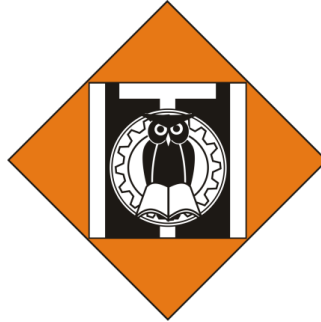


Kode>Nama Rumpun ilmu : Teknik Kimia
Bidang Fokus : Surfaktan/Polymeric Surfactant

LAPORAN PENELITIAN



SINTESIS *POLYMERIC SURFACTANT* DARI MINYAK JELANTAH UNTUK APLIKASI *ENHANCED OIL RECOVERY* (EOR)

Tahun ke-1 dari rencana 1 tahun

TIM PENELITI

**Agam Duma Kalista Wibowo, S.T., M.T.
NIDN : 0329128103**

**Dr. Ir. Aniek Sri Handayani, MT
NIDN : 0328066203**

Dibiayai oleh:

**Dana Pengembangan Penelitian Perguruan Tinggi
Institut Teknologi Indonesia**

**Nomor surat tugas :
016/KP/PRPM-PP/ITI/VII/2020**

**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
INSTITUT TEKNOLOGI INDONESIA
FEBRUARI 2021**

HALAMAN PENGESAHAN

Judul Penelitian : Sintesis *Polymeric Surfactant* dari minyak jelantah untuk aplikasi *Enhanced Oil Recovery*

Jenis Penelitian^{a)} : Dasar

Bidang Penelitian^{b)} : Chemical Engineering

Tujuan Sosial Ekonomi^{c)} : Exploration

Peneliti

a. Nama Lengkap : Agam Duma Kalista Wibowo

b. NIDN : 0329128103

c. Jabatan Fungsional : Asisten Ahli

d. Program Studi : Teknik Kimia

e. Nomor HP : 082116096956

f. Alamat Surel (*e-mail*) : agam.duma@iti.ac.id

Anggota Peneliti (1)

a. Nama Lengkap : Dr. Ir. Aniek Sri Handayani, MT

b. NIDN : 0328066203

c. Institusi : Institut Teknologi Indonesia (ITI)

Anggota Peneliti (2)

a. Nama Lengkap : -

b. NIDN : -

c. Institusi : -

Anggota Mahasiswa

a. Nama Lengkap : Nurfitriyana Mayau

b. NIM : 1141700021

c. Jurusan : Teknik Kimia

Institusi Sumber Dana^{d)} : Dana Internal ITI

Biaya Penelitian : Rp. 8.000.000,-

Kota Tangerang Selatan, 25 Februari 2021

Mengetahui,
Program Studi Teknik Kimia
Ketua

(Dr. Wahyudin, S.T., M.Sc)
NIDN : 0323107606

Ketua Tim

(Agam Duma Kalista Wibowo, ST, MT)
NIDN : 0329128103

Menyetujui,
Kepala,
Pusat Riset dan Pengabdian Masyarakat

(Dr. Ir. Joehanningsih, MT.)
NIDN : 0310076406

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur dipanjatkan kehadirat Allah SWT atas berkah, rahmat dan hidayah-NYA sehingga dapat menyelesaikan laporan penelitian yang berjudul “**Sintesis Polymeric Surfactant dari minyak jelantah untuk aplikasi Enhanced Oil Recovery**”. Dalam pelaksanaan penelitian ini juga dibantu oleh Ibu Dr. Ir. Aniek Sri Handayani, MT, sebagai anggota peneliti serta dibantu oleh 2 orang mahasiswa yang sedang melaksanakan tugas penelitian di Program Studi Teknik Kimia ITI yaitu :

1. Nurfitriyana Mayau (1141700021)
2. Felicia Gunawan (1141700011)

Kendala yang dihadapi selama penelitian adalah adanya lockdown beberapa kali karena pandemi Covid-19 sehingga menghambat pelaksanaan penelitian ini. Penulis menyadari bahwa laporan penelitian ini masih memiliki banyak kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang dapat memberikan manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan khususnya di bidang Teknik Kimia. Selain itu, penulis mengucapkan terimakasih kepada PRPM ITI yang telah membiayai penelitian ini. Selain itu penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Ketua Program studi dan koordinator penelitian teknik kimia ITI yang telah mendukung kegiatan penelitian ini. Semoga Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga laporan ini membawa manfaat bagi perkembangan IPTEK khususnya di bidang Teknik Kimia.

