

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Crude Palm Oil* (CPO)

Crude Palm Oil (CPO) atau minyak kelapa sawit adalah minyak nabati edibel yang didapatkan dari mesocarp buah pohon kelapa sawit, umumnya dari spesies *Elaeis guineensis* dan sedikit dari spesies *Elaeis oleifera* dan *Attalea maripa* (Reeves 1979 dalam Nur Iman 2016). Minyak sawit secara alami berwarna merah karena kandungan beta-karoten yang tinggi. Minyak sawit berbeda dengan minyak inti kelapa sawit (*palm kernel oil*) yang dihasilkan dari inti buah yang sama. Minyak kelapa sawit juga berbeda dengan minyak kelapa yang dihasilkan dari inti buah kelapa (*Cocos nucifera*). Perbedaan ada pada warna (minyak inti sawit tidak memiliki karotenoid sehingga tidak berwarna merah), dan kadar lemak jenuhnya. Menurut Harold McGee, 2004 minyak sawit mengandung 41% lemak jenuh, minyak inti sawit 81%, dan minyak kelapa 86%. (Kurniati, 2017).

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. Sifat fisika dan kimia minyak sawit kasar dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Sifat fisik & kimia minyak sawit kasar

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

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

Minyak kelapa sawit merupakan lemak semi padat yang mempunyai komposisi tetap. Komposisi asam lemak dari minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Komposisi asam lemak minyak sawit

Asam lemak	Rumus kimia	Jumlah (%)
Asam Miristat	$C_{13}H_{27}COOH$	1,1-2,5
Asam palmitat	$C_{13}H_{31}COOH$	40-46
Asam stearat	$C_{13}H_{35}COOH$	3,6-4,7
Asam oleat	$C_{13}H_{33}COOH$	39-45
Asam linoleat	$C_{13}H_{31}COOH$	7-11

Sumber : Ketaren, 2005

Kebutuhan 90 % minyak kelapa sawit digunakan untuk bahan pangan seperti minyak goreng, margarin, pengganti lemak kakao dan untuk kebutuhan industri pangan seperti roti, cokelat, es krim, biskuit, dan makanan ringan lainnya. Kebutuhan 10 % lainnya digunakan untuk industri oleokimia yang menghasilkan asam lemak, *fatty alcohol*, gliserol, metil ester, dan surfaktan.

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 metal ester adalah transesterifikasi yang merupakan reaksi antara trigliserida (lemak atau minyak) dengan methanol untuk menghasilkan metil ester dan gliserol (Dwi Supriningsih, 2017).

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%. Reaksi dalam pembuatan metal ester antara lain reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi (Dwi Supriningsih, 2017).

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 adalah :



Gambar 2.1 Reaksi esterifikasi antara asam lemak dengan metanol

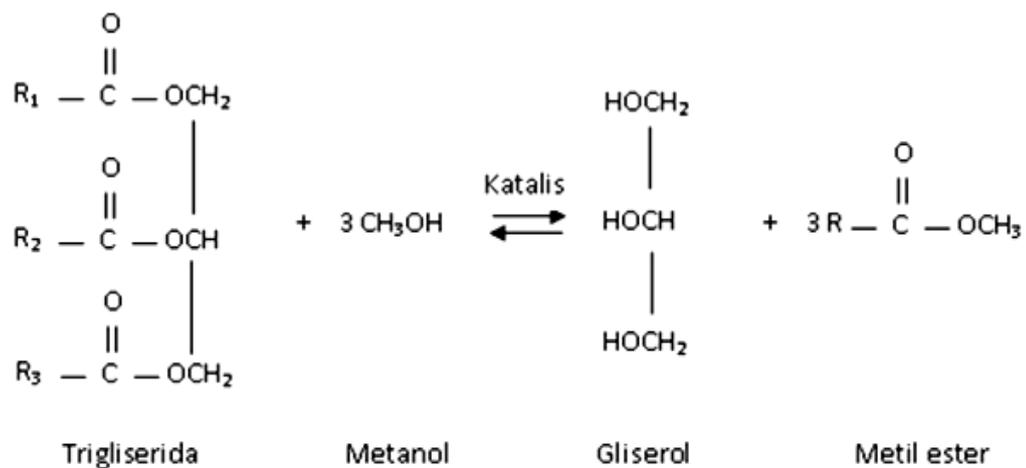
Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

Pada gambar 2.1 dapat dilihat bahwa 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 kaboksilat) 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. Reaksi yang terjadi pada proses Transesterifikasi dapat dilihat gambar 2.2 berikut ini.



Gambar 2.2 Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol

Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

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 di atas. Metil 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 senyawaan penting dalam industri. Gliserin banyak digunakan sebagai pelarut, bahan kosmetik, sabun cair, dan lain- lain.

