

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Crude Palm Oil* (CPO)

CPO (*Crude Palm Oil*) merupakan minyak kelapa sawit kasar yang berwarna kemerah-merahan yang diperoleh dari hasil ekstraksi atau pengempaan daging buah kelapa sawit dan belum mengalami pemurnian. Agar diperoleh minyak sawit yang bermutu baik, minyak sawit kasar tersebut harus mengalami pengolahan yang lebih lanjut. Minyak sawit yang masih kasar kemudian harus mengalami proses pemurnian terlebih dahulu agar tidak terjadi penurunan mutu akibat adanya reaksi hidrolisis dan oksidasi. Sifat fisika dan kimia kelapa sawit sebelum dan sesudah pemurnian (Tabel 1).

Tabel 1. Sifat Fisika dan Kimia Kelapa Sawit Sebelum dan Sesudah Dimurnikan

Sifat	Minyak sawit kasar	Minyak sawit murni
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

Minyak sawit biasanya 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 serta surfaktan.

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 2). 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 2. Komponen penyusun minyak sawit

Komponen	Komposisi (%)
Trigliserida	95,62
Air	0,20
Phosphatida	0,07
Karoten	0,03
Aldehyd	0,07

Sumber : Gunstone (1997)

Sifat fisikokimia minyak sawit meliputi warna, kadar air, asam lemak bebas, bilangan iod, berat jenis, indeks refraksi, bilangan penyabunan, fraksi tak tersabunkan (Tabel 3)

Tabel 3. Sifat fisikokimia minyak sawit kasar

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

Warna minyak ditentukan oleh adanya pigmen yang masih tersisa setelah proses pemucatan. Bau dan *flavor* dalam minyak terdapat secara alami, juga terjadi akibat adanya asam-asam lemak berantai pendek akibat kerusakan minyak.

Ketengikan terjadi karena asam lemak pada suhu ruang dirombak akibat hidrolisis atau oksidasi menjadi hidrokarbon, alkanal, atau keton. Untuk mencegah terjadinya proses ketengikan pada minyak, *Crude Palm Oil* (CPO) yang dihasilkan disimpan didalam *storage tank*, dimana suhu di *storage tank* dijaga pada suhu 50-55 °C dan kadar air *Crude Palm Oil* (CPO) harus rendah, karena adanya sejumlah air didalam minyak dapat menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis yang dapat mengakibatkan ketengikan. Gambar *Crude Palm Oil* (CPO) (Gambar 1).



Gambar 1. *Crude Palm Oil*

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 (*Crude Palm Oil*) berfasa semi padat pada suhu kamar karena komposisi asam lemak (Tabel 4) yang bervariasi dengan titik leleh yang juga bervariasi (Ketaren 2005). Komposisi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh pada *Crude Palm Oil* (CPO) relatif sama, kandungan asam lemak jenuh sebesar 49,9 % dan asam lemak tidak jenuh sebesar 49,3 %. Asam lemak dominan pada *Crude Palm Oil* (CPO) adalah palmitat sebesar 32 – 59 % dan oleat sebesar 27 – 52 %.

Tabel 4. Komposisi asam lemak pada minyak sawit kasar

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

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

2.2 Metil Ester

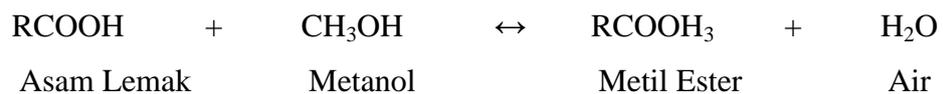
Metil ester merupakan monoalkil ester dari asam – asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai alternatif yang tepat untuk bahan bakar mesin diesel. Metil ester merupakan ester asam lemak yang dibuat melalui proses esterifikasi dari asam lemak dengan methanol. Pembuatan metil ester ada empat macam cara, yaitu pencampuran dan penggunaan langsung, mikroemulsi, pirolisis (*thermal cracking*), dan transesterifikasi. Namun, yang sering digunakan untuk pembuatan metil ester adalah transesterifikasi yang merupakan reaksi antara trigliserida (lemak atau minyak) dengan methanol untuk menghasilkan metil ester dan gliserol.