Serpong, Februari 2021

Tim Penulis

ABSTRAK

Enhanced Oil Recovery (EOR) merupakan salah satu cara untuk memaksimalkan produksi minyak bumi. Metode EOR yang lazim digunakan yaitu *Chemical Enhanced Oil Recovery* yaitu dengan menginjeksikan bahan kimia (surfaktan) ke dalam tanah untuk mendorong lebih banyak minyak dan meningkatkan perolehan minyak didalam *reservoir*. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis *polymeric surfactant* dengan bahan baku minyak goreng bekas agar dapat memanfaatkan limbah ini menjadi produk yang bermanfaat untuk industri minyak dan gas. Minyak goreng bekas terlebih dahulu di esterifikasi untuk menghilangkan kadar *Free Fatty Acid* (FFA) dengan metanol dan katalis H_2SO_4 dilanjutkan dengan proses transesterifikasi dengan metanol dan katalis KOH. Metil ester yang terbentuk selanjutnya disulfonasi dengan H_2SO_4 menjadi Metil Ester Sulfonat (MES). MES yang terbentuk selanjutnya di polimerisasi dengan monomer vinil asetat dan inisiator kalium persulfat sehingga dihasilkan *polymeric surfactant*. Berdasarkan uji FTIR, terlihat bahwa *polymeric surfactant* telah berhasil terbentuk. Berdasarkan uji *Interfacial tension* (IFT), diperoleh nilai IFT terendah yaitu 8.992 mN/m pada rasio mol MES terhadap vinil asetat 1:2 dengan konsentrasi 0.7%.

Kata kunci: *Enhanced Oil Recovery*, Esterifikasi, Transesterifikasi Sulfonasi, *Interfacial Tension*, Minyak Jelantah, *Polymeric Surfactant*

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
KATA PENGANTAR	iii
ABSTRAK	iv
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL.....	viii
BAB I	1
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	6
1.3 Tujuan Penelitian.....	6
1.4 Batasan Masalah.....	6
BAB II.....	7
TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 <i>State Of The Art</i>	7
2.2 Potensi Sumber Daya Energi.....	8
2.3 Surfaktan	8
2.4 Minyak Nabati	9
2.5 Esterifikasi dan Transesterifikasi	10
2.6 Proses Sulfonasi	11
2.7 Metil Ester Sulfonat (MES).....	12
2.8 <i>Polymeric Surfactant</i>	12
BAB III	15
METODE PENELITIAN.....	15
3.1 Alat dan Bahan	15
3.1.1 Rangkaian Alat Percobaan.....	15
3.1.2 Bahan	16
3.2 Variabel Penelitian	16
3.2.1 Variabel Bebas.....	16
3.2.2 Variabel Terikat	16
3.3 Rancangan Percobaan.....	17
3.3.1 Proses Esterifikasi.....	17
3.3.2 Proses Transesterifikasi	17
3.3.3 Prosedur percobaan Sintesis MES	17
3.3.4 Prosedur sintesis <i>Polymeric Surfactant</i>	18
3.3.5 Pengujian Densitas Terhadap PMES	18
3.3.6 Pengujian Viskositas Terhadap PMES	18
3.3.7 Pengujian PMES menggunakan FTIR.....	18
3.3.8 Uji PMES menggunakan HNMR	18

3.3.9 Pengujian <i>Interfacial Tension</i> (IFT) Terhadap PMES	19
3.3.10 Pengujian Sudut Kontak (<i>Contact Angle</i>)	19
3.3.11 Uji Kinerja PMES pada <i>Sandpack Column</i>	19
3.3.12 Uji Absorpsi PMES menggunakan Spektrofotometer UV-Vis	20
3.4 Diagram Alir Penelitian.....	20
3.4.1 Proses Esterifikasi.....	20
3.4.2 Proses Transesterifikasi	21
3.4.3 Proses percobaan Sintesis MES	22
3.4.4 Proses Sintesis <i>Polymeric Surfactant</i>	22
BAB IV	24
HASIL DAN PEMBAHASAN.....	24
4.1. Reaksi Esterifikasi	24
4.2. Proses Transesterifikasi	25
4.3 Proses Sulfonasi	25
4.4 Proses Polimerisasi.....	26
4.5 Pengujian FTIR pada metil ester	26
4.6. Pengujian FTIR pada metil ester sulfonat	27
BAB 5	29
KESIMPULAN DAN SARAN.....	29
5.1. Kesimpulan.....	29
5.2. Saran	29
DAFTAR PUSTAKA	30
LAMPIRAN.....	32