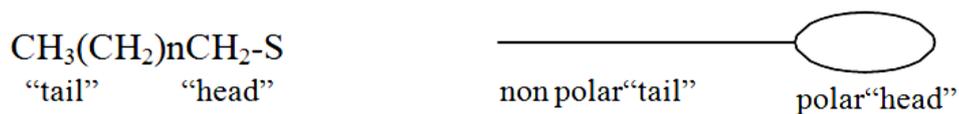
Pada pembuatan biodiesel dibutuhkan katalis. Produk biodiesel tergantung pada minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku serta pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut .Alkohol yang digunakan sebagai pereaksi untuk minyak nabati adalah methanol, namun dapat pula digunakan ethanol, isopropanol 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.

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 dkk., 2004).

2.3 Surfaktan

Menurut Warren S. Perkins [1998], istilah *surfactant* berasal dari kata *surface active agent* (permukaan agen aktif). Surfaktan sangat banyak digunakan karena kemampuannya dalam mempengaruhi sifat permukaan (*surface*) dan antar muka (*interface*). *Interface* adalah bagian atau lapisan tempat dua fasa yang tidak sama saling bertemu/kontak [Perkins, 1998]. Surfaktan mempunyai gugus hidrofobik (*hydrophobic/ lyophobic*) dan hidrofilik (*hydrophilic/ lyophilic*). Bagian “kepala” mengacu pada pelarut dari hidrofilik, dan bagian “ekor” mengacu pada grup hidrofobik (kurniati, 2017)

Di dalam air, grup hidrofobik adalah hidrokarbon, fluorocarbon, rantai pendek polimer atau rantai panjang *siloxane* [Bill Meyer, 1984].



Gambar 2.3. Molekul Surfaktan

Sumber : Perkins, 1998

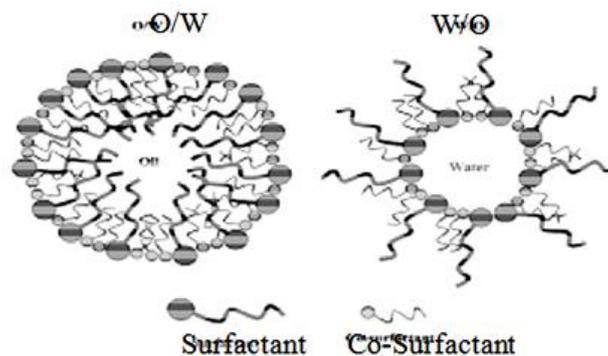
Kehadiran gugus hidrofobik dan hidrofilik yang berada dalam satu molekul, menyebabkan surfaktan cenderung berada pada antar muka antara fasa yang berbeda derajat polaritas dan ikatan hidrogennya seperti minyak/air atau udara/air. Pembentukan film pada antar muka ini mampu menurunkan energi antar muka dan menyebabkan sifat-sifat khas pada molekul surfaktan (Georgiou dkk dalam Hambali, 1992).

Surfaktan dapat mengurangi tegangan permukaan air dengan cara adsorpsi antar muka cair-gas. Surfaktan juga dapat mengurangi tegangan antar muka antara minyak dan air dengan cara adsorpsi pada antar muka cair-cair. Menurut Drew Myers, grup hidrofilik adalah polar dan dapat berupa ionik atau nonionik, hal ini dapat menyebabkan kelarutan molekul air. Gambar 2.3 menunjukkan gambar molekul surfaktan (Myers, 1987).

Molekul agregat surfaktan dalam air membentuk misel (*micell*), yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Misel terdiri atas daerah interior hidrofobik, yaitu tempat ekor hidrofobik saling bergabung. Pada daerah ini, ekor hidrofobik dikelilingi oleh hidrofilik, yaitu tempat kepala molekul surfaktan

berinteraksi dengan air. Konsentrasi ketika terbentuk misel disebut konsentrasi kritis misel (CMC). Tegangan permukaan air mengalami penurunan, dan detergensi campuran meningkat secara drastis di daerah CMC itu (Perkins, 1998).

Nilai CMC surfaktan pada industri perminyakan sangat penting. Konsentrasi surfaktan yang digunakan harus lebih tinggi dari CMC, karena berpengaruh pada penurunan tegangan antar muka. Jika konsentrasi diatas nilai CMC, maka adsorpsi surfaktan ke permukaan batuan meningkat sangat kecil. CMC mewakili konsentrasi larutan surfaktan karena hampir terjadi adsorpsi maksimum (Dwi Supriningsih, 2017).



Gambar 2.4. Bentuk Misel
Sumber: Bill Meyer, 1984

Klasifikasi surfaktan didasarkan pada sifat hidrofilik, dengan subkelompok berdasarkan sifat hidrofobiknya. Empat kelas surfaktan didefinisikan sebagai berikut (Bill Meyer, 1984):

1. Anionik

Hidrofiliknya merupakan grup senyawa bermuatan negatif seperti karboksil ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sulfonat ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$), sulfat ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$) atau fosfat ($\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$)

2. Kationik

Hidrofiliknya merupakan grup senyawa bermuatan positif misal, kuarter ammonium halide ($\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$) dan empat group R tersebut bisa sama atau berbeda tetapi masih dalam satu famili.

