

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Kelapa Sawit Kasar (CPO)

Saat ini ketersediaan minyak bumi semakin terbatas, menyebabkan perhatian terhadap penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar alternatif semakin diminati. Salah satu bahan alternatif yang digunakan adalah minyak kelapa sawit. Minyak sawit digunakan sebagai 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 (Sulastri, Yeni 2010).

Minyak kelapa sawit kasar yang dikenal dengan istilah CPO (*Crude Palm Oil*) adalah minyak yang diperoleh dari ekstraksi bagian mesokarp buah. 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 1). 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 1. Komponen penyusun minyak sawit

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

Sumber : Gunstone (1997)

Sebelum digunakan sebagai bahan baku pembuatan Metil Estir, minyak kelapa sawit kasar harus diolah terlebih dahulu dari bahan pengotor yang masih terikut didalamnya. Sifat fisika dan kimia minyak sawit kasar sebelum dan setelah pemurnian (Tabel 2).

Tabel 2 Sifat Fisika dan Kimia Kelapa Sawit Sebelum dan Sesudah diolah

| Sifat | Minyak sawit kasar | Minyak sawit olahan |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| titik cair : awal | 21 – 24 | 29,4 |
| Akhir | 26 – 29 | 40,0 |
| Indeks bias 40°C | 36,0 – 37,5 | 46 – 49 |
| Bilangan penyabunan | 224 – 249 | 196 – 206 |
| Bilangan iod | 14,5 – 19,0 | 46 – 52 |

Sumber : Naibaho, 1996

Syarat mutu minyak kelapa sawit kasar (CPO) (Tabel 3).

Tabel 3. Syarat mutu minyak kelapa sawit kasar (CPO)

| No | Karakteristik | Syarat | Cara pengujian |
|----|--|---|------------------|
| 1 | Warna | Kuning jingga sampai hingga kemerah-merahan | Visual |
| 2 | Asam lemak bebas (sebagai asam palmitat), %(bobot/bobot), maks | 5,00 | BS 684 – 1958 |
| 3 | Kadar kotoran, %(bobot/bobot), maks | 0,05 | SNI 01-3184-1992 |
| 4 | Kadar air, %(bobot/bobot), maks | 0,45 | BS 684 – 1958 |

Sumber : Badan Standar Nasional Indonesia

Sifat fisikokimia minyak kelapa sawit kasar meliputi warna, kadar air, asam lemak bebas, bilangan iod, berat jenis, indeks refraksi, bilangan penyabunan, dan fraksi tak tersabunkan (Tabel 4).

Tabel 4. Sifat fisikokimia minyak kelapa sawit kasar

| Kriteria uji | Syarat mutu |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Warna ^{a)} | Jingga kemerahan |
| Kadar air ^{a)} | 0,5 % |
| Asam lemak bebas ^{a)} | Maks. 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)

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 (Tabel 5).

Tabel 5. Komposisi asam lemak pada minyak kelapa 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 (C18:0) | 1,5 – 8 |
| Oleat (C18:1) | 27 – 52 |
| Linoleat (C18:2) | 5,0 – 14 |
| Linolenat (C18:3) | < 1,5 |

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

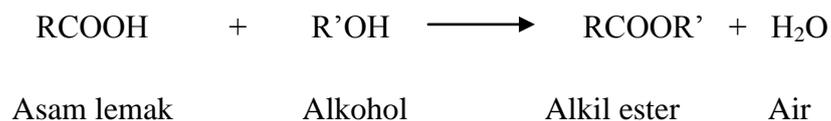
2.2 Metil Ester

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran *mono-alkyl ester* dari rantai panjang asam lemak. Alternatif bahan bakar terdiri dari metil atau etil ester, hasil transesterifikasi baik dari trigliserida (TG) atau esterifikasi dari asam lemak bebas (FFA) (Ma et al., 1999).

Metil ester merupakan bahan baku dalam pembuatan biodiesel atau emollen dalam produk kosmetika, sedangkan gliserol dapat digunakan sebagai bahan baku dalam berbagai aplikasi industri seperti kosmetika, sabun, dan farmasi. Gliserol yang diperoleh sebagai hasil samping pengolahan minyak nabati ini bukanlah gliserol murni, melainkan gliserol mentah (*crude glycerol*), biasanya memiliki kemurnian kira-kira 95%.

