl ester/FAME*) daripada biodiesel (Knothe et al., 2005), sedangkan jika etanol yang digunakan sebagai reaktan, maka akan diperoleh campuran etil ester asam lemak (*fatty acid ethyl ester/FAEE*) (Lam et al., 2010).

Minyak dengan asam lemak bebas tinggi akan lebih efisien jika melalui dua tahap reaksi yaitu transesterifikasi dan esterifikasi. Reaksi esterifikasi asam lemak dan alkohol mengkonversi asam lemak menjadi metil ester. (Freedman,

1984). Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester dapat dilihat pada persamaan reaksi 1.



Transesterifikasi merupakan reaksi kimia antara trigliserida dan alkohol dengan adanya katalis untuk menghasilkan mono-ester atau biodisel (Sharma dan Singh 2009). Molekul TG pada dasarnya merupakan triester dari gliserol dan tiga asam lemak. Transformasi kimia menjadi metil ester melibatkan transesterifikasi trigliserida dengan alkohol membentuk alkil ester. Alkohol yang paling banyak digunakan adalah metanol karena lebih murah (Loterio *et al.* 2014). Pada Gambar 3. disajikan reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol menghasilkan metil ester.



(Sumber: Anonim, 2017)

Gambar 3. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Metanol

Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan. Untuk mendorong reaksi agar bergerak ke kanan agar dihasilkan metil ester maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah berlebih. Rasio molar alkohol : minyak/lemak bervariasi antara 6:1 sampai dengan 13:1. Rasio molar yang terlalu tinggi akan mengurangi *yield* dan sulit dalam pemisahan gliserol (Sharma *et al.* 2008).

Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh berbagai faktor bergantung pada kondisi reaksinya (Meher *et al.* 2004). Faktor tersebut di antaranya adalah kadar asam lemak bebas (FFA) dan kadar air minyak, jenis katalis dan konsentrasinya,

nisbah molar antara alkohol dan minyak dan jenis alkoholnya, suhu dan lamanya reaksi, serta intensitas pencampuran dan penggunaan pelarut organik. Kualitas metil ester yang dihasilkan dari bahan baku yang berbeda dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Kualitas Metil Ester

| | ME PKO ^{a)} | ME Stearin ^{a)} | ME CPO ^{b)} | ME Olein ^{c)} |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|
| Bilangan Iod (mg I/ g ME) | 1,4 | 0,3 | 50,72 | 47,77 |
| Asam karboksilat (wt%) | 0,2 | n/a | - | - |
| Bilangan Asam (mg KOH/ gr ME) | 0,5 | 0,4 | 0,16 | 0,21 |
| Bilangan Penyabunan (mg KOH/ gr ME) | 240 | n/a | 204,8 | - |
| Titik beku (°C) | 18 | 26 | - | - |
| Moisture (wt%) | 0,03 | 0,02 | 0,08 | 0,13 |
| Panjang rantai karbon (wt%) | | | | |
| <C ₁₀ | 5,2 | 0,0 | - | - |
| C ₁₀ | 4,4 | 0,0 | - | - |
| C ₁₂ | 51,0 | 0,2 | 0,08 | 0,21 |
| C ₁₄ | 15,1 | 1,5 | 1,39 | 1,01 |
| C ₁₆ | 7,2 | 65,4 | 42,63 | 40,99 |
| C ₁₈ | 17,2 | 32,2 | 54,2 | 5,66 |
| >C ₁₈ | 0,0 | 0,7 | - | - |

(Sumber: ^{a)} Sheats dan Mac.Arthur 2002; ^{b)} Sulastri 2010; ^{c)} Mujdalipah 2008)

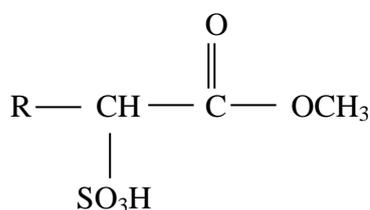
Kualitas ME dipengaruhi oleh kualitas minyak (bahan baku), komposisi asam lemak dari minyak, proses produksi dan bahan lain yang digunakan dalam proses, serta parameter pasca-produksi seperti kontaminan. Kontaminan tersebut di antaranya adalah bahan tak tersabunkan, air, gliserin bebas, gliserin terikat, alkohol, FFA, sabun, dan residu katalis (Gerpen *et al.* 1996).

