

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Minyak Inti Sawit (PKO)

Kelapa sawit (*Elaeis Guineensis Jacq*) merupakan salah satu tanaman perkebunan Indonesia yang memiliki masa depan cukup cerah. Perkebunan kelapa sawit semula berkembang di daerah Sumatera Utara dan Nanggroe Aceh Darussalam. Namun, sekarang telah berkembang ke berbagai daerah, seperti Riau, Jambi, Sumatera Barat, Sumatera Selatan, Bengkulu, Lampung, Jawa Barat, Kalimantan Barat, Kalimantan Timur, Kalimantan Tengah, Sulawesi, Maluku, dan Papua. Bagian Kelapa sawit yang bernilai ekonomi tinggi adalah buah yang tersusun dalam sebuah tandan, biasa disebut dengan TBS (tandan buah segar). Buah sawit di bagian sabut (daging buah atau *mesocarp*) menghasilkan minyak sawit kasar (crude palm oil atau CPO) sebanyak 20 –24 %. Sementara itu, bagian inti sawit menghasilkan minyak inti sawit (palm kernel oil atau PKO) 3 –4 % (Sunarko, 2006). Menurut Bernardini (1983) minyak inti sawit dominan mengandung asam laurat (44-52 %) dan asam miristat (12-17%), sedangkan kandungan asam palmitat dan asam stearat masing-masing hanya sekitar 6,5 –9% dan 1-2,5%.

Minyak inti sawit merupakan hasil pengolahan biji inti sawit dengan cara ekstraksi terutama secara mekanis (*mechanical extraction*). Metode ekstraksi dilakukan dengan menggunakan mesin *screw press* (press ulir), hasil dari

ekstraksi ini kemudian ditampung dalam bak penampungan yang kemudian dilanjutkan dengan proses penyaringan menggunakan *oil filter*. Setelah diperoleh minyak inti sawit kemudian dilakukan analisis mutu produk, hal ini bertujuan agar produk yang dihasilkan sesuai dengan standar yang ditentukan analisis mutu minyak inti sawit meliputi analisis kadar air (maks 0,5%), kadar kotoran (maks 0,05%), kadar FFA (maks 5,00%) dan bilangan peroksida (maks 2,2 meq) (Herlinda, 2003). PKO terdiri dari asam lemak, esterifikasi dengan gliserol sama seperti minyak biasa. PKO merupakan minyak inti buah tanaman kelapa sawit yang telah dipisahkan dari daging buah dan tempurungnya. PKO bersifat semi padat pada suhu ruang, lebih jenuh dari pada minyak kelapa sawit namun setara dengan minyak kelapa. Kandungan asam lemak dalam PKO dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan asam lemak dalam PKO

Jenis Asam Lemak	Persen
A. Asam lemak Jenuh	
1. Kaprilat (C8:0)	3,87
2. Kaprat (C10:0)	3,50
3. Laurat (C12:0)	49,39
4. Miristat (C14:0)	15,35
5. Palmitat (C16:0)	8,16
6. Stearat (C18:0)	0,55
7. Arasidat (C20:0)	0,08
8. Dodekanoat(C22:0)	0,00
B. Asam Lemak Tidak Jenuh	
1. Miristoleat (C14:1)	0,00
2. Palmitoleat (C16:1,n-7)	0,00
3. Oleat (C18:1,n-9)	15,35
4. Linoleat(C18:2,n-6)	3,10
5. A-Linoleat(C18:3),n-3)	0,00
6. 11- Eikosanoat(C20:1,n-9)	0,00
7. Arasidonoat(C20:4,n-6)	0,00
8. EPA(C20:5,n-3)	0,00
9. DHA(C22:6,n-3)	0,00

Sumber: Murhadi (2010)

2.2. Surfaktan

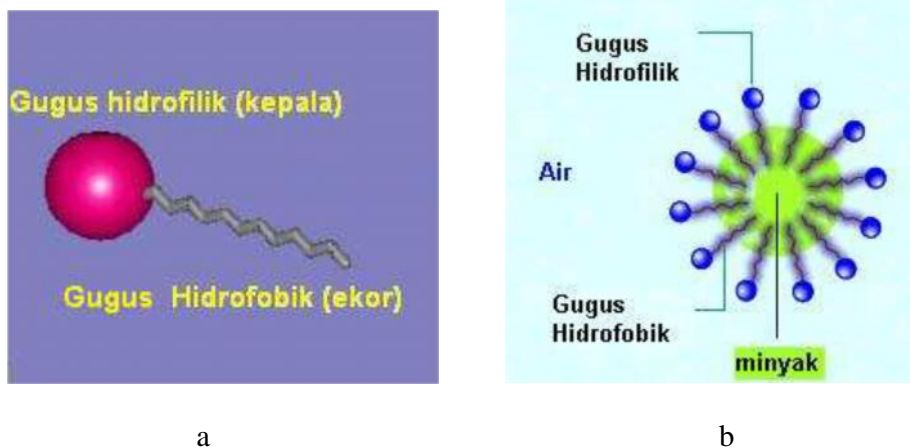
Surfaktan adalah molekul kimiawi yang memiliki dua bagian, yaitu satu bagian yang larut dalam minyak dan satu bagian yang lain larut dalam air (Mulyadi, 2000). Surfaktan (*surface active agent*) merupakan zat aktif penurun tegangan permukaan yang dapat diproduksi secara sintesis kimiawi dan biokimiawi.