3. Nonionik

Hidrofiliknya tidak mempunyai muatan, tapi berasal dari turunan grup air yang sangat polar seperti polioksitelina (POE atau R-OCH₂CH₂O-) atau grup R-polyol termasuk garam

4. Amphoter

Molekulnya biasanya mengandung muatan positif dan negatif seperti sulfobetaines RN⁺ (CH₃)₂CH₂CH₂SO₃⁻).

2.3.1 Struktur Surfaktan dan Stabilitas Emulsi

Myers menjelaskan bahwa tidak ada metode kuantitatif dan mutlak dalam pemilihan surfaktan untuk aplikasi tertentu. Untuk mempersempit kemungkinan dan membatasi jumlah percobaan dalam pemilihan surfaktan, dapat dilihat dari keefektifan surfaktan dalam adsorpsi antarmuka minyak-air. Hal tersebut harus sesuai dengan kondisi aktual yang digunakan, termasuk sifat fase minyak serta kondisi suhu dan tekanan. Surfaktan yang digunakan harus menghasilkan lapisan antarmuka yang stabil dan kuat (ulet) dengan viskositas tinggi dan kemampuannya menghasilkan ukuran tetesan (droplet) sesuai dengan kondisi emulsifikasi. Hal ini dapat memperlihatkan keefektifan surfaktan dalam menurunkan tegangan antar muka (Bill Meyer, 1984).

Pemilihan surfaktan untuk aplikasi tertentu, harus mempertimbangkan jenis emulsi yang diinginkan dan sifat fase minyak (*oil phase*). Surfaktan yang larut air disebut emulsi O/W (*Oil in Water*), sedangkan surfaktan larut dalam minyak disebut W/O (*Water in Oil*). Lapisan antarmuka sangat berperan dalam stabilitas emulsi, campuran surfaktan yang mempunyai perbedaan sifat kelarutan, akan menghasilkan emulsi dengan stabilitas yang lebih baik. Makin polar fase minyak, maka diperlukan surfaktan yang makin polar, agar memberikan stabilitas dan emulsifikasi optimum.

Hubungan kuantitatif struktur kimia molekul surfaktan dengan efektifitasnya sebagai pengemulsi adalah *Hidrophile-Lipophile Balance* (HLB). Nilai HLB ditentukan secara empiris, skala HLB berkisar pada 0 – 20. Semakin tinggi nilai HLB maka surfaktan semakin hidrofilik,

yang memiliki kelarutan air sangat tinggi, atau disebut emulsi O/W. Sedangkan nilai HLB rendah menunjukkan surfaktan tersebut merupakan emulsi W/O, baik sebagai agen pelarut, deterjen dan stabilisator. Oleh karenanya efektivitas surfaktan dalam menstabilkan emulsi bergantung pada kesetimbangan antara nilai HLB dan oil phase. Nilai HLB digunakan untuk penentuan stabilitas emulsi surfaktan nonionik.. Sementara surfaktan ionik (anionik, kationik) tidak dapat ditentukan dengan nilai HLB, karena sifatnya yang lebih kompleks, membutuhkan muatan listrik untuk mencapai stabilitas. Surfaktan ionik mempunyai struktur hidrofobik lebih besar dan tidak mudah membentuk misel dalam *aqueous solution*. Nilai HLB dan aplikasinya ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Nilai HLB dan Aplikasinya

Skala HLB	Aplikasi umum
2 – 6	Emulsi W/O
7 – 9	Pembasah
8 – 18	Emulsi O/W
3 – 15	Deterjen
15 – 18	Pelarut

Sumber: Myers, 1987

2.3.2 Surfaktan dalam Industri Perminyakan

Hambali dkk (2001) menjelaskan bahwa surfaktan untuk aplikasi EOR dalam industri perminyakan memerlukan karakteristik tertentu. Karakteristik surfaktan yang dibutuhkan diantaranya, tahan pada kondisi air formasi (*brine water*) yang mempunyai tingkat salinitas dan kesadahan yang tinggi, deterjensi baik pada air sadah, tahan pada suhu tinggi (103 – 115 °C), memiliki IFT 10^{-3} - 10^{-6} dyne/cm, adsorpsi < 0,25%. Perlunya surfaktan yang tahan pada salinitas dan kesadahan tinggi mengingat sebagian besar air formasi (air dalam *reservoir*) di sumur minyak Indonesia mempunyai tingkat salinitas (5.000 – 30.000 ppm) dan kesadahan (>500 ppm) yang tinggi. Aplikasi surfaktan petroleum sulfonat pada salinitas air formasi yang tinggi dapat menyebabkan terjadinya penyumbatan pada pori-pori batuan, sehingga sumur minyak tersebut dapat mengalami kerusakan dan diperlukan biaya sangat mahal untuk memperbaikinya.

Umumnya *reservoir* minyak mempunyai kondisi ; suhu tinggi berkisar 70–120 °C, salinitas tinggi, *brine* dengan kandungan *hardness* (kekerasan) dan memiliki TDS (total padatan terlarut) sekitar 20.000 mg/L. Surfaktan yang diinjeksikan kedalam *reservoir*, harus tetap stabil terhadap kondisi tersebut dalam waktu yang lama karena prosesnya memakan waktu hingga bertahun-tahun. Selain itu injeksi surfaktan harus menghindari adanya pengendapan atau pemisahan fasa lain yang tidak diinginkan. Surfaktan juga harus dapat mengembangkan tegangan antar muka (IFT) yang sangat rendah dengan minyak mentah di dalam kondisi *reservoir*, rendah adsorpsi batuan *reservoir*, larut satu fasa dengan air pada saat pencampuran dan suhu injeksi serta harus dapat meningkatkan *wettability* permukaan pori pada *non water-wet formation* (formasi basah-*non water*) (Bill Meyer, 1984).