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 <i>State Of The Art</i>	7
Gambar 2. 2 Reaksi esterifikasi asam lemak menjadi metuil ester.....	10
Gambar 2. 3 Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metal ester	10
Gambar 2. 4 Reaksi Sintesis polymeric surfactant.....	14
Gambar 3. 1 Rangkaian Alat Percobaan	15
Gambar 3. 2 Rangkaian Alat Uji <i>Sandpack Column</i>	16
Gambar 3. 3. Esterifikasi Menggunakan Katalis H_2SO_4	20
Gambar 3. 4 Transesterifikasi Menggunakan Katalis NaOH	21
Gambar 3. 5 Proses Percobaan Sintesis MES	22
Gambar 3. 6. Diagram alir Sintesis <i>Polymeric Surfactant</i>	22
Gambar 4. 1. Spektrum FTIR Metil Ester.....	26
Gambar 4. 2. Spektrum FTIR Metil Ester Sulfonat	27
Gambar 4. 3. Hasil Pengujian IFT PMES	28

DAFTAR TABEL

Tabel 3. 1 Daftar Alat.....	15
Tabel 3. 2 Daftar Bahan	16
Tabel 3. 4 Desain Proses Polimerisasi PMES.....	23
Tabel L. 1 Data Transesterifikasi batch 3	32
Tabel L. 2 Data Tranesterifikasi batch 4.....	32
Tabel L. 3 Data Tranesterifikasi batch 5.....	32
Tabel L. 4 Data Transesterifikasi batch 6	33

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metode peningkatan perolehan minyak tahap lanjut dikenal dengan istilah *Enhanced Oil Recovery* adalah salah satu metode dengan menginjeksikan bahan kimia (surfaktan) ke dalam tanah untuk mendorong lebih banyak minyak dan meningkatkan perolehan minyak di dalam *reservoir* (Zhong, et al., 2018). Salah satu metode EOR yang lazim digunakan adalah injeksi kimia dengan menggunakan surfaktan, polimer, dan alkali. Injeksi surfaktan merupakan salah satu cara untuk mengambil sisa minyak yang masih tertinggal di dalam *reservoir* dengan cara menginjeksikan suatu zat aktif permukaan ke dalam *reservoir* sehingga tegangan antarmuka minyak-air dapat diturunkan.

Surfaktan yang umum dipakai adalah surfaktan yang disintesis dari petroleum seperti petroleum sulfonat. Kelemahan penggunaan surfaktan ini adalah tidak tahan terhadap kadar salinitas yang tinggi, cenderung mencemari lingkungan karena sifatnya yang sulit didegradasi, harganya mahal, dan masih harus diimpor (Sheats WB, 2002). Pada umumnya industri perminyakan menggunakan surfaktan berbasis petroleum dengan sifat surfaktan yang tidak tahan terhadap air formasi dengan tingkat salinitas dan kesadahan yang tinggi. Oleh karena itu penggunaan surfaktan jenis ini akan mengalami penggumpalan saat diaplikasikan pada sumur minyak di Indonesia yang umumnya memiliki karakteristik salinitas (5.000-30.000 ppm) dengan kesadahan lebih dari 500 ppm yang dikhawatirkan dapat merusak struktur batuan formasi. Jika dibandingkan dengan surfaktan berbasis minyak sawit yang memiliki kandungan asam lemak C₁₆ dan C₁₈ (asam palmitat, asam stearat dan asam oleat) yang memiliki kelebihan yaitu *good biodegradability*, biaya produksi lebih rendah sekitar 57% dari biaya produksi surfaktan berbasis petroleum seperti LAS, karakteristik dispersi yang baik, sifat deterjensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi, tidak adanya fosfat (Mira Rivai, 2011). Pada konsentrasi MES yang lebih rendah daya deterjensinya sama dengan petroleum sulfonat, dapat mempertahankan aktivitas enzim yang lebih baik pada formula

detergen, dan memiliki toleransi yang lebih baik terhadap keberadaan kalsium (Mathenson, 1996).

