

SINTESIS SURFAKTAN METIL ESTER SULFONAT DARI METIL ESTER MINYAK BIJI KARET (*Havea Brasiliensis*) MELALUI REAKSI SULFONASI DENGAN PENGARUH VARIASI KATALIS

May Budiono*, Aman S. Panggabean

Program Studi Kimia FMIPA Universitas Mulawarman

Jl. Barong Tongkok No. 4 Gn. Kelua Samarinda. Telp. 0541-749152

Email : maybudiono794@gmail.com

ABSTRACT

Synthesis Methyl Ester Sulfonate (MES) from Karet seed oil methyl ester (*Havea Brasiliensis*.) through sulfonation reaction have been carried out. The results showed Karet seed oil content 46,45%, acid value 9,79623 mg KOH/ g oil and ALB levels of 4,92343%. First Bintaro seed oil is converted into methyl esters through an esterification process with variation of oil and methanol ratio at 1 : 6 using 4 % H₂SO₄ catalyst, in order to obtain a decrease in acid number of 3,60333 %. The results of GC-MS analysis showed the composition of the most dominant methyl ester is methyl linoleate by 34,19%. Synthesis sulfonation performed by reacting of methyl ester with variants 40%, 60%, and 80 % H₂SO₄ at a mole fraction ratio of 1 : 1.4 by varying the length of sulfonation time of 90 minutes, purification was performed using methanol 60 % v/v and H₂O₂ 3 % v/v, with neutralization using 20 % NaOH. Sulfonation process is done using methods reflux. The optimum condition of synthesis of MES is sulfonation time reaction at 90 minutes, with the acquisition value of the voltage drop in the water level of 46,7728%. FT-IR spectra provide specific absorption peak for the group -C - O of an ester which characterize the existence of the MES as an ester compound at wave number 1168 cm⁻¹. It can be concluded that the compound is methyl ester sulfonate .

Keywords : Karet Seed Oil , Esterification , Sulfonation , Methyl Ester Sulfonate

PENDAHULUAN

Surfaktan merupakan senyawa aktif penurun tegangan permukaan (*surface active agent*) yang dapat diproduksi secara kimiawi atau biokimia. Surfaktan mempunyai kemampuan untuk menggabungkan bagian antar fase yang berbeda seperti udara – air, atau fase yang memiliki derajat polaritas yang berbeda seperti minyak - air. Sifat khas surfaktan ini disebabkan oleh struktur ampifilik yang dimilikinya, yang berarti dalam satu molekul surfaktan mengandung gugus hidrofilik yang bersifat polar dan gugus hidrofobik yang bersifat nonpolar.

Kelompok surfaktan yang saat ini paling banyak diproduksi dan diaplikasikan secara luas pada berbagai industri adalah surfaktan anionik. Salah satu jenis surfaktan anionik yang mempunyai potensi besar untuk dikembangkan di Indonesia adalah surfaktan metil ester sulfonat (MES). Surfaktan jenis ini dapat diproduksi dengan menggunakan bahan baku minyak sawit. Menurut Matheson (1996a), metil ester sulfonat 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 yang baik (Ari 2007).

Indonesia merupakan Negara dengan luas lahan karet terbesar di dunia, dengan luas areal mencapai 3,4 juta hektare (2009). Indonesia mengungguli areal karet Thailand (2,67 juta hektar) dan Malaysia (1,02 juta hektar). Pada tahun 2009 produksi karet Indonesia mencapai 2,4 juta ton. Pada industri karet, bahan yang paling banyak dipakai adalah getahnya, sedangkan buah atau bijinya merupakan produk samping yang belum dimanfaatkan secara maksimal atau terbuang percuma. Berdasarkan data dan beberapa alasan di atas, minyak biji karet sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku biodiesel dan selain itu untuk memanfaatkan secara maksimal hasil dari perkebunan karet tersebut dan menambah nilai ekonomis dari biji karet tersebut (Bagus 2013).