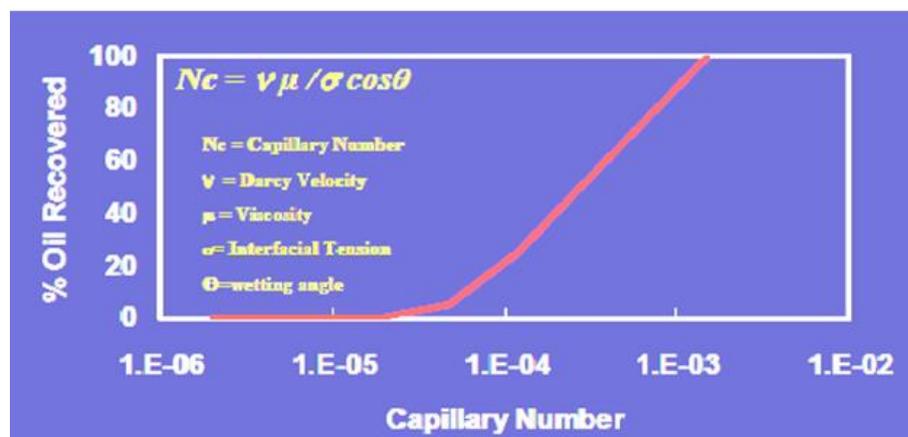
Menurut Myers (1987), terdapat empat mekanisme utama dalam pencapaian *EOR* menggunakan senyawa aditif *surface active*, antara lain;

1. Tegangan antarmuka antara minyak dan larutan kurang dari 10^{-3} mN/m
2. Secara spontan, membentuk emulsifikasi atau mikroemulsi dari minyak yang terjebak dalam pori-pori batuan
3. Kontrol keterbasahan pori-pori batuan, untuk mengoptimalkan pengambilan minyak

Seperti yang telah dijelaskan, bahwa *chemical flooding* merupakan salah satu metode *recovery* tersier dengan cara menginjeksikan zat-zat kimia ke dalam *reservoir*. Penambahan zat-zat kimia ini bertujuan untuk merubah sifat fisik fluida *reservoir*nya dengan sasaran untuk menurunkan tegangan antar muka minyak-air.

Dalam industri perminyakan, penggunaan surfaktan dapat diformulasikan dengan alkali, polimer ataupun alkali-polimer untuk meningkatkan *recovery* minyak. Efektivitas surfaktan dalam menurunkan tegangan antar muka minyak-air dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya jenis surfaktan yang digunakan, konsentrasi surfaktan dan kosurfaktan yang digunakan, karakteristik air formasi (fluida), karakteristik batuan *core*, kadar garam larutan, dan adsorpsi larutan kosurfaktan. Jenis surfaktan yang digunakan harus disesuaikan dengan kondisi *reservoir* terutama terhadap

kadar garam, suhu, dan tekanan karena akan mempengaruhi daya kerja surfaktan untuk menurunkan tegangan antar muka (IFT) minyak-air. Semakin tinggi kesesuaian formula surfaktan yang dihasilkan dengan kondisi *reservoir* (fluida dan batuan *core*), maka perolehan (*recovery*) minyak bumi juga akan makin tinggi (Mucharam dalam Hambali, 2001). Selain itu, surfaktan yang diinjeksikan pada teknologi EOR juga dipengaruhi oleh temperatur dan permeabilitas. Agar surfaktan efektif meningkatkan % *oil recovery*, surfaktan harus mampu menurunkan IFT sampai 10^{-3} Dyne/cm seperti ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Grafik *Capillary Number Vs Oil Recovery*

Sumber: Morrow, 1992

Untuk memaksimalkan jumlah minyak dalam emulsi mikro, penggunaan komponen lain dalam kombinasi dengan alkylarylsulfonate seperti garam anorganik, *co-solvent*, bahan polimer dan *co-surfactant* dapat meningkatkan perilaku fasa. Hal ini disebut dengan formulasi surfaktan (Campbell, 2000).

Kinerja formulasi surfaktan untuk EOR dapat diukur dengan parameter kelarutan minyak, yaitu volume minyak terlarut per satuan volume surfaktan.

$$Nc = \frac{v\mu_w}{4\sigma}$$

Dalam persamaan tersebut, Nc adalah *capillary number*, v laju alir efektif, *viscosity of displacing fluid*, σ tegangan antar muka (IFT).