Penelitian yang dilakukan oleh (Jin, et al., 2016) yaitu mensintesis MES dari minyak jelantah dapat menghasilkan yield hingga 78%, Penelitian ini dilakukan dengan melalui beberapa proses sederhana, yaitu. Proses esterifikasi minyak jelantah dengan metanol, sulfonasi metil ester dengan asam klorosulfonat, pemurnian produk dengan H_2O_2 dan netralisasi produk dengan NaOH. Nilai tersebut sedikit lebih rendah dari sintesis minyak kedelai (S-MES), 82%, dan hampir sama dengan menggunakan minyak goreng kembali (R-MES) 76%. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR dan NMR, struktur kimia W-MES hampir sama dengan S-MES dan R-MES. Konsentrasi micelle kritis (CMC) dari W-MES adalah 5,38 mmol/L dan tegangan permukaan yaitu sebesar 32,3 mN/m

Surfaktan MES berbasis Metil Ester dari minyak jelantah untuk aplikasi pembuatan deterjen telah diteliti dimana pada proses pembuatan Metil Ester dari minyak jelantah dilakukan proses pemurnian minyak jelantah terlebih dahulu, proses pemurnian terdiri dari tiga tahap yaitu filtrasi untuk memisahkan padatan dari residu makanan yang terdapat pada minyak jelantah, kemudian tahap kedua adalah proses netralisasi menggunakan NaOH dan tahap terakhir adalah absorpsi menggunakan *activated carbon* sehingga dihasilkan minyak jelantah berwarna lebih jernih. Kemudian dilakukan proses trans-esterifikasi antara minyak jelantah dan metanol menghasilkan Metil Ester, selanjutnya dilakukan proses sulfonasi menggunakan natrium bisulfit ($NaHSO_3$) sehingga dihasilkan MES dengan warna yang lebih terang. Dengan % yield yang dihasilkan sebesar 94.15% (Resi Levi Permadani, 2018)

Penelitian yang dilakukan oleh (Sri Hidayati, 2012) yaitu proses produksi MES menggunakan minyak jelantah dilakukan dengan menggunakan agen pensulfonasi H_2SO_4 dengan variasi konsentrasi H_2SO_4 (60%, 70% dan 80%) dengan lama sulfonasi (60 menit, 75 menit dan 90 menit). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi proses sulfonasi terbaik terdapat pada konsentrasi H_2SO_4 80% dan lama reaksi 90 menit. Karakteristik Metil Ester Sulfonat (MES) terbaik yang dihasilkan memperlihatkan nilai tegangan permukaan 27,35 dyne/cm, stabilitas emulsi 89,44%, nilai bilangan asam antara 17,72 mg KOH/g dan nilai IFT pada konsentrasi

MES 2% di dalam air dengan salinitas 10.000 ppm yaitu 0,0361 dyne/cm. Sintesis SMES dapat dilakukan dengan jatropha menggunakan agen pensulfonasi H_2SO_4 memberikan hasil yang cukup baik yaitu dapat menurunkan nilai IFT minyak mentah dari 18,4 menjadi 3,92 dyne/cm. Selain itu memiliki keuntungan biaya produksi yang rendah sehingga dapat digunakan untuk aplikasi EOR (Khaled A. Elraies, 2010)

Penggunaan minyak jelantah untuk aplikasi EOR ini dapat mengurangi limbah yang dapat berpotensi sebagai bahan pencemar, yang akan diubah menjadi produk surfaktan yang lebih ramah lingkungan daripada surfaktan berbasis *petroleum sulfonat*, dengan ketersediaan bahan baku yang dapat diperbaharui dan memanfaatkan minyak jelantah menjadi surfaktan sehingga dapat meningkatkan nilai tambah dari minyak jelantah. *Metil Ester Sulfonat (MES)* dapat dipolimerisasi menggunakan monomer vinil asetat untuk membentuk *Polymeric Surfactant* yang dapat digunakan pada aplikasi EOR

Komposisi asam lemak tak jenuh minyak jelantah adalah 30% sedangkan asam lemak jenuh 70%. Surfaktan anionik MES dapat dibuat dengan proses sulfonasi dari *Fatty Acid Metil Ester (FAME)* menggunakan pereaksi kimia yang mengandung gugus sulfat atau sulfit (Watkins, 2001). Asam sulfat (H_2SO_4) banyak digunakan sebagai agen sulfonasi (Norman C. Foster, 1997)

Penelitian yang dilakukan oleh (Rakhmad Faizal Yudha, 2006) yaitu mengidentifikasi komposisi FAME yang dilakukan menggunakan alat GCMS dari bahan dasar minyak jelantah dengan proses de-gumming, esterifikasi, dan transesterifikasi terlebih dahulu. Hasilnya yaitu minyak goreng bekas yang disintesis menjadi biodiesel memiliki kandungan FAME sebesar 99,35% yang terdiri atas metil palmitat, metil oleat, metil stearat, dan metil miristat masing-masing 49,08%, 44,62%, 4,01%, dan 1,68%.