Minyak biji karet merupakan minyak nabati yang berdasarkan sifat mengeringnya termasuk jenis minyak mengering, yaitu minyak yang mempunyai sifat dapat mengering jika kena oksidasi dan membentuk sejenis selaput jika dibiarkan di udara terbuka. Minyak nabati adalah minyak yang bersumber dari tanaman, baik dari biji-bijian palawija (seperti: jagung, biji kapas,

wijen, kedele, dan bunga matahari), kulit buah tanaman tahunan (seperti : zaitun dan kelapa sawit), maupun biji-bijian dari tanaman tahunan (seperti : kelapa, coklat, inti sawit, dan karet). Di Indonesia sendiri sumber minyak nabati yang dapat dimanfaatkan sangat berlimpah, dimulai dari kelapa sawit, kelapa, jarak pagar, biji kapok, kacang tanah, kemiri, kelor, nyamplung, jagung, labu merah, papaya, sirsak, srikaya, karet dan lain-lain. Adapun perbedaan umum antara lemak nabati dan hewani adalah dimana pada Lemak hewani mengandung kolesterol sedangkan lemak nabati mengandung fitosterol. Kadar asam lemak tidak jenuh dalam lemak hewani lebih kecil dari lemak nabati.

Tipe dan persentase asam lemak tergantung jenis tanaman dan kondisi pertumbuhan tanaman. Kandungan asam lemak bebas (FFA) pada minyak mentah biji karet sekitar 17% dan bilangan asam sekitar 34.

Surfaktan MES (*methyl ester sulfonates*) merupakan surfaktan anionik, yang dapat dibuat dengan menggunakan metil ester dari minyak karet. Sejak tahun 1990an, MES mulai digunakan sebagai bahan baku dalam industri deterjen bubuk (Mazzanti 2008).

Selama ini produk Surfaktan *methyl ester sulfonates* (MES), masih dibuat menggunakan metil ester dari minyak kelapa (*coconut oil*) dan minyak inti sawit (PKO) yang merupakan produk pangan. Sedangkan untuk minyak nabati non-pangan belum banyak digunakan untuk produk Surfaktan *methyl ester sulfonates* (MES) Oleh karena itu akan dilakukan sintesis (pembuatan) surfaktan dari metil ester campuran minyak biji Karet *Hevea brasiliensis* melalui proses sulfonasi dengan variasi penambahan fraksi mol katalis H_2SO_4 , pada suhu yang konstan. Pada variasi persen katalis tersebut diharapkan dapat diperoleh kondisi terbaik untuk pembentukan surfaktan *methyl ester sulfonates* berdasarkan karakteristik fisik dan kimianya.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah botol kaca gelap, corong kaca, corong pisah, gelas ukur, gelas beker, labu erlenmeyer, pipet volume, pipet tetes, labu ukur, labu leher tiga, seperangkat alat sokletasi, seperangkat alat refluks, seperangkat alat rotari evaporator, buret, tiang statip, timbangan analitik, oven, hot plate, stirer, termometer, Viskometer Ostwald, piknometer, stalagnometer, GC-MS (*Gas*

Chromatography-Massa Spectrometer) dan FT-IR (*Fourier-Transform Infrared*).

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak biji karet (*Hevea brasiliensis*), n-heksan teknis, methanol, $H_2SO_{4(p)}$, etanol 96%, aquadest, Na_2SO_4 anhidrat, indikator PP, KOH alkoholis 0,5 N, HCl 0,5 N, KOH 0,1 N, $H_2C_2O_4$ 0,1 N, Iod hanus, KI 15%, NaOH, $Na_2S_2O_3$ 0,1 N, Kloroform, Asam Periodat, Asam asetat dan Xylene.