2.2.1 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah proses yang mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (metanol 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_2PO_4) (Sulastri, Yeni 2010). Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi esterifikasi antara asam lemak dengan metanol (Hui 1996)

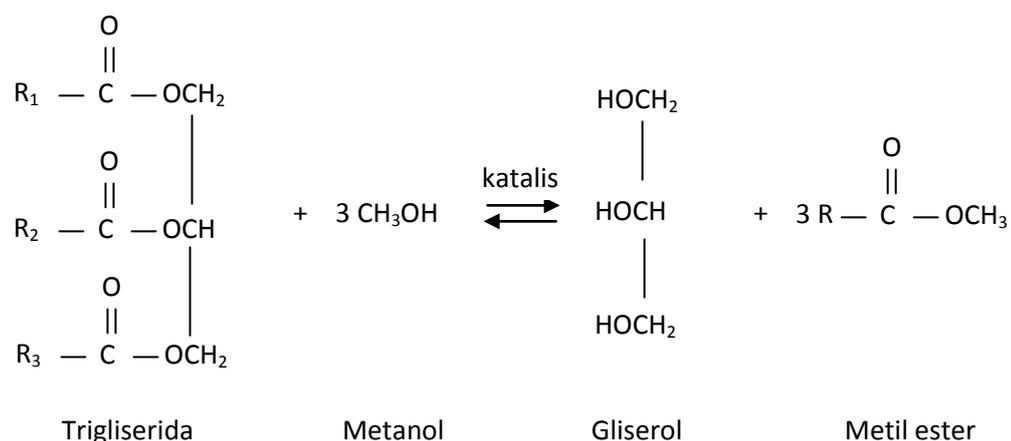
Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi endoterm, sehingga memerlukan pasokan kalor dari luar. Temperatur untuk pemanasan tidak terlalu tinggi yaitu 55-60 °C (Kac, 2001). Reaksi esterifikasi biasanya dilakukan sebelum reaksi transesterifikasi jika minyak yang diumpankan mengandung asam lemak bebas tinggi (>5%).

Dengan reaksi esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat berkurang. Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi adalah waktu reaksi,

pengadukan, katalisator, dan suhu reaksi. Pada reaksi esterifikasi, bila asam lemak (asam karboksilat) dan alkohol (metanol) dipanaskan dengan kehadiran katalis asam, kesetimbangan tercapai dengan ester dan air. Reaksi kesetimbangan ini dapat digeser ke kanan dengan penambahan alkohol berlebih. Air yang terbentuk berasal dari gugus hidroksil.

2.2.2 Reaksi Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan metanol) menghasilkan metil ester asam lemak (Fatty Acids Methyl Esters / FAME) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping. Katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa/alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH). Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol

Sifat fisikokimia metil ester yang baik digunakan sebagai bahan baku pembuatan surfaktan MES (Tabel 6).

Tabel 6. Sifat fisikokimia metil ester bahan baku pembuatan surfaktan MES

| Karakteristik | Metil Ester | | |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | C ₁₂₋₁₄ | C ₁₆ | C ₁₈ |
| BM (g/mol) | 218 | 281 | 284 |
| Bilangan iod (cg I/g ME) | 0,1 | 0,39 | 0,19 |
| Asam karboksil (% b/b) | 0,074 | 0,25 | 1,89 |
| Bahan tak tersabunkan (% b/b) | 0,05 | 0,27 | 0,06 |
| Bilangan asam (mg KOH/g ME) | 0,15 | 0,5 | 3,8 |
| Bilangan penyabunan (mg KOH/g ME) | 252 | 197 | 191 |
| Kadar air (% b/b) | 0,13 | 0,18 | 0,19 |
| Komposisi asam lemak (% b/b) : | | | |
| < C ₁₂ | 0,85 | 0,00 | 0,00 |
| C ₁₂ | 72,59 | 0,28 | 0,28 |
| C ₁₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C ₁₄ | 26,90 | 2,56 | 1,55 |
| C ₁₅ | 0,00 | 0,43 | 0,00 |
| C ₁₆ | 0,51 | 48,36 | 60,18 |
| C ₁₇ | 0,00 | 1,40 | 1,31 |
| C ₁₈ | 0,00 | 46,24 | 35,68 |
| > C ₁₈ | 0,00 | 0,74 | 1,01 |