Surfaktan memiliki gugus hidrofilik dan hidrofobik dalam satu molekul.

Pembentukan film pada antarmuka fasa menurunkan energi antarmuka. Surfaktan dimanfaatkan sebagai bahan penggumpal, pembasah, pembusaan, *emulsifier* oleh industri farmasi, industri kosmetika, industri kimia, industri pertanian, dan industri pangan (Suryani *et al.*, 2002).

Surfaktan merupakan molekul amphifilik yang memiliki dua gugus yaitu polar dan nonpolar. Gugus nonpolar bersifat hidrophobik (tidak suka air) dan mengandung rantai hidrokarbon dengan gugus alkil atau alkil benzena. Gugus polar bersifat hidrofilik (suka air) dan mengandung hetero atom seperti O, S, P atau N yang terikat dalam gugus fungsional seperti alkohol, tiol, eter, ester, asam, sulfat, sulfonat, fosfat, amina, amida, dan lain sebagainya (Salager, 2002). Ada empat macam jenis surfaktan yang telah dikenal berdasarkan muatan pada gugus polarnya yaitu surfaktan anionik, nonionik, zwitterionik, dan kationik.

Berdasarkan jumlah konsumsi surfaktan dunia, surfaktan anionik merupakan surfaktan yang paling banyak digunakan (50 persen), kemudian disusul nonionic (45 persen), kationik (4 persen), dan yang paling sedikit penggunaannya adalah surfaktan dari jenis amfoterik (1persen) (Salager, 2002). Struktur surfaktan secara umum pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur surfaktan (a. Unimer surfaktan b. Agregat Surfaktan)
 Sumber: Salager (2002)

Menurut IUPAC (1997) Surfaktan adalah suatu zat yang mempunyai kemampuan untuk menurunkan tegangan permukaan (*surface tension*) suatu medium dan menurunkan tegangan antarmuka (*interfacial tension*) antar dua fasa yang sama tetapi berbeda derajat polaritasnya dalam suatu medium yaitu dengan cara melarutkan surfaktan ke dalam medium tersebut. Surfaktan banyak dimanfaatkan dan digunakan secara luas dalam berbagai produk yang diaplikasikan pada berbagai industri dan rumah tangga karena kemampuannya dalam mempengaruhi tegangan permukaan dan tegangan antarmuka suatu medium. Menurut Perkins (1998), 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.

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

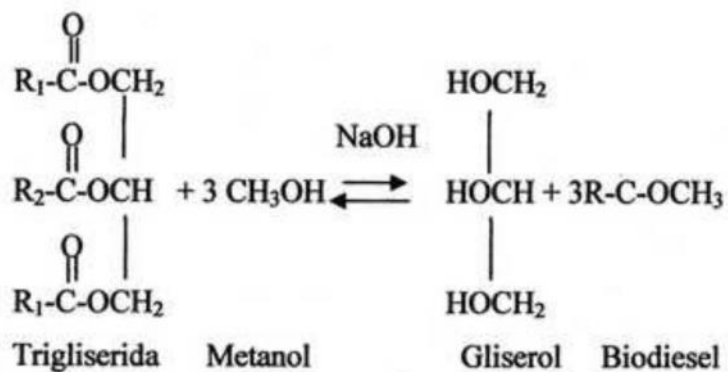
Menurut Matheson (1996), MES yang termasuk dalam kelompok surfaktan anionik telah mulai dimanfaatkan sebagai bahan aktif pada produk-produk pembersih (*washing and cleaning products*). Pemanfaatan surfaktan jenis ini pada beberapa produk karena MES memperlihatkan karakteristik dispersi yang baik, sifat detergensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*). Surfaktan pada umumnya dapat disintesis dari minyak nabati melalui senyawa antara metil ester dan fatty alkohol. Proses-proses yang dapat diterapkan untuk menghasilkan surfaktan diantaranya yaitu asetilasi, etoksilasi, esterifikasi, sulfonasi, amidasi, sukrolisis, dan saponifikasi (Sadi, 1994).