PROSEDUR PENELITIAN

Ekstraksi Biji Karet (*Hevea brasiliensis*)

Dimasukkan sejumlah biji karet yang telah dihaluskan dalam kertas saring yang telah dibungkus ke dalam alat soklet. Pelarut n-Heksan ditambahkan sampai merendam habis seluruh sampel didalam kertas saring dandiekstraksi pada suhu 60-65°C sampai pelarutnya bening. Kemudian didapatkan campuran n-Heksan dengan minyak biji karet, kemudian campuran tersebut dipekatkan dengan menggunakan alat rotary evaporator dan setelah itu ditimbang untuk mengetahui rendemen minyak yang terdapat pada biji karet. Minyak yang telah diperoleh disaring dengan menggunakan corong Buchner yang sudah berisi kertas whatman menggunakan pompa vacum dan ditimbang untuk mengetahui kadar minyak total dalam biji karet. Minyak tersebut diuji sifat fisik dan kimianya seperti uji bilangan asam, uji bilangan penyabunan, viskositas, densitas. Selanjutnya minyak disimpan dalam botol kimia yang gelap untuk digunakan sebagai bahan baku sintesis Surfaktan Surfaktan Metil Ester Sulfonat.

Sintesis Surfaktan Metil Ester Sulfonat Esterifikasi Minyak Biji Karet

Pembuatan metil ester (esterifikasi) dilakukan dengan proses refluks menggunakan katalis $H_2SO_{4(p)}$ 4% dari berat minyak biji buah Karet, dengan rasio molar metanol berbanding minyak yaitu 6:1. Sebanyak 250 gram minyak dimasukkan ke dalam labu alas datar leher tiga, yang dihubungkan dengan alat pendingin bola dan dilengkapi pengaduk magnetik stirer serta es pendingin untuk labu. Sambil diaduk dengan pengaduk magnet ditambahkan campuran metanol (ratio molar 6), ditunggu hingga terjadi pengembunan pada labu (suhu dibawah 10° C), kemudian ditambahkan $H_2SO_{4(p)}$ 4% b/b pertetes. Setelah ditambahkan $H_2SO_{4(p)}$ es pendingin pada labu diganti dengan minyak sebagai penghatar

panas dari hot plate ke labu. Esterifikasi dilakukan selama 4 jam dengan menjaga kestabilan suhu pemanasan 60°C.

Setelah proses ini selesai dilanjutkan dengan uji bilangan asam, bilangan penyabunan, analisa gliserol total dan kadar metil ester serta dilakukan uji GC-MS dari metil ester yang dihasilkan sebelum dilakukan sintesis Metil Ester Sulfonat.

Pembuatan Surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES)

Pada penelitian ini dicoba pengaruh lama reaksi terhadap produk surfaktan dari metil ester sulfonat (MES) campuran minyak biji Karet dengan metode sulfonasi. Proses sulfonasi dilakukan dengan lama reaksi 90 menit dengan konsentrasi H₂SO₄ 80%, 70%, dan 60%.

Proses dilakukan secara refluks menggunakan katalis H₂SO₄ 80%. Perbandingan mol metil ester dan H₂SO₄ yang ditambahkan ialah 1:1,4. Sebanyak 100 gram ME dimasukkan ke dalam labu alas datar leher tiga, yang dihubungkan dengan alat pendingin bola dan dilengkapi pengaduk magnetik stirer serta minyak sebagai penghantar panas dari hot plate ke labu. Pada saat suhu mencapai 50°C ditambahkan H₂SO₄ 80% pertetes. Selama proses berlangsung kecepatan pengadukan pada *hot plate stirer* dan suhu reaksi dipertahankan stabil pada 1100 rpm dengan suhu 55-60°C. Proses sulfonasi dilakukan dengan lama reaksi 90 menit. Ulangi langkah diatas untuk katalis dengan konsentrasi 70% dan 60%.

Produk yang dihasilkan kemudian dimurnikan dengan pelarut metanol 60% v/v pada suhu 55°C. Pelarut ditambahkan pertetes dan proses pemurnian dilakukan selama 90 menit.

Proses netralisasi dilakukan setelah produk dipisahkan menggunakan corong pisah selama 24 jam yang kemudian diambil fasa atasnya. Selanjutnya produk MES (fasa atas) direfluks hingga suhu 55°C lalu ditambahkan NaOH 20% pertetes hingga diperoleh pH 6-7.