Sumber : MacArthur *et al.* (1998)

Beberapa perbandingan sifat kimia fisika biodiesel dengan solar dapat di lihat pada tabel di bawah ini:

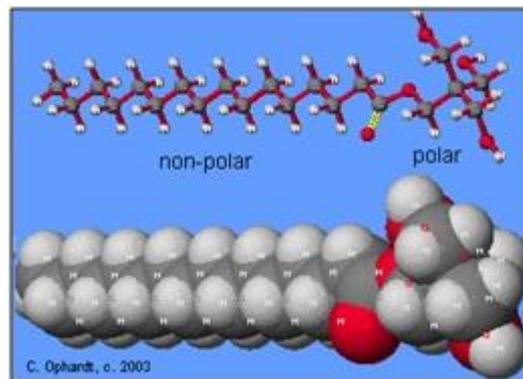
Tabel 7. Perbandingan sifat fisik dan kimia biodiesel dan solar

| Sifat fisik / kimia | Biodiesel | Solar |
|------------------------|-------------|-------------|
| Komposisi | Ester alkil | Hidrokarbon |
| Densitas, g/ml | 0,8624 | 0,8750 |
| Viskositas, cSt | 5,55 | 4,6 |
| Titik kilat, °C | 172 | 98 |
| Angka setana | 62,4 | 53 |
| Energi yang dihasilkan | 40,1 MJ/kg | 45,3 MJ/kg |

(Sumber : *Internasional Biodiesel, 2001*)

2.3 Surfaktan

Surfaktan yang merupakan kepanjangan dari *Surface Active Agent* adalah suatu senyawa kimia yang dapat mengaktifkan permukaan suatu zat lain yang awalnya tidak dapat berinteraksi. Surfaktan memiliki karakter yang unik karena dapat berinteraksi dengan senyawa yang polar dan juga non polar. Hal ini dikarenakan struktur surfaktan yang memiliki gugus polar dan non polar sekaligus. Struktur surfaktan (gambar 3).



Gambar 3. Bagian- bagian surfaktan

Apabila kita lihat struktur surfaktan dapat dilihat bahwa terdapat gugus *polar* maupun *non polar* dalam strukturnya. Surfaktan dapat bersifat polar karena memiliki gugus karboksilat yang memiliki karakter polar. Hal ini karena pada gugus karboksilat terdapat ikatan rangkap dan juga pasangan elektron bebas yang dapat mengakibatkan muatan negatif terkutubkan. Kutub polar dari surfaktan ini dapat berinteraksi dengan air sehingga bersifat *hidrofilik*. Secara struktur kata hidrofilik berasal dari gabungan kata *hidro* yang berarti air dan *filik* yang berarti suka, jadi *hidrofilik* berarti suka air.

Selain bersifat polar, surfaktan pun dapat bersifat non polar karena memiliki rantai karbon yang memiliki karakter *non polar*. Hal ini karena rantai karbon bersifat non polar karena elektron tersebar secara merata sehingga tidak ada pengkutuban muatan. Karena rantai karbon ini bersifat non polar, maka tidak dapat berinteraksi dengan air, tetapi justru dapat berinteraksi dengan lemak/ minyak. Oleh karena itu sisi non polar ini bersifat *hidrofobik*. *Hidrofobik*

merupakan gabungan kata *hidro* yang berarti air dan *fobik* yang berarti takut, jadi hidrofobik berarti takut air. Surfaktan memiliki struktur molekul. Struktur molekul surfaktan terdiri dari :

1. Gugus hidrofilik (kepala surfaktan)
 - a. Bermuatan negatif adalah surfaktan anionik.
 - b. Bermuatan positif adalah surfaktan kationik.
 - c. Bermuatan positif dan negatif adalah surfaktan amfoter (*zwitterion*).
 - d. Tidak bermuatan adalah surfaktan non ionik.
2. Gugus hidrofobik (ekor surfaktan)
 - a. Hidrokarbon,.
 - b. Perfluorohidrokarbon,
 - c. *Polyoxypropylene* atau *polyoxybutylene*