2.3 Methyl Ester Sulfonic Acid (MESA)

Methyl ester sulfonic acid (MESA) merupakan produk antara yang dihasilkan selama proses sulfonasi untuk menghasilkan sodium metil ester sulfonat (SMES). Metil ester yang diperoleh dari proses transesterifikasi kemudian disintesa menjadi surfaktan MESA dengan mereaksikan metil ester minyak sawit yang dihasilkan dengan reaktan gas SO₃ menggunakan reaktor *falling film sulfonation reactor* melalui proses sulfonasi metil ester asam lemak yang diperoleh dari minyak nabati dan lemak hewani seperti minyak kelapa,

minyak sawit, minyak inti sawit, stearin sawit, minyak kedelai, dan lemak sapi (*tallow*) (Robert 2001; Watkins 2001).

Menurut Foster (1996), proses sulfonasi metil ester dilakukan dengan menggunakan SO_3 yang dilarutkan dengan udara yang sangat kering dan direaksikan secara langsung dengan bahan baku organik yang digunakan. Sumber gas SO_3 yang digunakan dapat berbentuk SO_3 cair ataupun SO_3 yang diproduksi dari hasil pembakaran sulfur. Reaksi gas SO_3 dengan bahan organik berlangsung cukup cepat. Biaya proses sulfonasi dengan SO_3 paling rendah dibandingkan proses sulfonasi lainnya, menghasilkan produk yang berkualitas tinggi, proses bersifat sinambung, dan sesuai untuk volume produksi yang besar. Untuk menghasilkan spesifikasi produk yang diinginkan, maka faktor rasio mol, waktu netralisasi, suhu reaksi, konsentrasi penambahan gugus sulfat, jenis dan konsentrasi katalis, serta pH dan suhu netralisasi harus sangat diperhatikan (Ghazali 2002). Struktur kimia MESA dari olein sawit disajikan pada Gambar 4. (Watkins, 2001)



(Sumber: Meher et.al, 2006)

Gambar 4. Struktur Kimia MESA

2.4 Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

Surfaktan merupakan senyawa kimia yang memiliki aktivitas yang tinggi pada permukaan. Peranan surfaktan yang begitu beragam disebabkan oleh struktur molekulnya yang seimbang. Molekul surfaktan dapat divisualisasikan seperti berudu ataupun bola raket mini yang terdiri dari bagian kepala dan ekor. Struktur molekul surfaktan disajikan pada Gambar 5. sedangkan pada Gambar 6. disajikan molekul surfaktan dalam suatu sistem emulsi.

dalam fasa yang sama, sedangkan permukaan (*surface*) adalah jika antarmuka antara dua senyawa tidak dalam fasa yang sama.

Selanjutnya Perkins (1988) menambahkan tegangan permukaan dari suatu cairan adalah tekanan internal dibawah permukaan cairan yang disebabkan oleh gaya tarik-menarik antar molekul cairan itu sendiri. Gaya tarik-menarik tersebut menimbulkan tekanan dari dalam cairan melawan tekanan dari atas permukaan cairan, sehingga cairan tersebut cenderung untuk membentuk lapisan antarmuka dengan zat yang lain. Surfaktan dapat mempengaruhi kemampuan dari molekul cairan tersebut agar dapat berinteraksi dengan zat yang lain dengan cara menurunkan tegangan permukaannya. Tegangan permukaan udara-air dan tegangan antar muka minyak-air dapat diukur dengan metode tensiometer Du Nouy. Pada satuan cgs tegangan permukaan dan antar muka dinyatakan dalam erg/cm^2 atau dyne/cm , sedangkan dalam satuan SI dinyatakan dalam N/m . Kedua besaran tersebut saling berhubungan. $1 \text{ dyne/cm} = 1 \text{ mN/m}$ (Hasenhuettl, 2000).

Cara kerja dari surfaktan sangatlah unik karena bagian yang hidrofilik akan masuk kedalam larutan yang polar dan bagian yang hidrofobik akan masuk kedalam bagian yang non polar sehingga surfaktan dapat menggabungkan (walaupun sebenarnya tidak bergabung) kedua senyawa yang seharusnya tidak dapat bergabung tersebut. Namun semua tergantung pada komposisi dari surfaktan tersebut. Jika bagian hidrofilik lebih dominan dari hidrofobik maka surfaktan akan melarut kedalam air, sedangkan jika lebih banyak bagian hidrofobiknya maka surfaktan akan melarut dalam lemak dan keduanya tidak dapat berfungsi sebagai surfaktan. Bagian liofilik molekul surfaktan adalah bagian nonpolar, biasanya terdiri dari persenyawaan hidrokarbon aromatik atau kombinasinya, baik jenuh maupun tidak jenuh. Bagian hidrofilik merupakan bagian polar dari molekul, seperti gugusan sulfonat, karboksilat, ammonium kuarterner, hidroksil, amina bebas, eter, ester, amida. Biasanya, perbandingan bagian hidrofilik dan liofilik dapat diberi angka yang disebut keseimbangan Hidrofilik dan Liofilik yang disingkat KHL, dari surfaktan. (Anonim, 2017).