Metil ester dapat diperoleh dari hasil pengolahan bermacam-macam minyak nabati, misalnya di Jerman diperoleh dari minyak rapessed, di Eropa diperoleh dari minyak biji bunga matahari dan minyak rapessed, di Prancis dari Itali diperoleh dari minyak biji bunga matahari, di Amerika Serikat dan Brazil diperoleh dari minyak kedelai, di Malaysia diperoleh dari minyak kelapa sawit, dan di Indonesia diperoleh dari minyak kelapa sawit, minyak jarak pagar, minyak kelapa, dan minyak kedelai. Selain minyak-minyak tersebut, minyak safflower, minyak linsedd, dan minyak zaitun juga dapat digunakan dalam pembuatan senyawa metil ester, pada pengolahan minyak nabati di atas juga di hasilkan gliserol sebagai hasil sampingnya.

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%. Beberapa reaksi dalam pembuatan metil ester antara lain:

2.2.1 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester (Gambar 2).



Gambar 2. Reaksi esterifikasi antara asam lemak dengan metanol

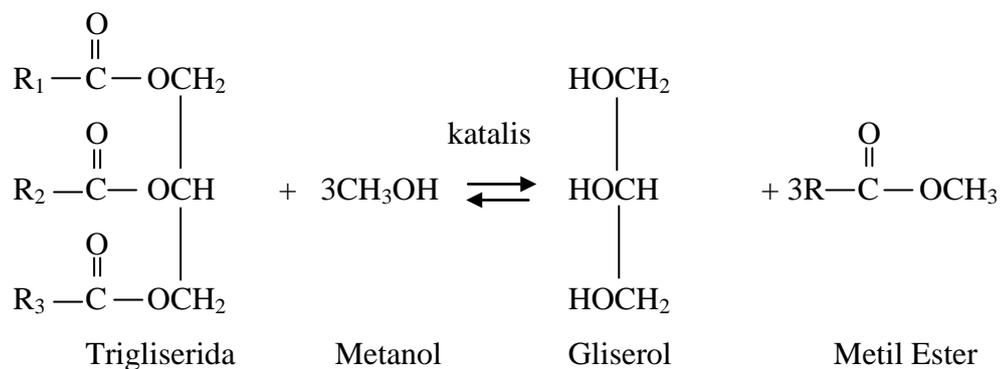
Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi endoterm, sehingga memerlukan pasokan kalor dari luar. Temperatur untuk pemanasan tidak terlalu tinggi yaitu 55-60 °C (Kac, 2001). Reaksi esterifikasi dapat dilakukan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

Dengan reaksi esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dihilangkan dan diperoleh tambahan ester. 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

Reaksi Transesterifikasi sering disebut reaksi alkoholisis, yaitu reaksi antara trigliserida dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserin. Alkohol yang sering digunakan adalah metanol, etanol, dan isopropanol (Gambar 3).



Gambar 3. Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol

Trigliserida bereaksi dengan alkohol membentuk ester dan gliserin. Kedua produk reaksi ini membentuk dua fasa yang mudah dipisahkan. Fasa gliserin terletak dibawah dan fasa ester alkil diatas. Ester dapat dimurnikan lebih lanjut untuk memperoleh biodiesel yang sesuai dengan standard yang telah ditetapkan, sedangkan gliserin dimurnikan sebagai produk samping pembuatan biodiesel. Gliserin merupakan senyawa penting dalam industri. Gliserin banyak digunakan sebagai pelarut, bahan kosmetik, sabun cair, dan lain-lain.