Keberadaan kedua gugus dalam struktur surfaktan biasa diistilahkan “kepala” dan “ekor”. Gugus polar biasa disebut kepala dan ekornya adalah gugus non polar. Filosofinya karena gugus non polarnya berupa rantai panjang sehingga biasa diibaratkan ekor. Sedangkan gugus polarnya hanya gugus karboksilat sehingga diibaratkan kepala. Surfaktan dapat dikelompokkan beberapa macam :

1. Menurut komposisi ekor (yang dapat berupa) :
 - a. Hidrokarbon rantai

Hidrokarbon aromatik (arena), alkana (alkil), alkena, sikloalkana, alkuna.
 - b. Alkil eter rantai
 - *Teretoksilasi surfaktan* : polietilen oksida dimasukkan untuk meningkatkan karakter hidrofilik dari surfaktan.
 - *Propoxylated surfaktan* : polypropylene oksida dimasukkan untuk meningkatkan sifat lipofilik dari surfaktan.
 - c. Fluorocarbon rantai dan siloxane rantai

fluorosurfactants dan surfaktan siloxane.

2. Menurut Komposisi ekor

a. Ionik dan Anionik : berdasarkan anion permanen (sulfat, sulfonat, fosfat) atau anion tergantung pH (karboksilat) :

- Metil Ester Sulfonat (MES)
- Alkil sulfat: amonium lauril sulfat , natrium lauril sulfat (SDS).
- Alkil eter sulfat: laureth natrium sulfat , juga dikenal sebagai natrium lauril eter sulfat (SLES), myreth natrium sulfat.
- Sulfonat: Docusates : natrium dioktil sulfosuccinate, Sulfonat fluorosurfactants: perfluorooctanesulfonate (PFOS).
- Alkil benzena sulfonat.

b. Kationik

- pH-tergantung primer, sekunder atau tersier amina

Amina primer menjadi bermuatan positif pada pH <10, amina sekunder menjadi dibebankan pada pH <4. Contohnya Octenidine dihidroklorida.

- Permanen dibebankan surfaktan kation. Contohnya Alkyltrimethylammonium garam: bromida setil trimethylammonium (CTAB) alias hexadecyl amonium bromida trimetil, klorida setil trimethylammonium (CTAC).

c. Zwitterionic (amfoter) : berdasarkan primer, sekunder atau tersier amina atau surfaktan kation dengan:

- Sulfonat: Chaps (3 - [(3-Cholamidopropyl) dimethylammonio]-1-propanesulfonate); Sultaines: hydroxysultaine cocamidopropyl
- Carboxylates: Asam amino, Imino asam, Betaines: betaine cocamidopropyl
- Fosfat: lesitin

d. Nonionik

Alkohol lemak : Setil alkohol, Stearil alcohol

Surfaktan memfasilitasi stabilisasi bercampur, biasanya fase tidak bercampur, seperti minyak dalam air, dengan menurunkan energi yang diperlukan untuk mempertahankan besar interfacial wilayah yang terkait dengan pencampuran. Berdasarkan muatannya terdapat empat kategori surfaktan, yaitu:

a. Anionik

Surfaktan anionik merupakan surfaktan yang dapat membentuk ion negatif atau anion.

b. Kationik

Surfaktan kationik merupakan surfaktan yang dapat membentuk ion positif atau kation.

c. Non ionik

Surfaktan non ionik merupakan surfaktan yang tidak membentuk ion negatif maupun positif sehingga bersifat netral.

d. Amfoter

Surfaktan amfoter merupakan surfaktan yang dapat membentuk ion positif maupun negatif.

Permintaan surfaktan didunia Internasional cukup besar. Pada tahun 2004, permintaan surfaktan sebesar 11,82 juta ton/tahun dan pertumbuhan permintaan surfaktan rata-rata 3% pertahun (Widodo,2004). Penggunaan surfaktan sangat bervariasi, sebagai bahan pembuatan deterjen, kosmetik, farmasi, tekstil dll. Beberapa produk pangan pun seperti es krim menggunakan surfaktan sebagai salah satu bahannya. Syarat agar surfaktan dapat digunakan untuk produk pangan yaitu surfaktan tersebut harus mempunyai nilai *Hydrophyle Lypophyle Balance* (HLB) antara 2-16, tidak beracun serta tidak menimbulkan iritasi.