Selanjutnya dilakukan uji sifat fisik dan sifat kimia yaitu uji bilangan asam, bilangan penyabunan, uji tegangan permukaan, uji tegangan antarmuka, stabilitas emulsi, derajat keasaman (pH), dan terakhir uji menggunakan alat instrumen FT-IR dan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Minyak Biji Karet

Ekstraksi sokletasi digunakan pada penelitian ini untuk mengambil minyak yang akan digunakan sebagai bahan baku biodiesel dari biji

karet. Ekstraksi sokletasi adalah pemisahan sampel yang dilakukan secara berulang-ulang hasil penggabungan metode maserasi dan perkolasi. Dimana sampel direndam dan dialirkan suatu pelarut yang dapat menarik sampel yang ada di dalam biji karet. Pelarut yang digunakan adalah n-heksana. Larutan ini digunakan karena memenuhi syarat-syarat yang sebagai pelarut yang sesuai seperti, reaktivitas, selektivitas, titik didih dan kemampuan tidak saling bercampur. Setelah itu campuran minyak biji karet dilakukan proses pemekatan dan degumming, rendemen minyak yang didapatkan sebanyak 46,35%. Berikut adalah hasil karakterisasi minyak biji karet yang dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Biji Karet

No.	Sifat Fisika dan Kimia	Nilai
1.	Kadar ALB (%)	4,92343
2.	Bilangan Penyabunan (mg KOH/gr)	161,5086
3.	Bilangan Asam (mg KOH/gram minyak)	9,79623
4.	Kadar gliserol total (%)	0,3902
5.	Kadar metil ester (%)	91,2687

(Data hasil penelitian, 2014).

Karakteristik minyak yang didapatkan belum memenuhi syarat untuk digunakan sebagai bahan pembuatan surfaktan Metil Ester Sulfonat. Sehingga diperlukan proses esterifikasi dan proses Sulfonasi untuk mendapatkan Metil Ester Sulfonat dengan standar yang telah ditetapkan.

Sintesis Surfaktan Metil Ester Sulfonat Esterifikasi Minyak Biji Karet

Proses esterifikasi dilakukan untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas minyak biji karet dengan cara mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester dengan mereaksikan dengan alkohol. Proses ini menggunakan katalis H₂SO_{4(p)} 4% b/b dari minyak biji karet serta campuran metanol dan minyak sebesar 6:1. Pada saat proses refluks, penambahan metanol dan larutan H₂SO_{4(p)} dilakukan dalam kondisi dingin untuk menghindari terjadinya hidrolisis minyak. Reaksi yang dilakukan menggunakan perbandingan metanol 6:1 untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk sehingga biodiesel lebih mudah didapatkan. Larutan H₂SO_{4(p)} digunakan sebagai katalis untuk mempercepat terjadinya reaksi, sedangkan metanol berfungsi untuk menyumbangkan gugus metil untuk membentuk biodiesel menggantikan

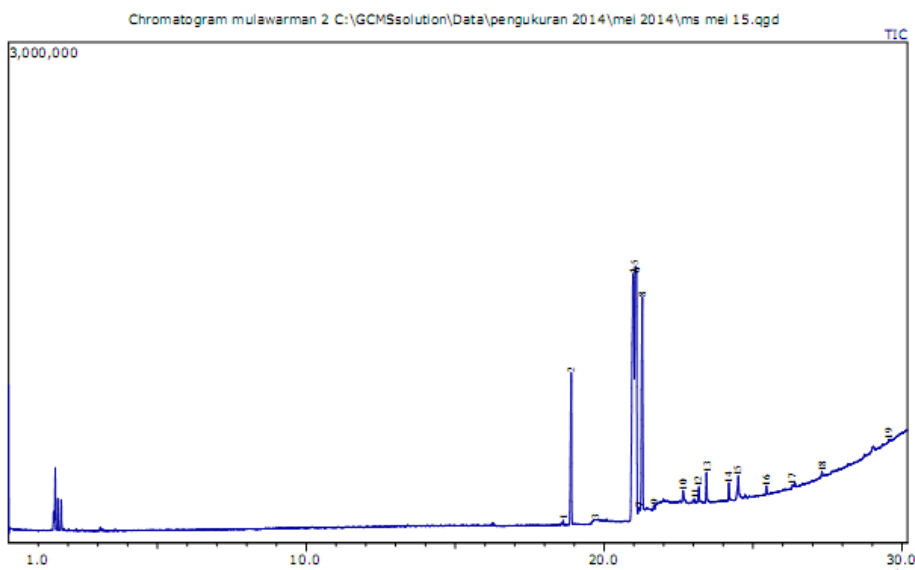
gugus hidrogen pada asam lemak. Setelah diproses selama 240 menit pada suhu 60°C, minyak hasil esterifikasi dimasukkan ke dalam corong pisah. Setelah terpisah sempurna menjadi 2 fasa, fasa bawah berupa minyak diambil untuk dilanjutkan ke tahap Sulfonasi. Dari proses ini dilakukan pengujian sifat kimia dan analisa GC-MS