Pada pembuatan biodiesel dibutuhkan katalis. Produk biodiesel tergantung pada minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku serta pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut. Alkohol yang digunakan sebagai pereaksi untuk minyak nabati adalah methanol, namun dapat pula digunakan ethanol, isopropanol atau butyl, tetapi perlu diperhatikan juga kandungan air dalam alkohol tersebut. Bila kandungan air tinggi akan mempengaruhi hasil biodiesel kualitasnya rendah, karena kandungan sabun, ALB dan trigiserida tinggi.

Disamping itu hasil biodiesel juga dipengaruhi oleh tingginya suhu operasi proses produksi, lamanya waktu pencampuran atau kecepatan pencampuran alkohol. Katalisator dibutuhkan pula guna meningkatkan daya larut pada saat reaksi berlangsung, umumnya katalis yang digunakan bersifat basa kuat yaitu NaOH atau KOH atau natrium metoksida. Beberapa perbandingan sifat kimia fisika biodiesel dengan solar (Tabel 5).

Tabel 5. 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

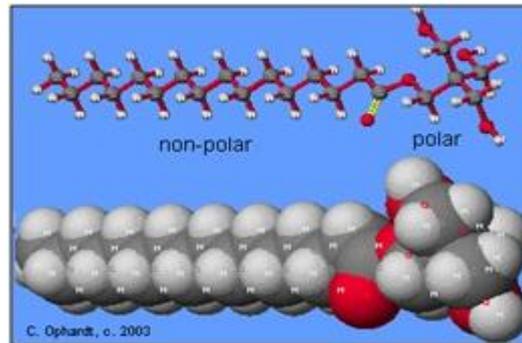
(Sumber : *Internasional Biodiesel, 2001*)

2.3 Surfaktan

Surfaktan (*surface active agent*) adalah suatu zat yang bersifat aktif permukaan yang dapat menurunkan tegangan antar muka, antara minyak dan air karena strukturnya yang amphifilik, yaitu adanya dua gugus yang memiliki derajat polaritas yang berbeda pada molekul yang sama. Gugus hidrofilik bersifat mudah larut dalam air, sedangkan gugus hidrofobik bersifat mudah larut dalam minyak (Pratomo 2005). Surfaktan biasanya senyawa organik yang amphifilik, berarti mereka terdiri dari hidrokarbon rantai (kelompok hidrofobik, "ekor") dan kelompok hidrofilik ("kepala"). Oleh karena itu, mereka larut dalam pelarut organik dan air. Mereka mengadsorpsi atau berkonsentrasi di permukaan atau antarmuka fluida/cairan untuk mengubah sifat permukaan secara signifikan, khususnya untuk mengurangi tegangan permukaan atau tegangan antar muka (IFT) (Sheng 2011).

Surfaktan merupakan bahan aktif permukaan, yang bekerja menurunkan tegangan permukaan cairan, sifat aktif ini diperoleh dari sifat ganda molekulnya. Bagian polar molekulnya dapat bermuatan positif, negatif ataupun netral, bagian polar mempunyai gugus hidroksil sementara bagian non polar biasanya

merupakan rantai alkil yang panjang (Gambar 4). Surfaktan pada umumnya disintesis dari turunan minyak bumi dan limbahnya dapat mencemarkan lingkungan, karena sifatnya yang sukar terdegradasi, selain itu minyak bumi merupakan sumber bahan baku yang tidak dapat diperbarui.



Gambar 4. Bagian- bagian Surfaktan

Sifat aktif permukaan yang dimiliki surfaktan diantaranya mampu menurunkan tegangan permukaan, tegangan antarmuka dan meningkatkan kestabilan sistem emulsi. Tegangan permukaan adalah gaya dalam dyne yang bekerja pada permukaan sepanjang 1 cm dan dinyatakan dalam dyne/cm, atau energi yang diperlukan untuk memperbesar permukaan atau antarmuka sebesar 1 cm² dan dinyatakan dalam erg/cm². *Surface tension* umumnya terjadi antara gas dan cairan sedangkan *Interface tension* umumnya terjadi antara cairan dan cairan lainnya atau kadang antara padat dan zat lainnya (Anonim, 2009).