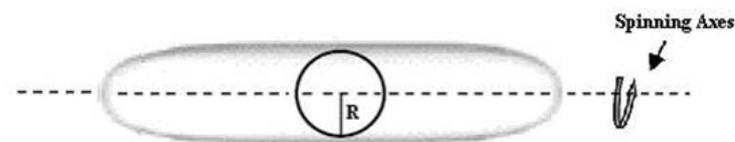
Menurut Delsha, bahwa *capillary number* (Nc) harus berada pada 10^{-3} , dalam rangka mengurangi kejenuhan minyak sisa hingga mendekati nol (Dwi Supriningsih, 2010). Hal ini yang sama pentingnya adalah bahwa nilai Nc yang

tinggi dibutuhkan untuk menggerakkan minyak dalam campuran *wet rocks* (batuan basah) daripada *water wet rocks*. Namun, bentuk khas surfaktan sulfonat membentuk mikroemulsi dengan minyak sehingga mengubah keterbasahan batu ke *water wet*.

Huh dalam Levitt menurunkan hubungan antara rasio kelarutan dan IFT. Bentuk sederhananya adalah nilai IFT (γ) berbanding terbalik dengan kuadrat rasio kelarutan (σ^2). Dimana C adalah 0,3 dyne/cm, dan rasio kelarutan didefinisikan sebagai volume minyak atau air terlarut dibagi dengan volume surfaktan pada 100% basis aktif (Kurniati, 2017).

$$Y = \frac{C}{\sigma^2}$$

Perhitungan IFT menggunakan Persamaan Vonnegut dengan mengacu pada lebar drop minyak pada pengukuran IFT seperti ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Lebar drop minyak pada pengukuran IFT

Sumber: J. Drelic, 2002

$$Y = \frac{r^3}{4} \Delta\rho \omega^2$$

Keterangan :

γ = nilai tegangan antar muka (IFT)

$\Delta\rho$ = perbedaan densitas fluida

ω = kecepatan putaran

r = radius

Sumber: J. Drelic, 2002

2.4 Metil Ester Sulfonat (MES)

MES merupakan surfaktan anionik yang dibuat melalui proses sulfonasi dari Fatty Acid Metil Ester (FAME) yang menggunakan pereaksi kimia yang mengandung gugus sulfat atau sulfit (Watkins, 2015). MES dapat digunakan untuk bahan pembersih dan banyak diaplikasikan pada industri deterjen karena memiliki sifat aktif permukaan dan tahan terhadap air sadah (Salmiah dkk., 1998; Martinez dkk., 2010).

Kelebihan surfaktan MES dari metil ester minyak sawit adalah tidak menggumpal pada air formasi (air dalam reservoir) dengan tingkat salinitas yang tinggi, dapat mempertahankan deterjensinya pada air formasi dengan tingkat kesadahan yang tinggi dan tahan terhadap ion Ca^{2+} . Selain itu biaya produksi surfaktan MES dari minyak nabati (kedelai dan biji bunga matahari) lebih murah dibandingkan dengan proses produksi petroleum sulfonat (untuk petroleum sulfonat sebesar US\$ 928/ton dan untuk MES sebesar US\$ 525/ton) (Watkins, 2001).

Metil Ester Sulfonat (MES) merupakan salah satu surfaktan anionik yang dapat dibuat dengan menggunakan bahan baku metil ester dari minyak inti sawit dan metil ester dari CPO. MES dibuat melalui proses sulfonasi dengan menggunakan pereaksi kimia yang mengandung gugus sulfat atau sulfit (Bernardini, 1983; Watkins, 2001, MacArthur dkk., 1998). 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, namun kelemahan proses ini harus bersifat kontinyu dan berskala besar, membutuhkan peralatan yang mahal dengan tingkat ketepatan yang tinggi, dan mensyaratkan personel pengoperasian yang memiliki keahlian tinggi (*highly trained*). Selain itu, gas SO_3 memiliki sifat yang sangat reaktif sehingga diperlukan kontrol yang sangat ketat agar tidak terbentuk produk intermediat dan warna yang dihasilkan berwarna hitam sehingga memerlukan proses pemucatan.

Beberapa alternatif untuk mengurangi laju reaksi dari gas SO_3 yang sangat cepat dan reaktif adalah dengan mendilusikan gas SO_3 atau membentuk kompleks molekul SO_3 seperti asam sulfamat, asam klorosulfat, oleum dan Na-bisulfit. Na-

bisulfit (NaHSO_3) memiliki keunggulan, yaitu produk yang dihasilkan berwarna lebih cerah, mudah diaplikasikan pada skala produk kecil dan dapat digunakan dalam proses curah. Pore (1993) melakukan reaksi sulfonasi alkil α -sulfopalmitat dengan menggunakan natrium bisulfit (NaHSO_3) pada suhu antara 60- 100°C dengan waktu reaksi tiga sampai enam jam tanpa pemurnian menghasilkan tegangan permukaan 40,2 mN/m dan tegangan antarmuka 9,7 mN/m.