Hui (1996) menyatakan bahwa aplikasi surfaktan pada industri sangat luas, contohnya yaitu sebagai bahan utama pada industri deterjen dan pembersih

lainnya, bahan pembusaan dan *emulsifier* pada industri kosmetik dan farmasi, bahan *emulsifier* pada industri cat, serta bahan *emulsifier* pada industri pangan. Flider (2001) juga menyebutkan bahwa pemakaian terbesar surfaktan adalah untuk aplikasi pencucian dan pembersihan (*washing and cleaning applications*), namun surfaktan banyak pula digunakan pada industri pertambangan, cat, kertas, tekstil, serta produk kosmetika dan produk perawatan diri (*personal care products*). Pada Tabel 4. disajikan kualitas metil ester dari asam lemak C₁₂₋₁₄, C₁₆, dan C₁₈ sebagai bahan baku pembuatan surfaktan untuk aplikasi sabun dan deterjen.

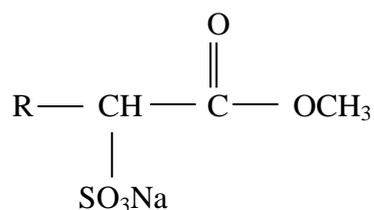
Tabel 4. Metil Ester yang baik sebagai Bahan Baku Surfaktan untuk Aplikasi Sabun dan Deterjen

| Karakteristik | Metil Ester | | |
|------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | C ₁₂₋₁₄ | C ₁₆ | C ₁₈ |
| Bilangan iod (mg I/ g ME) | 2,1 | 5,5 | 4,8 |
| Asam karboksilat (% b/b) | 0,46 | 0,18 | 0,23 |
| Fraksi tidak tersabunkan (% b/b) | 0,10 | 0,04 | 0,02 |
| Bilangan asam (mg KOH/ g ME) | 14,0 | 0,7 | 1,8 |
| Bilangan penyabunan (mg KOH/ g ME) | 2,6 | 3,2 | 3,9 |
| Kadar air (% b/b) | 0,16 | 0,29 | 0,29 |
| Komposisi asam lemak (% b/b) | | | |
| <C ₁₂ | 0,85 | 0,00 | 0,00 |
| C ₁₂ | 72,59 | 0,28 | 0,28 |
| C ₁₄ | 26,90 | 2,56 | 1,55 |
| C ₁₆ | 0,51 | 48,36 | 60,18 |
| C ₁₈ | 0,00 | 46,24 | 35,68 |
| >C ₁₈ | 0,00 | 0,74 | 1,01 |

(Sumber: *Sheats dan MacArthur, 2002*)

Berdasarkan muatan ion gugus hidrofiliknya setelah terdisosiasi dalam media cair, surfaktan diklasifikasikan menjadi empat kelompok yaitu: (1) anionik: gugus hidrofiliknya bermuatan negatif; (2) kationik: gugus hidrofiliknya bermuatan positif; (3) nonionik: gugus hidrofiliknya hampir tidak bermuatan dan (4) amfoterik: molekul pada gugus hidrofiliknya bermuatan positif atau negatif tergantung kepada pH medium (Perkins 1989).

Menurut Watkins (2001) surfaktan metil ester sulfonat (MES) termasuk golongan surfaktan anionik, yaitu surfaktan yang bermuatan negatif pada gugus hidrofiliknya atau bagian aktif permukaan (*surface-active*). Struktur kimia metil ester sulfonat (MES) dapat dilihat pada Gambar 7.



(Sumber: Anonim, 2017)

Gambar 7. Struktur Kimia MES

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 (Georgiou *et al.* 1992).