Jika surfaktan dilarutkan dalam satu fase pada campuran minyak dan air, sebagian surfaktan akan berkonsentrasi pada permukaan antara minyak-air, dan pada kesetimbangan energi bebas (disebut tegangan antar muka atau permukaan) akan lebih rendah dari tidak adanya surfaktan. Energi mekanik yang diberikan ke dalam sistem (misalnya, dengan mencampur) berfungsi untuk membagi satu fasa, akan meningkatkan jumlah total tegangan permukaan dan energi. Semakin rendah jumlah energi bebas antarmuka per satuan luas, semakin besar jumlah luas antar muka baru yang dapat dibuat dengan jumlah energi masuk yang diberikan .

Tahap yang terbagi lagi disebut fase terputus-putus, dan fase lainnya adalah fase kontinyu (Bailey's, 1996). 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. 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

Menurut Perkins (1988), pengertian antarmuka (*interface*) adalah bidang kontak antara dua senyawa dalam fasa yang sama, sedangkan permukaan (*surface*) adalah jika antarmuka antara dua senyawa tidak dalam fasa yang sama. Perkins (1988) menambahkan tegangan permukaan dari suatu cairan adalah tekanan internal di bawah 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.

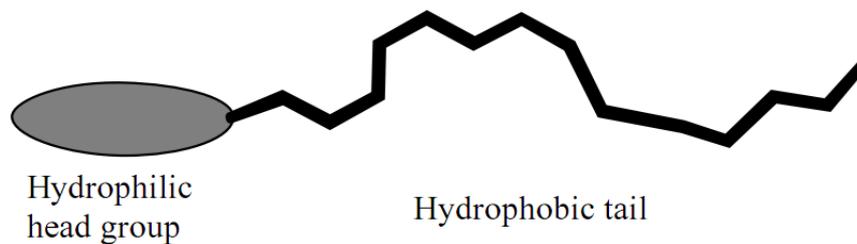
Surfaktan memiliki struktur molekul. Struktur molekul surfaktan terdiri dari :

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)
- Hidrokarbon,.
 - Perfluorohidrokarbon,
 - Polyoxypropylene* atau *polyoxybutylene*

Molekul surfaktan dapat divisualisasikan seperti berudu yang terdiri atas bagian kepala dan ekor (Gambar 5). Bagian kepala bersifat hidrofilik (suka air), merupakan bagian yang polar, sedangkan bagian ekor bersifat hidrofobik (tidak suka air/suka minyak), merupakan bagian non polar. Kepala dapat berupa kation atau anion. Sedangkan ekor dapat berupa rantai linier atau cabang hidrokarbon (Hui 1996).



Gambar 5. Skematik ilustrasi molekul surfaktan

Sumber : (Holmberg *et al.* 2003).

Berdasarkan muatan surfaktan, surfaktan dapat digolongkan menjadi beberapa golongan yaitu :

- Surfaktan anionic
Surfaktan yang bagian alkilnya terikat suatu anion.
- Surfaktan kationik
Surfaktan yang bagian alkilnya terikat suatu kation
- Surfaktan non ionik
Surfaktan yang bagian alkilnya tidak bermuatan
- Surfaktan amfoter
Surfaktan yang bagian alkilnya mempunyai muatan positif dan negatif

Sumber : (Putri Fiona Rachim, Eva Linda Mirta, M. Yusuf Thoha,2012)

Surfaktan dapat mempengaruhi kemampuan dari molekul cairan tersebut agar dapat berinteraksi dengan zat yang lain dengan cara menurunkan tegangan permukaannya. 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 Lyphyle Balance* (HLB) antara 2-16, tidak beracun serta tidak menimbulkan iritasi. Karena sifatnya yang menurunkan tegangan permukaan, surfaktan dapat digunakan juga sebagai bahan pengemulsi dan bahan pelarut.