Penggunaan surfaktan terbagi atas tiga golongan, yaitu sebagai bahan pembasah (wetting agent), bahan pengemulsi (emulsifying agent) dan bahan pelarut (solubilizing agent). Penggunaan surfaktan ini bertujuan untuk meningkatkan kestabilan emulsi dengan cara menurunkan tegangan antarmuka, antara fasa minyak dan fasa air. Surfaktan dipergunakan baik berbentuk emulsi minyak dalam air maupun berbentuk emulsi air dalam minyak.

Emulsi didefinisikan sebagai suatu sistem yang terdiri dari dua fasa cairan yang tidak saling melarut, dimana salah satu cairan terdispersi dalam bentuk globula-globula cairan lainnya. Cairan yang terpecah menjadi globula-globula dinamakan fase terdispersi, sedangkan cairan yang mengelilingi globula-globula dinamakan fase kontinu atau medium dispersi. Berdasarkan jenisnya emulsi dibedakan menjadi dua yaitu:

- a. Emulsi minyak dalam air (O/W), adalah emulsi dimana bahan pengemulsinya mudah larut dalam air sehingga air dikatakan sebagai fase eksternal.
- b. Emulsi air dalam minyak (W/O), adalah emulsi dimana bahan pengemulsinya mudah larut dalam minyak.

Surfaktan dapat mempengaruhi kemampuan dari molekul cairan tersebut agar dapat berinteraksi dengan zat yang lain dengan cara menurunkan tegangan permukaannya.

Penggunaan surfaktan tersebut bertujuan untuk meningkatkan kestabilan emulsi dengan cara menurunkan tegangan antarmuka, antara fasa minyak dan fasa air. Surfaktan dipergunakan baik berbentuk emulsi minyak dalam air maupun berbentuk emulsi air dalam minyak. Salah satu surfaktan yang memiliki potensi untuk dikembangkan dari minyak kelapa sawit adalah surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES).

2.4 Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

Surfaktan MES yang merupakan golongan baru dalam kelompok surfaktan anionik telah mulai dimanfaatkan sebagai bahan aktif pada produk-produk pencuci dan pembersih (*washing and cleaning products*) (Hui, dan Matheson, 1996 dalam Alamanda 2007). Pemanfaatan surfaktan MES sebagai bahan aktif pada deterjen telah banyak dikembangkan karena prosedur produksinya mudah, memperlihatkan karakteristik dispersi yang baik, sifat deterjensinya tinggi, walaupun pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*) dan tidak adanya fosfat, mempunyai asam lemak C₁₆ dan C₁₈ yang mampu memberikan tingkat deterjensi yang terbaik, memiliki sifat toleransi terhadap ion Ca²⁺ yang lebih baik, memiliki tingkat pembusaan yang lebih rendah dan memiliki stabilitas yang baik terhadap pH. Bahkan MES C₁₆-C₁₈ memperlihatkan aktivitas permukaan yang baik, yaitu sekitar 90 % dibandingkan linier alkil benzen sulfonat (LABS) (de Groot, 1991; Hui, 1996; Matheson, 1996 dalam Amri, 2009).

Menurut Watkins (2001), jenis minyak yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan metil ester sulfonat (MES) adalah kelompok minyak nabati seperti minyak kelapa, minyak sawit, minyak inti sawit, stearin sawit, minyak kedelai, atau tallow. Menurut Matheson (1996), MES memperlihatkan karakteristik dispersi yang baik, sifat deterjensi 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 deterjensi terbaik, serta bersifat mudah didegradasi (*good biodegradability*) (Amri, 2009).

Proses produksi surfaktan MES dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan agen sulfonasi. Menurut Bernardini (1983) dan Pore (1976), pereaksi yang dapat dipakai pada proses sulfonasi antara lain asam sulfat (H₂SO₄), oleum (larutan SO₃ di dalam H₂SO₄), sulfur trioksida (SO₃), NH₂SO₃H, dan ClSO₃H (Amin, 2009). Untuk menghasilkan kualitas produk MES terbaik, beberapa perlakuan penting yang harus dipertimbangkan adalah rasio mol, suhu reaksi, konsentrasi grup sulfonat yang ditambahkan, waktu netralisasi, jenis dan konsentrasi katalis, pH dan suhu netralisasi (Foster, 1996).