Penelitian yang dilakukan oleh (Rismawati Rasyid, 2014) yaitu pembuatan biodiesel menggunakan CPO (*Crude Palm Oil*) yang telah dimurnikan melalui reaksi transesterifikasi dengan pereaksi etanol dan katalis KOH serta dilakukan penambahan urea sebagai zat aditif. Persentase kadar FAME (*Fatty Acid Metyl Ester*) setelah penambahan urea sebesar sebesar 98%.

Proses esterifikasi ini perlu dilakukan *pretreatment* dalam pembuatan metil ester sebelum dilanjutkan proses transesterifikasi untuk dapat menurunkan kadar asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak jelantah sehingga kualitas metil ester yang dihasilkan akan lebih baik. Transesterifikasi adalah suatu proses yang menghasilkan metil ester dari reaksi trigliserida (minyak nabati) dengan metanol menggunakan katalis basa. Reaksi transesterifikasi merupakan teknik yang paling umum digunakan untuk menghasilkan metil ester, melibatkan trigliserida yang direaksikan dengan metanol dengan bantuan katalis (Zeron, 2012). Reaksi antara ester dan alkohol disebut reaksi alkoholisis. Alkohol rantai pendek yang dapat digunakan adalah metanol dan etanol. Metanol lebih sering digunakan karena relativitasnya lebih tinggi daripada etanol serta harganya yang murah. Hasil dari transesterifikasi dari trigliserida dan metanol akan membentuk *Fatty Acid Metil Ester* (FAME).

Aplikasi surfaktan untuk EOR memiliki persyaratan yaitu nilai IFT yang sangat rendah ($<10^{-3}$ dyne/cm), kompatibel dengan air formasi, stabil dalam temperature *reservoir*, interval pH 6-8 dan peningkatan oil recovery (15-20%) dari original oil in place (OOIP) (BPMIGAS, 2009). Surfaktan dengan IFT yang sangat rendah ($<10^{-2}$ dyne/cm) diprediksi dapat meningkatkan *oil recovery* (10-20%) (Rivai M, 2006). Penelitian yang telah dilakukan oleh Supriningsih, dengan menggunakan agen pensulfonasi H_2SO_4 menghasilkan nilai IFT larutan surfaktan MES 10^{-2} dyne/cm pada konsentersasi 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 % (Supriningsih, 2010). *Metil Ester Sulfonat* dapat dibuat menjadi *polymeric surfactant* (PMES) yang mampu mengatasi beberapa masalah pada ASP (Alkali-Surfaktan-Polimer) *flooding* konvensional tanpa menurunkan efisiensinya. Prinsipnya adalah untuk memasukkan gugus sulfonat ke dalam rantai polimer sehingga terbentuk *Polymeric Surfactant*.

Gagasan digunakan surfaktan-polimer pada aplikasi EOR untuk meningkatkan aktivitas antar muka dan kemampuan polimer untuk melarutkan dan mengemulsi minyak mentah, campuran seperti (*Surfactant-Polymer*) *flooding* telah dikembangkan. Namun campuran tersebut masih sering terpisah menjadi dua fase dalam aliran karena adanya ketidakcocokan antara surfaktan dan polimer sehingga menyebabkan penurunan sifat polimer seperti agregasi, adsorpsi dan kinerja difusi

dalam media berpori. Polymeric Surfactant dapat menggabungkan viskositas tinggi dari suatu polimer dengan sifat antar muka dari surfaktan konvensional sehingga mampu menurunkan nilai IFT dan meningkatkan viskositas *aqueous solution* secara bersamaan. (Patrizio Raffa, 2016)