Dari hasil esterifikasi dengan metode asam diperoleh nilai bilangan asam sebesar 9,79623mg KOH/g, kadar ALB sebesar 4,92343%, nilai

bilangan penyabunan 161,5086 mg KOH/g, nilai gliserol total sebesar 0,3902% dan kadar metil ester yang diperoleh sebesar 91,2687%

Analisa GC-MS Metil Ester

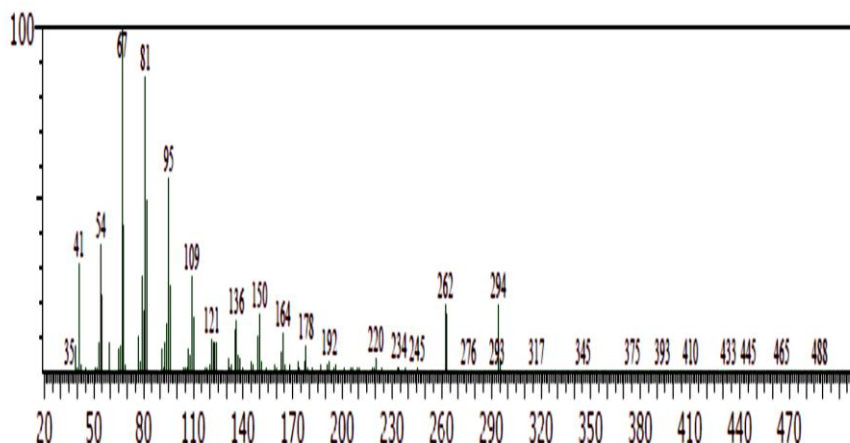
Pemeriksaan spektrum GC-MS bertujuan untuk menentukan mengetahui komposisi metil ester terbentuk berdasarkan esterifikasi yang terdiri berbagai macam asam lemak.



Gambar 1. Kromatogram Asam Lemak Penyusun Metil Ester Minyak Biji Karet

Hasil analisa spektrofotometer GC-MS memberikan informasi kandungan asam lemak yang terdapat pada metil ester hasil esterifikasi minyak biji Karet. Komponen utama dalam metil

ester campuran tersebut yang terbesar ialah metil linoleat 34,19% dan metil Oleat 21,15%, Metil Stereat 16,15%. Berikut adalah spektrum massa metil linoleat dengan persen area 34,19%.



Gambar 2. Spektrum Massa Metil Linoleat dari Metil Ester Minyak Biji Karet

Sulfonasi Metil Ester Campuran Minyak Biji Karet

Proses Sulfonasi merupakan reaksi pembentukkan suatu metil ester atau asam lemak

dengan penambahan pereaksi kimia yang mengandung gugus sulfat dan sulfit untuk menghasilkan metil ester sulfonat. Dimana pada pembentukkan metil ester sulfonat, metil ester