Proses pembuatan MES terdiri dari beberapa tahapan, yaitu tahap sulfonasi, *bleaching*, netralisasi dan pengeringan. Pada tahap sulfonasi, metil ester dikontakkan dengan KHSO_4 proses ini berlangsung secara eksotermis. Proses sulfonasi menghasilkan produk berwarna gelap dan bersifat sangat asam.

Untuk mengurangi warna sampai sesuai dengan spesifikasi, dilakukan proses *bleaching* dengan menambahkan 50% hidrogen peroksida dan metanol. Selanjutnya dilakukan tahap netralisasi dengan menambahkan 50% natrium hidroksida hingga pH 5,5-7,5. Karakteristik surfaktan metil ester sulfonat (MES) (Tabel 8).

Tabel 8. Karakteristik surfaktan metil ester sulfonat (MES)

| Karakteristik | Metil Ester | | |
|---|--------------------|-----------------|-----------------|
| | C ₁₂₋₁₄ | C ₁₆ | C ₁₈ |
| Rendemen MES (% b/b) | 70,7 | 80,3 | 78,4 |
| Disodium karboksi sulfonat (di-salt), (% b/b) | 2,1 | 5,5 | 4,8 |
| Metanol (% b/b) | 0,46 | 0,18 | 0,23 |
| Hidrogen peroksida (% b/b) | 0,10 | 0,04 | 0,02 |
| Air (% b/b) | 14,0 | 0,7 | 1,8 |
| Petroleum ether extractable (PEX) (% b/b) | 2,6 | 3,2 | 3,9 |
| Sodium karboksilat (% b/b) | 0,16 | 0,29 | 0,29 |
| Sodium sulfat (% b/b) | 1,99 | 2,07 | 2,83 |
| Sodium metil sulfat dan lainnya (% b/b) | 8,0 | 7,7 | 7,8 |
| pH | 5,0 | 5,6 | 5,6 |
| Warna Klett, 5% aktif (MES + di-salt) | 11 | 35 | 79 |

Sumber : MacArthur *et al.* (1998)

2.5 Proses Sulfonasi

Surfaktan dapat disintesis dari minyak nabati melalui senyawa antara metil ester asam lemak dan fatty alcohol (yeni sulastri, 2010). Salah satu proses untuk menghasilkan surfaktan adalah proses sulfonasi untuk menghasilkan MES. MES termasuk golongan surfaktan anionik yaitu surfaktan yang bermuatan negatif pada gugus hidrofiliknya atau bagian aktif permukaan (*surface-active*).

Istilah sulfonasi terutama digunakan untuk menyatakan reaksi-reaksi yang menggunakan pereaksi sulfonasi yang umum seperti asam sulfat pekat, oleum, dan pereaksi lainnya yang mengandung sulfur trioksida. Sulfonasi adalah reaksi kimia yang melibatkan penggabungan gugus asam sulfonat, HSO_3^- , ke dalam suatu molekul ataupun ion, termasuk reaksi-reaksi yang melibatkan gugus sulfonil halida ataupun garam-garam yang berasal dari gugus asam sulfonat (Trievita Anna Furi, Pamilia Coniwanti, 2012)

Proses sulfonasi menghasilkan produk turunan yang terbentuk melalui reaksi kelompok sulfat dengan minyak, asam lemak (*fatty acid*), ester, dan alkohol lemak (*fatty alcohol*). Jenis minyak yang biasanya disulfonasi adalah minyak yang mengandung ikatan rangkap ataupun grup hidroksil pada molekulnya. Bahan baku minyak yang digunakan pada industri adalah minyak berwujud cair yang kaya akan ikatan rangkap (Bernardini 1983).

Proses produksi surfaktan MES dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan agen sulfonasi. Menurut Bernardini (1983) dan Pore (1976), pereaksi 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), NaHSO_3 , dan ClSO_3H . Foster (1996) menambahkan bahwa untuk menghasilkan kualitas produk terbaik, beberapa perlakuan penting yang harus dipertimbangkan adalah rasio mol, suhu reaksi, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan, waktu netralisasi, jenis dan konsentrasi katalis, pH, dan suhu netralisasi.