Foster (1996) menyatakan hal yang harus dipertimbangkan untuk menghasilkan kualitas MES terbaik adalah rasio mol, suhu reaksi, lama reaksi, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan, bahan untuk sulfonasi (NaHSO_3 , H_2SO_4), waktu netralisasi, pH dan suhu netralisasi. Proses produksi MES yang dilakukan oleh Mahardika (2003) dan Hapsari (2003) menunjukkan bahwa perlakuan suhu sulfonasi 100°C dengan kecepatan pengadukan 500 rpm tanpa pemurnian mampu menurunkan tegangan permukaan air dari 68,46 mN/m menjadi 34,9 mN/m, menurunkan tegangan antarmuka dari 35,45 mN/m menjadi 1,05 mN/m, menstabilkan busa 14,3 jam dan menstabilkan emulsi selama 9 menit. Sedangkan untuk perlakuan terhadap lama reaksi dan rasio mol reaktan tanpa pemurnian, hasil terbaik diperoleh pada perlakuan lama reaksi 4,5 jam dengan rasio mol 1:1,5. MES yang dihasilkan memiliki kinerja mampu menurunkan tegangan permukaan dari 68,46 mN/m menjadi 35,61 mN/m dan tegangan antar muka dari 34,45 mN/m menjadi 1,0 mN/m. Nilai kecerahan (L) yang dihasilkan berkisar 57,72 (Suryani dkk., 2005).

Menurut Hidayati (2009), dalam proses sulfoansi menggunakan bahan CPO pada rasio mol 1:1,5 dan lama reaksi di atas 5 jam dapat meningkatkan nilai tegangan muka. Hidayati (2009) juga menjelaskan bahwa menurut Sheats dan Arthur (2002), rasio mol reaktan yang digunakan untuk sulfonasi menggunakan gas SO_3 pada kisaran 1:1,2–1:1,3. Rasio mol berlebihan akan menghasilkan produk samping berupa olefin, asam sulfat dan hidrolisis ester yang menghasilkan di-salt. Berdasarkan hasil penelitian lainnya, berdasarkan optimasi proses pembuatan MES dari bahan baku metil ester minyak Jarak Pagar menunjukkan bahwa kondisi kombinasi perlakuan optimum terjadi pada suhu sulfonasi 102°C, lama sulfonasi 3,9 jam.

Untuk menghasilkan MES yang memiliki daya kinerja yang lebih baik perlu dilakukan proses pemurnian. Proses pemurnian dilakukan dengan menggunakan metanol. Metanol berfungsi untuk mengurangi pembentukan disalt (hasil reaksi berupa garam yang akan mengurangi kelarutan MES dalam air), mengurangi viskositas, dan mampu meningkatkan transfer panas dalam proses pemutihan. Menurut Sherry dkk., (1995), proses pemurnian dilakukan dengan mencampurkan ester sulfonat dengan 10 - 15% metanol di dalam digester dengan suhu 54°C. Sheats dkk (2002) menggunakan metanol 31 sampai 40% dan hidrogen peroksida 1-4% dengan suhu 95 sampai 100°C selama 1 sampai 1,5 jam pada proses pembuatan MES dengan menggunakan reaktan gas SO₃. Proses sulfonasi menggunakan Na- bisulfit disertai proses pemurnian diharapkan mampu menghasilkan MES yang memiliki sifat karakteristik yang lebih baik terhadap penurunan tegangan permukaan dan tegangan antarmuka (IFT). Untuk itu perlu dilakukan penelitian yang lebih mendalam untuk optimasi proses sulfonasi dan pemurnian, sehingga menghasilkan MES yang memenuhi persyaratan sebagai surfaktan dalam proses *flooding* pada proses pendesakan minyak bumi (EOR).

Berdasarkan hal tersebut, maka perlu dilakukan penelitian untuk menentukan kondisi yang optimum dari rasio mol untuk memproduksi MES secara maksimal dengan menggunakan bahan baku asam laurat dengan agen pensulfonasi NaHSO₃.

2.5 Bahan Kimia Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES)

Dalam pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES) diperlakukan beberapa bahan baku, yakni bahan baku utama dan bahan baku tambahan. Bahan baku utama terdiri dari metil ester dan NaHSO₃ sebagai agen sulfonasi. Adapun yang menjadi bahan baku tambahan adalah CaO, metanol, H₂O₂, NaOH, dan KOH. Bahan-bahan tersebut memiliki karakteristik fisik dan kimia yang dijelaskan pada tabel 2.4.

Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia Bahan Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES)

Bahan Kimia	Fungsi	Sifat Fisik dan Kimia				
		Bentuk	Berat Molekul (g/mol)	Titik didih (°C)	Titik Leleh (°C)	Specific Gravity (g/cm ³)
NaHSO ₃	Agen pensulfonasi pada proses sulfonasi	Padatan berwarna putih	104,06	150	315	1,48
CaO	katalis pada proses sulfonasi	Bubuk berwarna abu-abu	56,08	2850	2570	3,32
Metanol	Agen Pemurnian MES	Cairan tanpa warna	32,04	64,7	-97,8	0,792
H ₂ O ₂	Agen pemurnian MES	Cairan tanpa warna	34,01	151,4	-0,89	1,438
NaOH	Penetral MES	Padatan berwarna putih	40	1390	318,4	2,130
KOH	Titran pada analisa bilangan asam	Padatan berwarna putih	56,11	1320	380	2,044