Telah dilakukan penelitian dengan mensintesis Polymeric Surfactant dari minyak jarak untuk aplikasi EOR, dimana natrium metil ester sulfonat disintesis dari minyak jarak kemudian Polymeric Surfactant (PMES) diproduksi oleh reaksi graft Co-polymerization menggunakan surfaktan yang berbeda, penambahan natrium klorida dalam larutan PMES dapat mengurangi IFT sebesar $(2,0 \times 10^{-3} \text{ mN/m})$. (Babu, Pal, Saxena, & Mandal, 2015)

Penelitian yang dilakukan oleh (Ye, Huang, Wu, & Hoffmann, 2004) yaitu sintesis poly [acrylamide – acrylic acid – N-(4-butyl)phenylacrylamide] merupakan dasar untuk mensintesis MES menghasilkan *Polymeric Methyl Ester Sulfonate (PMES)/Polymeric Surfactant* melalui proses polimerisasi. Sintesis *polymeric surfactant* untuk aplikasi EOR telah dilakukan oleh (Elraies, Tan, M., & Abo-Jabal, 2011) dari metil ester berbasis minyak biji jarak. Hasilnya adalah nilai IFT menurun secara signifikan karena penambahan konsentrasi Na_2CO_3 dan mencapai 0.024 mN/m pada $0.8\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$.

Metil Ester Sulfonat disintesis dari minyak jarak untuk menghasilkan *polymeric surfactant* dalam *Enhanced Oil Recovery*. Dalam surfaktan SMES ada dua kemungkinan untuk menghasilkan radikal bebas ke dalam rantai surfaktan. Entah gangguan pada rantai –OH atau pembelahan ikatan rangkap C=C (tidak jenuh). Karena polaritas ikatan –OH lebih tinggi daripada ikatan rangkap C=C, hal ini menghasilkan proporsi radikal bebas yang lebih tinggi untuk okulasi di ikatan –OH tanpa merusak ikatan tak jenuh C=C. Pada sintesis ini pembentukan rantai poliakrilamida terjadi pada gugus hidroksi (–OH). (Keshak Babu, 2016)

Dari beberapa penelitian di atas dapat dilihat bahwa penelitian untuk mensintesis *Polymeric Surfactant* dari kopolimerisasi antara MES berbasis minyak sawit bekas (jelantah) dengan monomer vinil asetat belum pernah dilakukan. Kegunaan Vinil Asetat yaitu sebagai kebutuhan bahan baku industri emulsi polivinil asetat, vinil asetat kopolimer, polivinil alkohol, vinil klorida dan resin. Vinil asetat mempunyai nilai T_g 32°C (D. Urban, 2002). Temperatur transisi gelas

(T_g) merupakan sifat fisik dari polimer yang menyebabkan suatu polimer memiliki daya tahan terhadap panas atau suhu yang berbeda-beda. Ketika temperatur luar mendekati temperatur transisi gelas maka polimer akan mengalami perubahan dari keadaan fisik yang kaku menjadi lunak seperti karet. Tinggi rendahnya nilai T_g berkaitan dengan struktur (*flexibility backbone*) yang dimiliki polimer (Karelson .M., 1997). Oleh karena itu, pada penelitian ini tahapan penelitian yang akan dilakukan yaitu dengan mensintesis Metil Ester melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi minyak goreng bekas (jelantah) dilanjutkan dengan sulfonasi menggunakan H₂SO₄ menjadi MES. Selanjutnya dilakukan polimerisasi dari MES menjadi *Polymeric Surfactant* dengan memakai monomer Vinil Asetat. Prinsipnya adalah ke dalam rantai monomer Vinil Asetat ditempelkan gugus sulfonat dari MES menjadi satu senyawa PMES dengan tujuan agar diperoleh nilai *Interfacial Tension* (IFT) yang sangat rendah (10^{-2} sampai 10^{-3}) mN/m selain itu diharapkan dapat meningkatkan viskositas dan mencegah masalah korosi serta scale pada aplikasi EOR.

1.2 Rumusan Masalah

Pemanfaatan dan pengolahan limbah minyak goreng bekas (jelantah) belum optimal. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk memberikan nilai tambah minyak jelantah adalah dengan memproduksi Polymetic Surfactant sebagai *Enchaned Oil Recovery (EOR)* agent untuk menurunkan nilai *Interfacial Tensions* (IFT) sekaligus menaikkan viskositas, PMES yang dihasilkan diharapkan memiliki karakteristik yang mendekati viskositas minyak bumi sehingga dapat meningkatkan *oil recovery*, serta untuk mengetahui mekanisme reaksi penempelan monomer pada rantai MES secara jelas

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan Penelitian ini adalah untuk melihat pengaruh rasio mol antara MES dengan monomer *Vinyl Acetate* serta pada *polymeric surfactant* yang telah dihasilkan terhadap nilai IFT dan persen *oil recovery*.