Surfaktan berbasis bahan alami dapat dibagi ke dalam empat kelompok dasar, yaitu: (a) berbasis minyak-lemak, seperti monogliserida, digliserida, poligliserol ester, MES, dietanolamida, dan sukrosa ester, (b) berbasis karbohidrat, seperti alkil poliglikosida dan N-metil glukamida, (c) ekstrak bahan alami, seperti lesitin dan saponin, serta (d) biosurfaktan yang diproduksi oleh mikroorganisme, seperti rhamnolipida, sophorolipida, lipopeptida dan threhaloslipida (Flider 2001).

Surfaktan berbasis minyak-lemak (oleokimia) merupakan kelompok surfaktan berbasis bahan alami yang paling banyak dihasilkan. Minyak dan lemak yang biasanya digunakan untuk memproduksi surfaktan diantaranya yaitu *tallow*, minyak biji bunga matahari, minyak kedelai, minyak kelapa dan minyak sawit. Umumnya bahan baku minyak dan lemak tersebut harus diproses terlebih dahulu menjadi senyawa oleokimia dasar sebelum digunakan untuk memproduksi surfaktan. Oleokimia dasar yang dihasilkan dari minyak dan lemak adalah asam

lemak, gliserol, metil ester, dan alkohol lemak. Kebutuhan untuk proses minyak dan lemak terlebih dahulu sebelum memproduksi surfaktan tersebut berpengaruh nyata terhadap biaya produksi produk akhir (Flider 2001).

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 (Bergenstahl 1997). Hui (1996) menambahkan bahwa surfaktan merupakan komponen yang paling penting pada sistem pembersih, sehingga menjadi bahan utama pada deterjen.

Swern (1979) menyatakan bahwa panjang molekul sangat kritis untuk keseimbangan kebutuhan gugus hidrofilik dan lipofilik. Apabila rantai hidrofobik terlalu panjang, akan terjadi ketidakseimbangan, terlalu besarnya afinitas untuk gugus minyak atau lemak atau terlalu kecilnya afinitas untuk gugus air. Hal ini akan ditunjukkan oleh keterbatasan kelarutan didalam air. Demikian juga sebaliknya, apabila rantai hidrofobiknya terlalu pendek, komponen akan memiliki keterbatasan kelarutan dalam minyak. Pada umumnya panjang rantai terbaik untuk surfaktan adalah asam lemak dengan 10-18 atom karbon.

Menurut Swern (1979), kemampuan surfaktan dalam hubungannya untuk meningkatkan kestabilan emulsi tergantung dari kontribusi gugus polar (hidrofilik) dan gugus non polar (lipofilik), yang dapat dilihat dari ukuran HLB (*Hydrophile Lyphopile Balance*). Kisaran HLB dan aplikasi penggunaannya dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Kisaran HLB dan Aplikasi Penggunaannya

| Kisaran | Aplikasi Penggunaan |
|---------|--------------------------------------|
| 3 – 6 | <i>Emulsifier water in oil (W/O)</i> |
| 7 – 9 | Bahan pembasah |
| 8 – 15 | <i>Emulsifier oil in water (O/W)</i> |
| 13 – 15 | Deterjen |
| 15 – 18 | Bahan pelarut |

(Sumber: *Swern, 1979*)

Semakin rendah nilai HLB maka surfaktan cenderung semakin larut dalam minyak. Sebaliknya, semakin tinggi nilai HLB maka surfaktan semakin cenderung larut dalam air

Menurut Matheson (1996), metil ester sulfonat (MES) memperlihatkan karakteristik dispersi yang baik, sifat detergensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*) dan tidak adanya fosfat, ester asam lemak C₁₄, C₁₆ dan C₁₈ memberikan tingkat detergensi terbaik, serta bersifat mudah didegradasi (*good biodegradability*). Dibandingkan petroleum sulfonat, surfaktan MES menunjukkan beberapa kelebihan diantaranya yaitu pada konsentrasi MES yang lebih rendah daya deterjensinya sama dengan petroleum sulfonat, toleransi yang lebih baik terhadap keberadaan kalsium, dan kandungan garam (*disalt*) lebih rendah. Pada Tabel 6. ditampilkan karakteristik dari surfaktan metil ester sulfonat (MES).