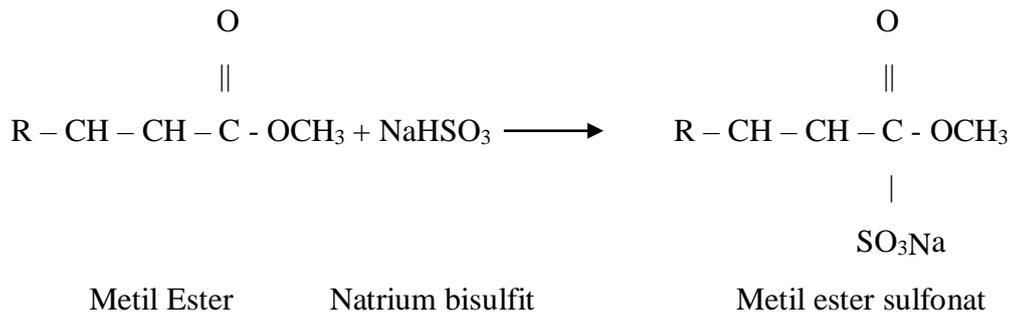
Sumber : Perry's chemical engineering handbook 8th edition

2.6 Konversi Metil Ester Menjadi Metil Ester Sulfonat (MES)

2.6.1 Sulfonasi

Sulfonasi merupakan suatu reaksi substitusi elektrofilik dengan menggunakan agen pensulfonasi yang bertujuan untuk mensubstitusi atom H dengan gugus – SO₃H pada molekul organik melalui ikatan kimia pada atom karbonnya (Clayden dkk., 2001)

Menurut Bernardini (1983) reaktan atau agen pesulfonasi yang dapat dipakai pada proses sulfonasi antara lain asam sulfat (H₂SO₄), oleum (larutan SO₃ di dalam H₂SO₄), sulfur trioksida (SO₃), NH₂SO₃H, dan ClSO₃H. Hidayati (2008) melakukan reaksi sulfonasi metil ester tidak jenuh dengan NaHSO₃ sebagai agen pensulfonasi. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.6. (Alamanda, 2007)

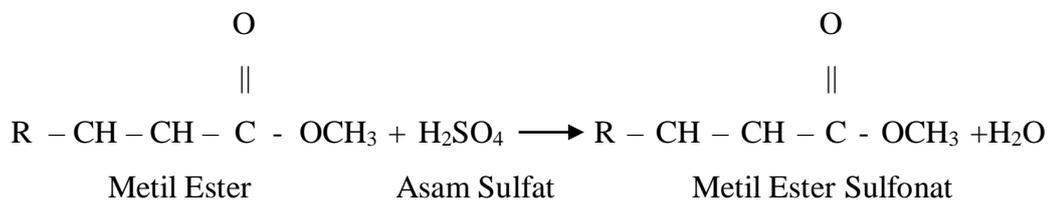


Gambar 2.6 Reaksi sulfonasi Menggunakan NaHSO₃

Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

Hovda, (1996) melakukan reaksi pembuatan MES dengan gas SO₃ sebagai agen pensulfonasi terhadap metil ester RCH₂COOCH₃. Hovda, (1996) juga menyatakan, bahwa keberadaan air pasti ada selama proses pembuatan MES dapat menghidrolisis metil ester sulfonat menghasilkan asam karboksilat sulfonat.

Selain itu MES juga dapat disintesa dengan mereaksikan asam sulfat dengan metil ester hasil transesterifikasi dengan produk samping berupa H₂O atau air (Gambar 2.7).



Gambar 2.7 Reaksi Sulfonasi Metil Ester dengan Agen Pensulfonasi H₂SO₄

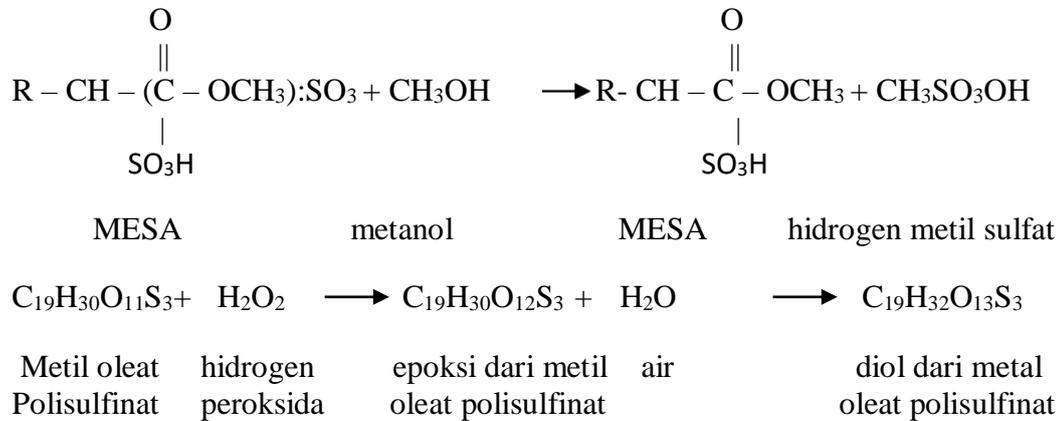
Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

Pemilihan proses sulfonasi tergantung pada banyak faktor yaitu karakteristik dan kualitas produk akhir yang diinginkan, kapasitas produksi yang disyaratkan, biaya bahan kimia, biaya peralatan proses, sistem pengamanan yang diperlukan, dan biaya pembuangan limbah hasil proses.