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).

Formula Surfaktan untuk *Enhanced Oil Recovery*

Pemilihan surfaktan merupakan proses terpenting yang mempengaruhi keberhasilan proses injeksi surfaktan. Sebelum proses implementasi, pengkajian laboratorium secara ekstensif diperlukan dalam rangka memastikan surfaktan yang dipilih tepat untuk suatu reservoir. Juga, parameter seperti konsentrasi surfaktan, laju injeksi, dan kelakuan surfaktan pada kondisi reservoir, harus diuji dan dipastikan. Ini memberikan pengetahuan terhadap kelebihan dan kekurangan surfaktan dengan memperhatikan keuntungan terhadap reservoir, dan dapat membantu dalam prediksi perolehan minyak. Beberapa uji dapat digunakan dalam rangka pemilihan surfaktan diantaranya: uji kelarutan minyak, pengaruh elektrolit, uji densitas larutan surfaktan, uji viskositas larutan surfaktan, uji waktu kelarutan, identifikasi formulasi optimal surfaktan-*co-solvent*, dan *core flood* (Lake 1989). Untuk mendapatkan gambaran peningkatan *recovery* minyak, sejumlah penelitian di laboratorium harus dilaksanakan, uji kompatibilitas, pengukuran IFT (sebagai parameter terpenting), uji kelakuan fasa, injektifitas, dan adsorpsi surfaktan oleh

batuan, sebelum implementasi surfaktan di lapangan (Eni *et al.* 2007). Adapun karakteristik formula surfaktan yang diharapkan untuk EOR menurut BPMIGAS (2009) adalah sebagai berikut:

- Kompatibilitas : Positif
- *Adsorption* : < 400 $\mu\text{g}/\text{gr}$ batuan
- IFT : 10^{-2} – 10^{-4} dyne/cm
- Temperatur : stabil, sesuai suhu reservoir
- pH : 6-8
- Bentuk fasa : tipe III (fasa tengah) atau minimal tipe II (-)
- *Recovery oil* : 10-20 % *incremental*
- *Filtration Rate* : < 1.2

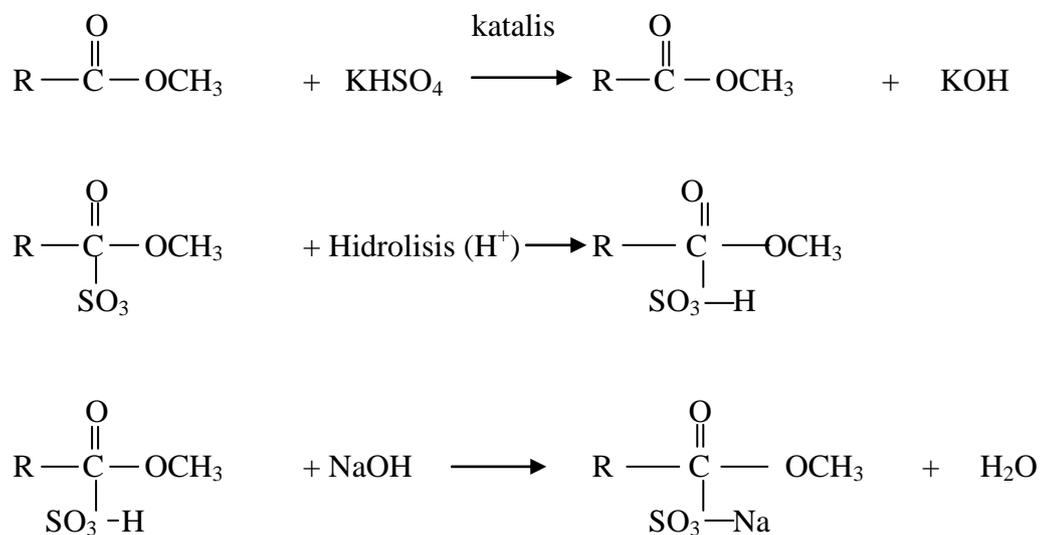
Subjek penting lainnya pada surfaktan untuk *enhanced water flooding* adalah adsorpsi surfaktan. Adsorpsi surfaktan merupakan pertimbangan penting dalam semua penerapan dimana surfaktan akan kontak dengan permukaan padat. Banyak surfaktan teradsorpsi pada sela batuan hingga terjadi interaksi elektrostatis antara lokasi aplikasi pada permukaan padat dan surfaktan. Faktor yang mempengaruhi adsorpsi surfaktan dalam sebuah reservoir meliputi temperatur, pH, salinitas, tipe surfaktan, dan tipe batuan. Seperti biasa, satu-satunya faktor yang dapat dimanipulasi untuk tujuan *enhanced oil recovery* adalah tipe surfaktan, yang disesuaikan dengan kondisi reservoir (Ayirala 2002).