2.3. Metil Ester

Metil ester merupakan ester asam lemak yang dibuat melalui proses esterifikasi dari asam lemak dan metanol. Proses pembuatan metil ester yang sering digunakan yaitu proses transesterifikasi yang merupakan reaksi antara trigliserida (lemak atau minyak) dengan metanol untuk menghasilkan metil ester dan gliserol (Wijayanti, 2008). Metil ester merupakan produk antara yang dapat digunakan sebagai bahan baku surfaktan yang berasal dari minyak dan lemak (*fatty acid*) dan alkohol lemak (*fatty alcohol*). Metil ester dapat dihasilkan dengan dua cara yaitu : (1) esterifikasi asam lemak dan (2) transesterifikasi trigliserida. Menurut

Hui (1996), esterifikasi adalah reaksi antara asam lemak dengan alkohol dengan bantuan katalis untuk membentuk ester.

Transesterifikasi adalah penggantian gugus alkohol dari ester dengan alkohol lain dalam suatu proses yang menyerupai hidrolisis. Namun berbeda dengan hidrolisis, pada proses transesterifikasi bahan yang digunakan bukan air melainkan alkohol. Umumnya katalis yang digunakan adalah NaOH atau KOH (Hambali *et al.*, 2006). Bahan baku yang mengandung kadar asam lemak bebas lebih dari 2%, perlu dilakukan proses praesterifikasi untuk menurunkan kadar asam lemak bebas hingga sekitar 2% sebagai proses pendahuluan. Selanjutnya dilakukan proses transesterifikasi menggunakan katalis alkali pada temperatur 40-50oC (Ramadhas *et al.*, 2005). Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester (biodiesel) pada Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan metanol

Sumber: Hart (1990)

Faktor utama yang mempengaruhi rendemen ester yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi adalah rasio molar antara trigliserida dan alkohol, jenis katalis

yang digunakan, suhu reaksi, waktu reaksi, kandungan air, dan kandungan asam lemak bebas pada bahan baku yang dapat menghambat reaksi. Faktor lain yang mempengaruhi kandungan ester pada biodiesel, diantaranya kandungan gliserol, jenis alkohol yang digunakan pada reaksi transesterifikasi, dan jumlah katalis.

Pada proses transesterifikasi, selain menghasilkan metil ester hasil sampingannya adalah gliserol. Penetapan standar metil ester antara satu negara dengan negara lainnya berbeda-beda. Standar ini disesuaikan dengan iklim dan kondisi masing-masing negara (Hambali *et al.*, 2006). Standar mutu metil ester Indonesia pada

Tabel 2.

Tabel 2. Standar mutu metil ester Indonesia (RSNI EB 020551)

No	Parameter dan satuan	Batas nilai	Metode uji	Metode setara
1	Massa jenis pada 40°C, Kg/m ³	850-890	ASTM D 1298	ISO 3675
2	Viskositas kinematik pada 40°C, mm ² /s (cSt)	2,3-6,0	ASTM D 445	ISO 3104
3	Angka setana	Min. 51	ASTM D 613	ISO 5165
4	Titik nyala (mangkok tertutup), °C	Min. 100	ASTM D 93	ISO 2710
5	Titik kabut °C	Maks. 18	ASTM D 2500	-
6	Korosi bilah tembaga (3 jam, 50°C)	Maks. No. 3	ASTM D 130	ISO 2160
7	Residu karbon (%-b)	Maks. 0,05 (maks. 0,3)	ASTM D 4530	
	- dalam contoh asli	Maks. 0,05 (maks. 0,3)		
	- dalam 10% ampas distilasi	Maks. 0,05 (maks. 0,3)		
8	Air dan sedimen, %-vol	Maks. 0,05	ASTM D 2709	
9	Temperatur distilasi 90%, °C	Maks. 360	ASTM D 1160	
10	Abu tersulfatkan, %-b	Maks. 0,02	ASTM D 874	
11	Belerang, ppm-b (mg/kg)	Maks. 100	ASTM D 5453	
12	Fosfor, ppm-b (mg/kg)	Maks. 10	AOCS Ca 12-55	
13	Angka asam, mg-KOH/g	Maks. 0,8	AOCS Cd 3-63	
14	Gliserol bebas, %-b	Maks. 0,02	AOCS Ca 14-56	
15	Gliserol total, %-b	Maks. 0,24	AOCS Ca 14-56	
17	Angka iodium, %-b (g-12/100g)	Maks. 115	AOCS Cd 1-25	
18	Uji Halphen	negatif	AOCS Cb 1-25	