campuran dari minyak biji Karet direaksikan dengan variasi katalis asam sulfat (H_2SO_4 80%, 60%, dan 40%) dengan perbandingan metil ester yaitu 1,4: 1 mol pereaksi yang direaksikan dalam suatu wadah refluks dengan waktu selama 90 menit pada suhu 55° - $60^{\circ}C$. Setelah proses sulfonasi selesai dilakukan, dilanjutkan dengan proses pemurnian dengan penambahan metanol 60% v/v dan H_2O_2 3% v/v pada suhu 55° - $60^{\circ} C$ selama 90 menit. Selanjutnya dimasukkan produk dalam corong pisah untuk didiamkan selama 24 jam agar terjadi dua fasa untuk dipisahkan fase atas dan fase bawah. Diambil fase atas untuk kemudian dinetralkan dengan NaOH 20% hingga diperoleh pH 5-7.

Kemudian dilanjutkan pengujian sifat fisik dan kimia dari Metil Ester Sulfonat serta analisa FT-IR. Berikut adalah hasil karakterisasi Metil Ester Sulfonat yang dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2.Nilai bilangan asam dan kadar ALB MES

% Katalis	Bil. Asam (mg KOH/gr)	% ALB
40%	2,46	1,29
60%	3,26	1,72
80%	5,09	2,68

Tabel 3.Nilai bilangan penyabunan MES

No.	Fraksi Mol	Berat Jenis (gr/ml)
1.	1:1.00	0,9935
2.	1:1.50	0,9899
3.	1:2.00	0,9784

Tabel 4.Nilai pH MES

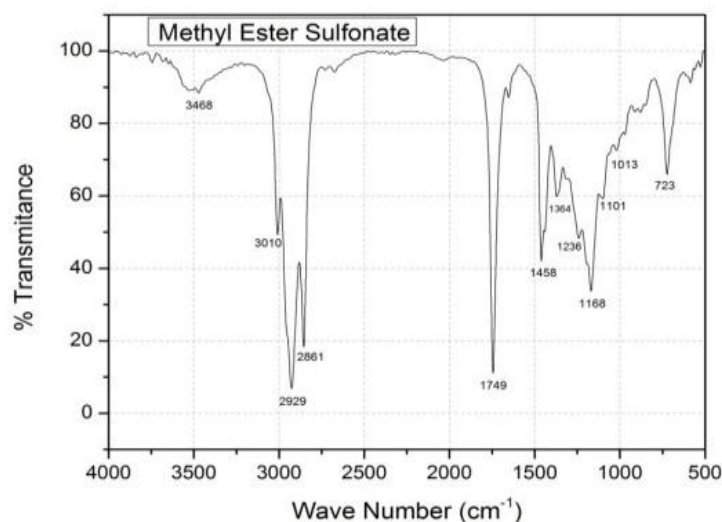
% Katalis	Derajat Keasaman (pH)
40%	5,57
60%	4,35
80%	3,83

Tabel 5.Nilai Berat Jenis MES

% Katalis	Berat Jenis (gr/mL)
40%	0,887186
60%	0,909315
80%	0,928423

Tabel 6.Nilai Tegangan Permukaan MES

% Katalis	Tegangan Permukaan Surfaktan (dyne/cm)
40%	43,8117
60%	40,8086
80%	38,7494



Gambar 3.Spektrum Analisa Spektrofotometer FT-IR

Analisa FT-IR

Pengujian FT-IR pada penelitian ini dilakukan pada MES hasil sulfonasi terbaik yaitu menggunakan H_2SO_4 80% dengan lama reaksi 90 menit, walaupun pada penelitian menggunakan variasi katalis 40%, 60%, dan 80%, Hasil analisis menunjukkan bahwa telah terbentuk puncak pada bilangan gelombang 1168 cm^{-1} , yang merupakan

puncak serapan untuk vibrasi *stretching* gugus $-C-O$ dari suatu ester yang mencirikan keberadaan MES sebagai suatu senyawa ester. Terdapat juga puncak serapan dari vibrasi *stretching* gugus $-CH$ alifatik yang muncul pada bilangan gelombang 2861 cm^{-1} dan 2929 cm^{-1} . Puncak serapan pada bilangan gelombang 1742 cm^{-1} merupakan daerah khas untuk vibrasi