Tabel 6. Karakteristik Surfaktan MES Komersial

| Spesifikasi | MES (C ₁₆ – C ₁₈) |
|--|--|
| Metil ester sulfonat (MES), (% b/b) ^a | 83,0 |
| Disodium karboksi sulfonat (di-salt), (% b/b) ^a | 3,5 |
| Air, (% b/b) ^a | 2,3 |
| Nilai pH ^a | 5,3 |
| Warna Klett, 5% aktif (MES + di-salt) ^a | 45 |
| Tegangan permukaan (mN/m) ^b | 39,0 – 40,2 |
| Tegangan antarmuka (mN/m) ^b | 8,4 – 9,7 |

(Sumber: ^a *Sheats, 2002*; ^b *Pore, 1993*)

Daya detergensi linear alkilbenzen sulfonat (LAS), alkohol sulfat (AS), dan MES selain dipengaruhi oleh panjang rantai karbon juga dipengaruhi oleh kesadahan air yang digunakan. Semakin panjang rantai karbon asam lemak, maka daya detergensinya semakin meningkat. MES palmitat (C₁₆) mempunyai daya

detergensi paling tinggi dibandingkan dengan LAS dan AS, yaitu sekitar 76%, sedangkan LAS dan AS masing-masing hanya sebesar 70% dan 60%. Semakin tinggi kesadahan air yang digunakan, maka daya detergensi LAS, AS, dan MES semakin rendah. Pada tingkat kesadahan 360 rpm CaCO_3 daya detergensi dari MES lebih tinggi (56%) dibandingkan dengan LAS (20%) dan AS (38%) (Yamane and Miyawaki, 1990).

MES (C_{16}) bersifat lebih mudah terbiodegradasi dibandingkan dengan LAS dan AS. Pada hari ke-5, MES (C_{16}) terbiodegradasi sempurna dan tidak meninggalkan residu karbon organik, sedangkan AS terbiodegradasi secara sempurna setelah hari ke-5,5, sedangkan LAS, walaupun senyawa tersebut mengandung rantai karbon pendek tetapi relatif lebih sulit terbiodegradasi secara sempurna. Hal ini disebabkan karena LAS mengandung senyawa karbon aromatik (rantai karbon berbentuk cincin). Biodegradasi maksimum dari LAS terjadi setelah hari ke-10 dengan menghasilkan residu C organik sebesar 34% (Yamane and Miyawaki, 1990).

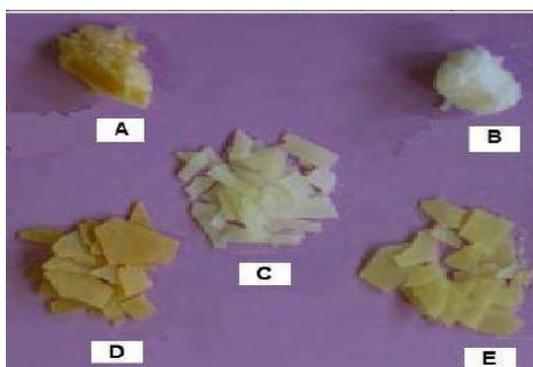
2.5 Proses Sulfonasi

Sadi (1994) menyatakan bahwa pada umumnya surfaktan dapat disintesis dari minyak nabati melalui senyawa antara metil ester asam lemak dan fatty alkohol. Salah satu proses untuk menghasilkan surfaktan adalah proses sulfonasi untuk menghasilkan metil ester sulfonat. MES termasuk golongan surfaktan anionik yaitu surfaktan yang bermuatan negatif pada gugus hidrofiliknya atau bagian aktif permukaan (*surface-active*).

Proses sulfonasi dapat dilakukan dengan mereaksikan asam sulfat, sulfit, NaHSO_3 , atau gas SO_3 dengan ester asam lemak (Bernardini, 1983; Watkins 2001). Menurut Foster (1996), proses sulfonasi berbeda dengan sulfatasi, walaupun secara struktur memiliki kesamaan. Pada proses sulfonasi, SO_3 terikat langsung pada atom karbon C sedang pada sulfatasi membentuk ikatan karbon-oksigen-sulfur. Proses sulfonasi dengan gas SO_3 menghasilkan produk dengan kualitas yang tinggi, namun kelemahannya yaitu proses ini bersifat kontinyu dan paling sesuai untuk volume produksi yang besar, membutuhkan peralatan yang

mahal dengan tingkat ketepatan yang tinggi, dan mensyaratkan personel pengoperasian yang memiliki skill tinggi (*highly trained*), selain itu memiliki sifat yang sangat reaktif sehingga diperlukan kontrol yang sangat ketat agar tidak terbentuk produk intermediet dan warna yang dihasilkan berwarna hitam sehingga memerlukan proses pemucatan.