Proses sulfonasi dengan gas SO_3 menghasilkan produk dengan kualitas yang tinggi. Proses ini dilakukan secara kontinu dan volume produksi yang besar serta bersifat *zero waste* yaitu tidak dihasilkan limbah pada prosesnya. Proses ini memerlukan kontrol yang sangat ketat karena sifat SO_3 bersifat sangat reaktif.

Sulfur trioksida (SO_3) adalah bahan kimia elektrofilik yang agresif dan sangat reaktif terhadap komponen organik karena dapat mendonorkan gugus elektron. Reaksi bersifat eksotermik dan banyak komponen organik menjadi hitam setelah reaksi terbentuk. Reaksi juga menyebabkan adanya peningkatan kekentalan produk menjadi 15-300 kali lipat dibandingkan bahan organik itu sendiri. Kekentalan ini sering menyulitkan pendinginan sehingga dalam prosesnya dibutuhkan transfer panas yang tepat. Pengendalian terhadap perbandingan molar reaktan sangat diperlukan mengingat SO_3 yang berlebih dalam reaksi dapat menyebabkan terbentuknya *by product* yang tidak diinginkan (Foster 1996).

Kajian sulfonasi minyak nabati untuk menghasilkan surfaktan MES antara lain telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Pore (1993) melakukan reaksi sulfonasi alkil α -sulfopalmitat dengan menggunakan natrium bisulfit (NaHSO_3) pada suhu antara $60 - 100^\circ\text{C}$ dengan waktu reaksi 3 sampai 6 jam tanpa pemurnian menghasilkan tegangan permukaan $40,2 \text{ mN/m}$ dan tegangan antarmuka $9,7 \text{ mN/m}$.

Suhu dan rasio mol reaktan merupakan faktor penting dalam proses sulfonasi dimana peningkatan suhu dapat mempercepat laju reaksi dengan meningkatkan jumlah fraksi molekul yang mencapai energi aktivasi, sementara rasio mol reaktan harus dikendalikan dalam proses sulfonasi karena kelebihan reaktan (SO_3) akan menyebabkan pembentukan produk samping. Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor yaitu :

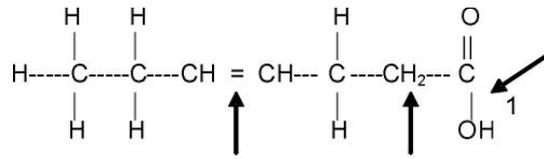
- (1) karakteristik dan kualitas produk akhir yang diinginkan
- (2) kapasitas produksi yang disyaratkan
- (3) biaya bahan kimia
- (4) biaya peralatan proses
- (5) sistem pengamanan yang diperlukan, dan
- (6) biaya pembuangan limbah hasil proses.

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).

Gambar 6. Menggambarkan sisi – sisi yang memungkinkan terjadinya sulfonasi.



Gambar 6. Kemungkinan terikatnya reaksi kimia dalam proses sulfonasi (Jungermann 1979)

Proses sulfonasi dapat dilakukan dengan mereaksikan asam sulfat, sulfit, NaHSO_3 , atau gas SO_3 dengan ester asam lemak (Bernardini, 1983; Watkins 2001). Pereaksi kimia yang banyak digunakan adalah gas SO_3 yang sangat reaktif dan bereaksi cepat dengan beberapa komponen organik. Proses sulfonasi dengan gas SO_3 menghasilkan produk dengan kualitas yang tinggi, tetapi 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 personil pengoperasian yang memiliki kemampuan tinggi, selain itu memiliki sifat yang sangat reaktif sehingga diperlukan kontrol yang sangat ketat agar tidak terbentuk produk intermediat dan warna produk yang hitam sehingga memerlukan proses pemucatan.

Proses sulfonasi ini akan menghasilkan produk berwarna gelap, sehingga dibutuhkan proses pemurnian meliputi pemucatan dan netralisasi. Untuk mengurangi warna gelap tersebut, pada tahap pemucatan ditambahkan larutan H_2O_2 atau larutan metanol, yang dilanjutkan dengan proses netralisasi dengan menambahkan larutan alkali (KOH atau NaOH), setelah melewati tahap netralisasi, produk yang berbentuk pasta dikeringkan sehingga produk akhir yang dihasilkan berbentuk pasta, serpihan, atau granula.