1.4 Batasan Masalah

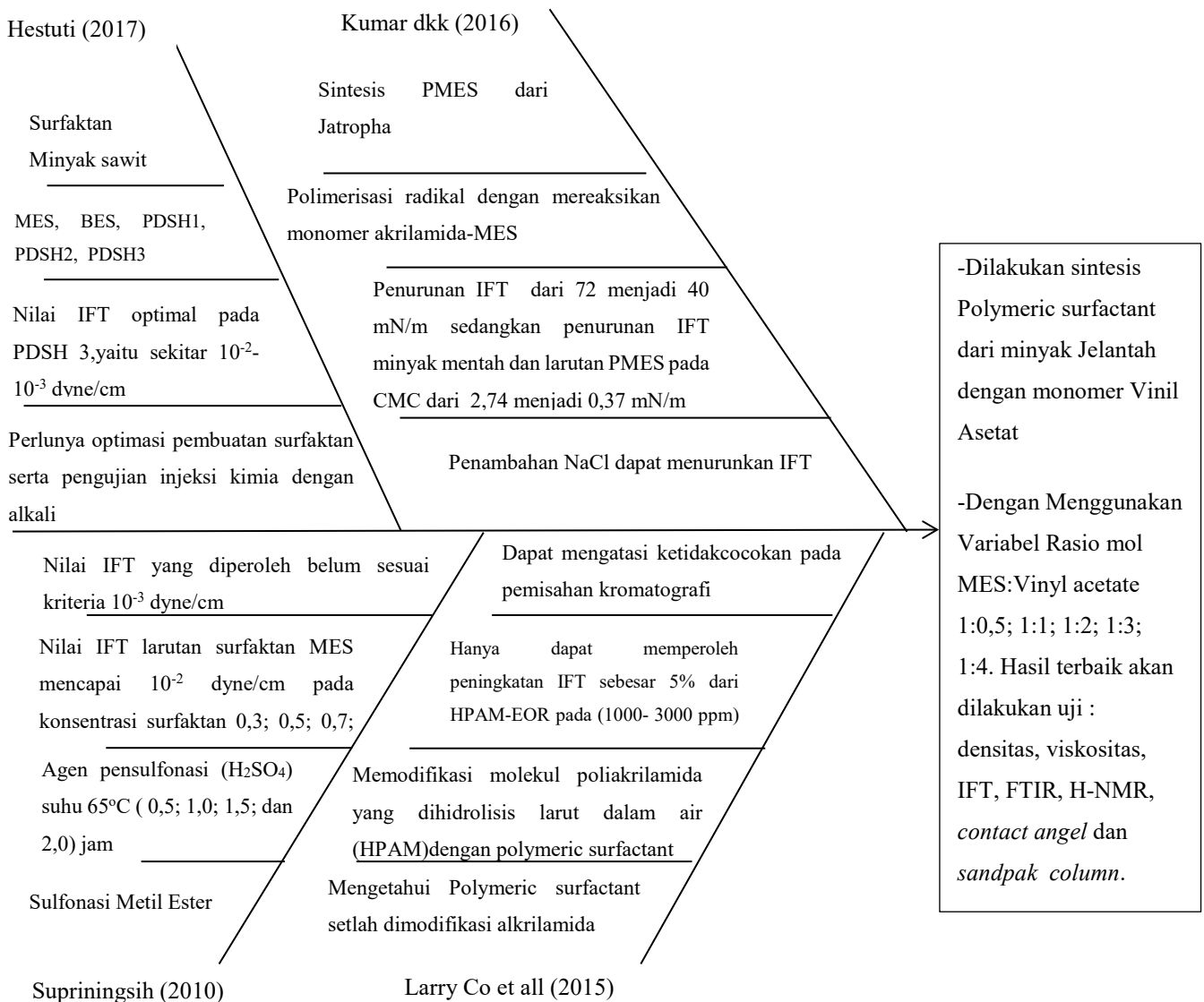
Bahan bakunya menggunakan minyak goreng bekas (jelantah) dan monomer vinil asetat yang digunakan dalam pembuatan *polymeric surfactant*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 State Of The Art