2.6.2 Pengelentangan (*Bleaching*)

Setelah proses sulfonasi, metanol (30% berat basis MESA) dan hidrogen peroksida (3% berat basis MESA) ditambahkan ke produk hasil sulfonasi yang diatur pada 75°C. (Sheats dan Foster, 1997). Penambahan metanol pada tahap ini dapat meningkatkan perolehan MES dari umpan ME sebesar 15-20% (Hovda,

1997). Terdapat banyak reaksi yang terlibat dalam proses ini (Gambar 2.8). Pengelantangan asam ini membutuhkan waktu sekitar 1,3 jam (78 menit) dengan proses yang diatur secara independen pada tekanan minimal 100 kPa.



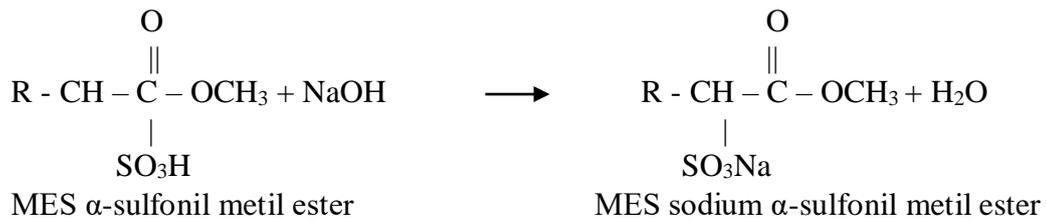
Gambar 2.8 Reaksi-reaksi yang terlibat pada tahap pengelantangan

Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

Pemurnian untuk mengurangi terbentuknya garam dilakukan dengan cara menambahkan metanol (CH_3OH). Metanol memiliki sifat yang reaktif dan dapat mengurangi terjadinya substitusi gugus metil pada struktur MES. Menurut Hovda (2002) dalam Purwanto (2006), selain mengurangi terbentuknya garam, alkohol akan mengikat air yang terdapat pada MES. Penambahan alkohol juga memberikan pengaruh besar pada viskositas larutan sehingga menjadi lebih encer. Karena reaksi sulfonasi merupakan reaksi eksoterm, maka penambahan metanol memberikan keuntungan lain yaitu mampu meningkatkan pindah panas selama reaksi berlangsung. Setelah tahap pemurnian selesai, alkohol diuapkan. Tahap ini disebut tahap penguapan metanol. Karena MES yang dihasilkan masih bersifat asam dengan pH berkisar 4,5-5,5 maka diperlukan tahap penetralan.

2.6.3 Penetralan

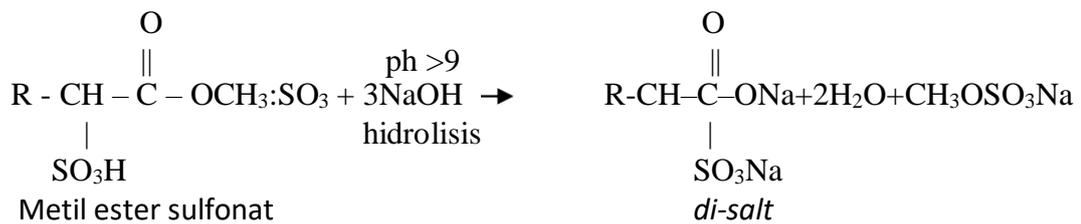
MES hasil proses sulfonasi dan pengelantangan masih bersifat asam. Untuk itu diperlukan proses penetralan. Proses penetralan dilakukan dengan menggunakan NaOH (Gambar 2.9) Pada proses netralisasi tersebut dapat diperoleh produk sodium α -sulfonilmetil ester, MES yang mengandung Na^+ yang terikat pada grup sulfonat.



Gambar 2.9 Reaksi Penetralan MES dengan menggunakan NaOH

Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

Proses ini dilakukan pada kisaran pH 4-9 (lebih utama pH 5,5). pH proses penetralan tidak boleh > pH 9, hal ini dapat menyebabkan proses terbentuknya *di-salt*, merupakan produk yang tidak diharapkan (Gambar 2.10)



Gambar 2.10 Reaksi terbentuknya *di-salt*

Sumber : Dwi supriningsih UI, 2010

2.6.4 Pengeringan

Pasta MES hasil netralisasi diproses pada sistem pemekat dan/atau penghilangan metanol seperti stripper atau pengering, di mana air dan metanol berlebih dibuang. Sedangkan untuk berat molekul yang lebih tinggi seperti metil ester *palm stearin*, dilakukan pengeringan yang dapat menghilangkan air dan metanol, menghasilkan produk berupa padatan ultra pekat.