Reaksi sulfonasi molekul asam lemak dapat terjadi pada tiga sisi yaitu (1) gugus karboksil; (2) bagian α -atom karbon; (3) rantai tidak jenuh (ikatan rangkap). 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. Untuk menghasilkan kualitas produk terbaik, beberapa perlakuan penting yang harus dipertimbangkan adalah rasio mol reaktan, suhu reaksi, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan (SO_3 , NaHSO_3 , asam sulfit), waktu netralisasi, pH dan suhu netralisasi (Foster, 1996). Surfaktan MES komersial dari berbagai jenis bahan baku dapat dilihat pada Gambar 8.



(Sumber: Hovda, 1996)

Gambar 8. 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)

2.6 Sifat-sifat surfaktan

2.5.1 Tegangan permukaan

Molekul-molekul pada permukaan suatu cairan hanya memiliki molekul-molekul sekelilingnya dari sisi bagian dalam dan dengan demikian mengalami suatu daya tarik yang cenderung menarik mereka ke bagian dalam. Sebagai hasilnya, molekul-molekul melekat lebih kuat dengan yang berhubungan secara langsung dengan mereka di permukaan dan membentuk permukaan "film". Oleh karena itu perlu lebih banyak gaya untuk menggerakkan objek dari permukaan ke udara daripada untuk menggerakkannya dari fase bagian dalam. Tegangan permukaan adalah energi yang dibutuhkan untuk meningkatkan luas permukaan cairan dalam berbagai unit, biasanya diukur dalam dynes/cm atau mN/m. Gaya dalam dyne/mN diperlukan untuk memecahkan suatu film dengan panjang 1 cm/1 m. Air pada suhu 20°C memiliki tegangan permukaan 72,8 dyne/cm dibandingkan dengan 22,3 untuk etil alkohol dan 465 untuk merkuri (Myers 2006).

Energi molekul-molekul dalam antarmuka menentukan tegangan permukaan dari suatu cairan, jadi jika molekul-molekul permukaan diganti dengan solut yang teradsorpsi, maka nilai tegangan permukaan yang terukur akan berubah. Solut-solut tersebut dapat meningkatkan atau menurunkan tegangan permukaan dari suatu antarmuka air-uap. Menariknya, suatu elektrolit hanya dapat meningkatkan sedikit tegangan permukaan; misalnya, larutan natrium hidroksida 10% akan mempunyai nilai tegangan permukaan sekitar 78 mN/m, sedangkan surfaktan 10 dapat menurunkan tegangan permukaan air sebesar 50% atau lebih. Tingkat ketidakseimbangan dari gaya-gaya pada permukaan menentukan nilai tegangan permukaan. Jika fase uap digantikan dengan pelarut nonpolar, seperti oktana, tegangan antarmuka akan tereduksi menjadi 52 mN/m; jika fase uap digantikan dengan pelarut polar seperti 1-oktanol, tegangan antarmuka akan tereduksi hingga serendah 8,5 mN/m (Myers 2006).

Surfaktan dapat diserap pada permukaan atau antarmuka dengan bagian hidrofiliknya berorientasi pada fase encer dan bagian hidrofobiknya berorientasi pada uap atau fase yang kurang polar; perubahan sifat molekul-molekul yang

menempati permukaan secara signifikan mengurangi tegangan permukaan. Berbagai jenis surfaktan memiliki kemampuan yang berbeda untuk mengurangi tegangan permukaan atau antarmuka karena struktur kimia yang berbeda. Oleh karena itu tegangan permukaan larutan surfaktan merupakan salah satu sifat fisik yang paling umum dari larutan tersebut yang digunakan untuk mengkarakterisasi

2.5.2 Stabilitas Emulsi

Telah diketahui dengan baik bahwa peran pengemulsi adalah untuk menurunkan tegangan antarmuka antara fase minyak dan air dengan membentuk lapisan antarmuka kohesif secara mekanik disekitar globula fase terdispersi sehingga membantu dalam fragmentasi globula selama emulsifikasi dan mencegah terbentuknya koalesensi (Rousseau, 2000). Selama emulsifikasi, stabilitas globula sementara (transient) merupakan hal penting untuk mengurangi koalesensi kembali selama proses, yang pada gilirannya menentukan distribusi ukuran globula akhir.