Surfaktan dapat menghasilkan *ultra-low* IFT antara air dan minyak, yang dapat menarik minyak yang terperangkap di batuan. Kinerja surfaktan tergantung pada berbagai kondisi seperti sifat minyak, temperatur reservoir dan kondisi ionik. Oleh karena itu formulasi surfaktan harus dirancang dan diuji secara spesifik pada kondisi reservoir, tidak kalah pentingnya adalah kemampuan untuk menyebarkan surfaktan dan bahan kimia lain yang diperlukan melalui media berpori dalam tekanan rendah dan mempertahankan kontrol mobilitas (Leviit 2006). Sugihardjo *et al.* (2002) menambahkan bahwa efektifitas surfaktan dalam menurunkan

tegangan antar muka minyak-air dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya jenis surfaktan yang digunakan, konsentrasi surfaktan dan *co*-surfaktan yang digunakan, kadar garam larutan dan adsorpsi larutan *co*-surfaktan.

2.4 Sulfonasi

Sulfonasi merupakan proses dengan menggunakan pereaksi kimia yang mengandung gugus sulfat atau sulfit. Dimana pada proses pembentukan metil ester sulfonat, metil ester dapat direaksikan dengan gas SO_3 , óleum atau asam sulfat. Dimana bahan-bahan tersebut mengandung gugus sulfat atau sulfit. Sulfonasi juga merupakan 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. Proses produksi surfaktan MES dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan agen sulfonasi (Gambar 6).



Gambar 6. Mekanisme reaksi sulfonasi metil ester

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.

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. Proses sulfonasi menghasilkan produk turunan yang terbentuk melalui reaksi kelompok sulfat dengan minyak, asam lemak, ester, dan alkohol lemak. Proses sulfonasi diistilahkan sebagai sulfonasi karena proses ini melibatkan penambahan gugus sulfat pada senyawa organik.

Jenis minyak yang biasanya disulfonasi adalah minyak yang mengandung ikatan rangkap ataupun gugus hidroksil pada molekulnya. Bahan baku minyak yang digunakan industri adalah minyak berwujud cair yang kaya akan ikatan rangkap (Bernardini, 1983). 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) (Foster, 1996).

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.

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 kontinu 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.

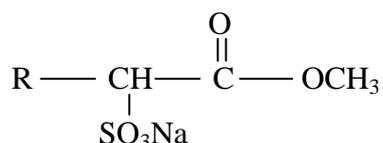
2.5 Surfaktan Metil Ester Sulfonat

Metil ester sulfonat (MES) merupakan golongan surfaktan anionik. Bagian aktif permukaan (*surface-active*) surfaktan MES mengandung gugus sulfonat. Formula umum surfaktan MES adalah RSO_3Na , dimana gugus R merupakan grup hidrokarbon yang dapat didegradasi pada struktur molekul surfaktan. Grup hidrokarbon R berupa alkil dan produk tersebut dapat dicampur secara acak dengan isomer lainnya selama isomer tersebut tidak mengandung rantai bercabang yang dapat mengganggu sifat *biodegradable* gugus sulfonat (Watkins, 2001).