stretching gugus C=O karbonil ester. Muncul puncak serapan pada vibrasi *bending* gugus -CH yang menunjukkan adanya suatu olefin/ alkena ditunjukkan pada bilangan gelombang 1458 cm⁻¹ dan 1364 cm⁻¹. Serta muncul puncak serapan untuk vibrasi *rocking* gugus -(CH₂)_n pada bilangan gelombang 1013 cm⁻¹ dan 723 cm⁻¹, yang merupakan gugus dari rantai hidrokarbon molekul sulfonat. Hal ini memperkuat analisis data yang ada, karena dapat dipastikan bahwa proses sulfonasi yang dilakukan telah berhasil mengkonversi metil ester dari minyak biji Karet menjadi Metil Ester Sulfonat (MES).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

Minyak Biji karet (*Hevea brasiliensis*) dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan surfaktan dalam reaksi esterifikasi dan sulfonasi sehingga diperoleh surfaktan metil ester sulfonat (MES).

Berdasarkan hasil uji sifat fisik dan kimia banyaknya persen (%) katalis yang digunakan pada proses sulfonasi metil ester minyak Biji karet (*Hevea brasiliensis*). tidak berpengaruh nyata terhadap pembentukan MES. Metil Ester Sulfonat (MES) yang terbentuk pada katalis 80% pada proses sulfonasi mampu menurunkan tegangan permukaan air hingga 46,7728%

Uji kualitas fisik dan kimia dari surfaktan MES yang terbentuk menghasilkan nilai bilangan asam 2,46 mg KOH/gr, 3,26 mg KOH/gr dan 5,09 mg KOH/gr. bilangan penyabunan 83,0298 mg KOH/gr, 65,6023 mg KOH/gr dan 44,3421 mg KOH/gr; pH sebesar 5,5754,35 dan 3,835. berat jenis 0,887186 gr/mL s/d 0,928423 gr/mL.; dan kemampuan menurunkan tegangan permukaan air 46,7728% (38,7494 dyne/cm). Karakteristik menggunakan FT-IR menunjukkan adanya serapan pada daerah bilangan gelombang 1168 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus ester yang

mencirikan keberadaan MES sebagai suatu senyawa ester.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Barus, Rosbina. 2009. *Amidasi Etil P-Metoksisinamat yang diisolasi dari Kencur (Kaempferia Galanga, Linn)*. Universitas Sumatra Utara, Medan.
- [2] Bernardini, E. 1983. *Vegetable Oils and Fats Processing. Volume 11*. Insterstampa, rome.
- [3] City, Collegiate. 2001. *Factors Affecting Rate of a Chemical Reaction*.
- [4] Fessenden, R. J. dan J. S. Fessenden. 1982. *Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid 2*. Jakarta: Erlangga.
- [5] Hui, Y. H. 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products; edible Oil and Fat Products Processing Technology*, New York; Non Willey & Sons, Inc. Vol. 2
- [6] Ibrahim, Sanusi dan Marham Sitorus. 2013. *Teknik Laboratorium Kimia Organik*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- [7] Imam S. dan Ari. 2007. *Sintesa Metil Ester Sulfonat dari Metil Ester Berbahan Baku PKO Pada Skala Pilot Plant*. Bogor; Sekolah Pasca Sarjana Institut Pertanian.
- [8] Ketaren, S. 2008. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI Press.
- [9] Libanan, A. 2002. *Coconut Product Diversifikasi and Processing cocochemicals*.
- [10] Lehninger, A. L. 1988. "Dasar-dasar Bioimia". Jilid I. Jakarta, Erlangga.
- [11] Martin, A., James S. dan Arthur C. 1993. *Farmasi Fisik: Dasar-dasar Kimia Fisik Dalam Ilmu Farmasetik*. Jakarta: UI-Press.
- [12] Matheson, K. L. 1996. *Formulation of Household and Industrial Detergents*. In: Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review. Spitz, L. (Ed). AOCS Press, Champaign, Illinois.