Secara alami, kebanyakan emulsi tidak stabil secara termodinamika; yaitu, emulsi cenderung terpisah menjadi dua fase yang berbeda atau lapisan seiring berjalannya waktu karena luas antarmuka tinggi. Oleh karena itu, karakteristik emulsi (distribusi ukuran globula, ukuran globula rata-rata dan properti-properti lainnya) juga akan berubah dengan waktu. Stabilitas emulsi dicirikan dengan perilaku parameter dasarnya yang tergantung waktu. Stabilitas emulsi ini penting dalam memahami pembentukan emulsi, karena stabilitas adalah tujuan akhir atau ukuran dari seluruh proses (Fingas & Fieldhouse, 2004).

Ada lima mekanisme utama yang dapat berkontribusi terhadap ketidakstabilan emulsi: (1) creaming dan sedimentasi; (2) flokulasi; (3) Oswald ripening; (4) koalesensi; dan (5) inversi fase (Rousseau 2000). Idealnya semua faktor ini perlu diminimalkan atau dicegah untuk menghasilkan suatu emulsi yang stabil. Creaming dan sedimentasi merupakan pemisahan fase karena perbedaan densiti antara dua fase pada pengaruh gravitasi. Flokulasi merupakan agregasi partikel tanpa kerusakan individualitas emulsi karena gaya tarik menarik yang lemah antara koloid. Flokulasi tergantung pada energi interaksi antara dua partikel

sebagai fungsi dari jarak antar partikel. Energy interaksi merupakan gabungan gaya tarik menarik dan gaya tolak menolak. Selama flokulasi, partikel mempertahankan integritas strukturalnya (McClements & Demetriades 1998). Ostwald ripening adalah pertumbuhan globula-globula yang lebih besar dengan mengorbankan globula-globula yang lebih kecil dan berhubungan dengan gradien kelarutan yang terdapat antara globula-globula kecil dan besar (Rousseau 2000). Selama koalesensi, dua globula yang berbenturan akan membentuk satu globula yang lebih besar. Koalesensi bisa sempurna ketika globula adalah cairan atau sebagian jika globula berisi material kristal. Koalesensi sebagian dapat menyebabkan inverse fase, dimana emulsi minyak dalam air (o/w) menjadi emulsi air dalam minyak (w/o).

2.5.3 Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

Parameter HLB merupakan suatu usaha untuk mengkorelasikan secara kuantitatif struktur surfaktan dengan aktivitas permukaannya. Sistem ini menggunakan formula-formula empiris tertentu untuk menghitung bilangan HLB, secara normal harga yang diberikan dalam kisaran skala 0–20. Semakin tinggi nilai HLB menunjukkan surfaktan makin hidrofilik, sehingga mereka lebih larut dalam air dan pada umumnya digunakan sebagai bahan pelarut (solubilizing agents) yang baik, deterjen, dan penstabil untuk emulsi O/W; surfaktan dengan nilai HLB rendah memiliki kelarutan dalam air yang rendah, sehingga mereka digunakan sebagai pelarut (*solubilizers*) air dalam minyak dan penstabil emulsi W/O yang baik (Myers, 2006)

2.7 Bahan pendukung pembentukan surfaktan MES

2.6.1 Natrium metabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

Natrium metabisulfit atau natrium pyrosulfit (sodium metabisulfit) merupakan senyawa anorganik yang mempunyai rumus kimia $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan digunakan sebagai bahan pengawet. Natrium metabisulfit juga disebut sebagai dinatrium atau metabisulfit. Senyawa ini memiliki penampakan kristal atau bubuk dan memiliki berat molekul 190,12. Natrium Metabisulfit memiliki sifat kimia sebagai berikut:

1. Apabila Natrium Metabisulfit direaksikan dengan air, natrium metabisulfit akan melepaskan sulfur dioksida (SO₂). Gas tersebut mempunyai bau yang merangsang. Selain itu, Natrium metabisulfit akan melepaskan sulfur dioksida ketika kontak dengan asam kuat, reaksi kimianya yaitu sebagai berikut:



2. Ketika natrium metabisulfit dipanaskan, natrium metabisulfit akan melepas
3. kan sulfur dioksida, dan meninggalkan oksida natrium, reaksinya yaitu sebagai berikut:



4. Bau yang timbul dari saat natrium metabisulfit bereaksi adalah bau samar yang berasal dari SO₂.
5. Kepadatan natrium metabisulfit sekitar 1,48 g/cm³. Padatan natrium metabisulfit yang dilarutkan sebanyak 20 % akan tampak berwarna kuning pucat sampai jernih.
6. Kelarutan natrium metabisulfit dalam air yaitu 54 g/100 ml (20°C) dan 81,7 g/100ml (100°C)
7. Natrium metabisulfit sangat larut dalam gliserol dan larut dalam etanol.