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. Selanjutnya menurut Matheson (1996), MES berbahan minyak nabati memiliki kinerja yang sangat menarik, diantaranya adalah karakteristik dispersi dan sifat detergensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*), tidak mengandung ion fosfat, ester asam lemak C₁₄, C₁₆ dan C₁₈ memberikan tingkat detergensi terbaik, serta bersifat mudah didegradasi.

Metil Ester Sulfonat secara umum memiliki fungsi sebagai penurun tegangan permukaan (IFT) dan stabilitas emulsi karena memiliki gugus polar dan non polar pada molekul yang sama. MES yang mampu membentuk mikroemulsi memiliki sifat karakteristik seperti memiliki harga IFT yang rendah dan memiliki kapasitas untuk melarutkan antara minyak dan air. Hal ini membuat MES (surfaktan) banyak digunakan dalam berbagai industri, seperti industri sabun, deterjen, produk kosmetika dan produk perawatan diri, farmasi, pangan, cat dan pelapis, kertas, tekstil, pertambangan dan industri perminyakan untuk Enhanced Oil Recovery (EOR). Adapun struktur kimia dari metil ester sulfonat (Gambar 7).



Gambar 7. Struktur kimia metil ester sulfonat

Metil ester sulfonat (MES) merupakan surfaktan anionik yang paling banyak digunakan. Surfaktan MES memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan surfaktan lainnya diantaranya selain bahan baku minyak kelapa sawit mudah didapat, minyak kelapa sawit juga bersifat terbarukan (*renewable*), dan mudah didegradasi (*good biodegradability*) sehingga tidak mencemari lingkungan. Proses pembuatan MES terdiri dari beberapa tahapan, yaitu tahap sulfonasi, *bleaching*, netralisasi dan pengeringan. Pada tahap sulfonasi, metil ester dikontakkan dengan SO₃ 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) (Gambar 6).

Tabel 6. 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)

Proses produksi surfaktan Metil Ester Sulfonat dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan pereaksi sulfonasi. Untuk menghasilkan kualitas produk terbaik, beberapa perlakuan penting yang harus dipertimbangkan adalah rasio mol, waktu netralisasi, suhu reaksi, konsentrasi gugus sulfat yang ditambahkan, jenis dan konsentrasi katalis, serta pH dan suhu netralisasi.

Pemanfaatan surfaktan jenis ini pada beberapa produk adalah karena metil ester sulfonat 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*). Jika dibandingkan petroleum sulfonat, surfaktan MES menunjukkan beberapa kelebihan diantaranya yaitu pada konsentrasi MES yang lebih rendah daya detergensinya sama dengan petroleum sulfonat, dapat mempertahankan aktivitas enzim yang lebih baik, toleransi yang lebih baik terhadap keberadaan kalsium, dan kandungan garam lebih rendah.

Karakteristik Metil Ester Sulfonat (MES) atau hasil analisa menurut penelitian yang telah dilakukan disajikan pada tabel 7.

Tabel 7. Karakteristik atau Hasil Analisa Metil Ester Sulfonat (MES)

Jenis Analisis	Metil Ester Sulfonat
Tegangan Permukaan	53.08 %
Densitas	0,8805 g/cm ³ - 0,9973 g/cm ³
pH	6 – 8
Viscositas	36.90
Warna	Agak Gelap
Bilangan Asam	4,37 – 5,57 mg KOH/gr
Bilangan Iod	77,47 – 76,01 gr iod/100 gr
Stabilitas Emulsi	73,76 %
Tegangan Antarmuka	96,17 %
Stabilitas Busa	4,44 jam

Sumber : yeni sulastrı,2010