Sumber : Forum Biodiesel Indonesia (2006) dalam (Hambali *et al.*, 2006)

2.4. Metil Ester Sulfonat

Metil ester sulfonat (MES) merupakan salah satu surfaktan anionik yang berfungsi sebagai bahan aktif penurun tegangan permukaan suatu larutan. Surfaktan banyak dimanfaatkan dalam berbagai macam industri seperti industri makanan, minuman, detergen, kosmetika, konstruksi, tekstil dan kulit, industri cat dan emulsi, dan industri perminyakan. 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 (CPO), minyak inti sawit (PKO), stearin sawit, minyak kedelai (tallow). Metil Ester Sulfonat (MES) merupakan surfaktan anionik berbasis minyak nabati yang mengandung asam lemak rantai C16-C18 yang ramah lingkungan dan bersifat *biodegradable*. Biaya produksinya juga relatif lebih murah dibandingkan dengan biaya produksi surfaktan berbasis petrokimia. Biaya untuk proses produksi surfaktan berbasis petrokimia sebesar 928 dollar/ ton sedangkan MES sebesar 525 dollar/ton.

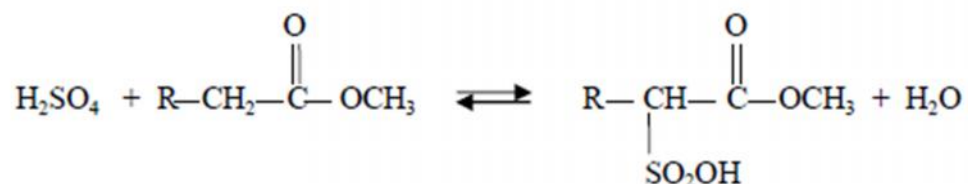
Matheson (1996), MES berbahan minyak nabati memiliki kinerja yang sangat menarik, diantaranya adalah karakteristik dispersi dan sifat detergensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*), tidak mengandung ion fosfat, ester asam lemak C14, C16 dan C18 memberikan tingkat detergensi terbaik, serta bersifat mudah didegradasi. Menurut Sadi (1994) menyatakan bahwa pada umumnya surfaktan dapat disintesis dari minyak nabati melalui senyawa antara metil ester asam lemak (*fatty acid*) dan alkohol lemak (*fatty alcohol*). Salah satu proses untuk menghasilkan surfaktan adalah proses sulfonasi untuk menghasilkan MES. 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).

Proses sulfonasi dapat dilakukan dengan mereaksikan agen sulfonasi dengan minyak, asam lemak, ataupun ester asam lemak. Untuk sintesis MES agen sulfonasi direaksikan dengan suatu metil ester asam lemak. Menurut Bernardini (1983) dan Pore (1993) agen sulfonasi yang dapat digunakan untuk membuat surfaktan adalah gas sulfur trioksida (SO_3), H_2SO_4 pekat, oleum, NaHSO_3 , $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, dan ClSO_3H . Untuk menghasilkan kualitas produk terbaik, beberapa variabel yang harus diperhatikan adalah rasio mol, temperatur reaksi, konsentrasi sulfat yang ditambahkan, waktu netralisasi, jenis dan konsentrasi katalis, pH, dan temperatur netralisasi (Foster, 1996).

Hasil penelitian Hidayati (2009) telah melakukan sintesis metil ester sulfonat dari minyak nabati berbasis CPO dengan melakukan optimasi pada rasio mol, temperatur, dan lama reaksi menggunakan agen pensulfonasi NaHSO_3 . Hasil optimum didapatkan pada rasio mol reaktan 1:1,5 pada temperatur 106°C dan lama reaksi 4,5 jam. 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). 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 (*highly trained*), 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. Reaksi sulfonasi menggunakan H_2SO_4 pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi pembentukan metil ester sulfonat (MES)

Sumber: Hart (1990)

Foster (1996) berpendapat bahwa untuk mendapatkan produk yang unggul dari reaksi sulfonasi, rasio mol reaktan merupakan faktor utama yang harus dikendalikan. Faktor lainnya adalah suhu reaksi, konsentrasi reaktan (gas SO_3), pH netralisasi, lama penetralan, dan suhu selama penetralan. Untuk menghasilkan MES yang memiliki daya kinerja yang lebih baik perlu dilakukan proses netralisasi. Sherry *et al.* (1995) melakukan proses netralisasi pada MES dari kelapa sawit dengan penambahan 50% KOH. 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.