(Naning, 2016)

2.6.2 Kalsium oksida (CaO)

Kalsium oksida secara umum dikenal sebagai kapur mentah atau kapur bakar, adalah senyawa kimia yang digunakan secara luas. Kalsium oksida merupakan kristal basa, kaustik, zat padat putih pada suhu kamar. Istilah yang luas digunakan “kapur” berkonotasi bahan anorganik yang mengandung kalsium, yang meliputi karbonat, oksida dan hidroksida kalsium, silikon, magnesium, aluminium, dan besi mendominasi, seperti batu gamping. Sebaliknya, “kapur mentah” khusus berlaku untuk senyawa kimia tunggal. Kapur mentah harganya relatif murah. Keduanya dan turunan kimia (kalsium hidroksida, yang mana kapur mentah anhidrida basa) adalah zat kimia komoditas penting. Kapur tohor

yang dikenal dengan nama IUPAC kalsium oksida memiliki sifat fisika dan kimia seperti yang disajikan pada Tabel 8. (Anonim 2017).

Tabel 8. Sifat Fisika dan Kimia Kalsium Oksida

| Sifat Fisika dan Kimia | |
|-----------------------------|--|
| Rumus Molekul | CaO |
| Berat Molekul | 56,0774 gr/mol |
| Penampilan | Serbuk putih sampai kuning pucat/coklat |
| Bau | Tidak berbau |
| Densitas | 3,34 gr/cm ³ |
| Titik lebur | 2613°C, 2886 K, 4735°F |
| Titik didih | 2850°C, 3123 K |
| Kelarutan dalam air | 1,19 g/L (25 °C); 0,57 g/L (100)°C reaksi eksoterm |
| Kelarutan dalam asam | Larut (juga dalam gliserol, larutan gula) |
| Kelarutan dalam methanol | Tidak larut (juga dalam dietil eter dan n-oktanol) |
| Keasaman (pK _a) | 12,8 |
| Titik nyala | Tidak terbakar |

(Sumber: Anonim, 2017)

2.6.3 Hidrogen peroksida (H₂O₂)

Hidrogen peroksida berfungsi sebagai *bleaching agent* produk metil ester sulfonat (MES). Beberapa sifat hidrogen peroksida yaitu:

- a. Berupa cairan berwarna biru pucat
- b. Berat molekul : 34,01 gr/mol
- c. Massa jenis : 1,4 gr/ml
- d. Titik didih : 150,2°C
- e. Titik lebur : -11 °C
- f. Viskositas (20 °C) : 1,245 cp
- g. Sangat larut dalam air
- h. Korosif
- i. Bersifat asam lemah
- j. Larut dalam eter, alkohol >50% tidak larut dalam petroleum eter
- k. Berbau tajam
- l. Oksidator kuat (en.wikipedia.org).

2.6.4 Metanol (CH₃OH)

Metanol digunakan pada proses pemurnian surfaktan metil ester sulfonat (MES). Penambahan metanol pada tahap ini dapat meningkatkan perolehan metil ester sulfonat (MES) dari umpan metil ester (ME) sebesar 15-20% (Hovda, 1997).

Beberapa sifat metanol yaitu:

- a. Berupa cairan tanpa warna
- b. Berat molekul : 32,04 gr/mol
- c. Massa jenis : 0,7918 gr/ml
- d. Titik lebur : -97°C
- e. Titik didih : 64,7 °C
- f. Viskositas (20 °C) : 0,59 mPa.s
- g. Sangat larut dalam air
- h. Beracun
- i. Mudah terbakar dan menguap (en.wikipedia.org)

2.6.4 Natrium hidroksida (NaOH)

Pada penelitian ini Natrium hidroksida (NaOH) berfungsi sebagai senyawa penetral pada reaksi penetralan surfaktan metil ester sulfonat (MES). 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 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 hidroksid 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.

Beberapa sifat natrium hidroksida yaitu:

- a. Merupakan senyawa ion
- b. Berbentuk kristal dan bubuk berwarna putih
- c. Tidak berbau
- d. Densitas : 2,13 gr/cm
- e. Titik leleh : 318°C
- f. Titik didih : 1388°C
- g. Kelarutan dalam air : 418 gr/L (0 °C), 1150 gr/L (20 °C)
- h. Berat molekul : 40 g/mol
- i. Larut dalam air, metanol, etanol, larutan ammonia dan eter