Berikut ini beberapa penelitian tentang sistesis metil ester, mes dan pmes seperti pada gambar di bawah ini (gambar 2.1):



Gambar 2. 1 State Of The Art

2.2 Potensi Sumber Daya Energi

Potensi sumber daya energi fosil di Indonesia menurut data BPPT Outlook Energi Indonesia 2018 menyatakan bahwa pada tahun 2016 cadangan minyak bumi Indonesia mengalami penurunan sekitar 0,74% terhadap tahun 2015 yaitu sebesar 7.251,11 MMSTB. Produksi minyak bumi saat ini sebesar 338 juta barel dan dengan mempertimbangkan cadangan terbukti minyak yang ada, maka diperkirakan cadangan terbukti minyak akan habis dalam kurun waktu 9 tahun lagi. Demikian juga dengan cadangan terbukti gas bumi dengan kondisi R/P saat ini diperkirakan gas bumi akan habis dalam kurun waktu 42 tahun. Untuk mengatasi produksi minyak bumi yang semakin menurun digunakan teknologi *Enhanced Oil Recovery (EOR)*. EOR merupakan injeksi surfaktan yang bertujuan untuk meningkatkan perolehan minyak di dalam *reservoir* dengan cara surfaktan tersebut diinjeksikan di bawah tanah untuk mengambil lebih banyak minyak dari *reservoir*. Namun, molekul zat aktif permukaan dapat dengan mudah diserap oleh permukaan pori batuan *reservoir* (Zhong, et al., 2018). Melihat kondisi penurunan cadangan minyak bumi oleh sebab itu diperlukan juga optimalisasi pemanfaatan energi baru terbarukan yang dapat membantu mengatasi keterbatasan energi fosil. Potensi energi baru dan terbarukan (EBT) Indonesia cukup besar dan beragam variasi. Salah satu contohnya adalah biomassa dari komoditas kelapa sawit. Pemanfaatan kelapa sawit menjadi minyak goreng nabati di Indonesia sangat tinggi, akan tetapi menghasilkan limbah minyak goreng bekas yang dalam pengolahan atau penanganannya belum optimal sehingga dapat mencemari lingkungan. Melihat hal tersebut kami ingin memanfaatkan dan mengolahnya menjadi suatu produk yang bermanfaat yaitu berupa surfaktan.

2.3 Surfaktan

Surfaktan adalah senyawa organik, yang memiliki gugus polar yang suka air (hidrofilik) dan gugus non polar yang suka minyak (lipofilik) sekaligus, sehingga dapat mempersatukan campuran yang terdiri dari minyak dan air (Farn, 2006). Sifat tersebut dijadikan dasar digunakannya surfaktan untuk EOR, yaitu dengan menurunkan tegangan antarmuka (IFT) (Schramm, 2000). Surfaktan dapat dikatakan efektif untuk menaikkan nilai % *oil recovery* apabila memenuhi kriteria yaitu dapat menurunkan nilai IFT sampai 10^{-3} dyne/cm (Eni, 2017). Minat terhadap

ester metil asam lemak tersulfonasi (SME) telah berkembang selama dekade terakhir, karena surfaktan ini dianggap sebagai alternatif ramah lingkungan dan terbarukan dari linear alkyl-benzene sulfonate (LAS). Di sini, kami menyajikan studi kuantitatif pada sifat-sifat cair larutan SME, dan terutama pada isoterm tegangan permukaannya, *critical micelle concentration* (CMC) dan ketergantungannya pada konsentrasi NaCl yang ditambahkan. Hal ini menunjukkan bahwa CMC dari surfaktan ionik yang ditentukan oleh konduktivitas listrik tidak sensitif terhadap kehadiran campuran nonionik kecil, sehingga nilai CMC yang ditentukan oleh konduktivitas mewakili CMC surfaktan murni. Setelah menentukan parameter-parameternya, maka dapat kita prediksi sifat antarmuka dan misellisasi dari larutan surfaktan, seperti tegangan permukaan, adsorpsi, tingkat pengikatan counterion, dan potensial listrik permukaan pada setiap konsentrasi surfaktan, garam dan ko-surfaktan. (Danov, et al., 2015)

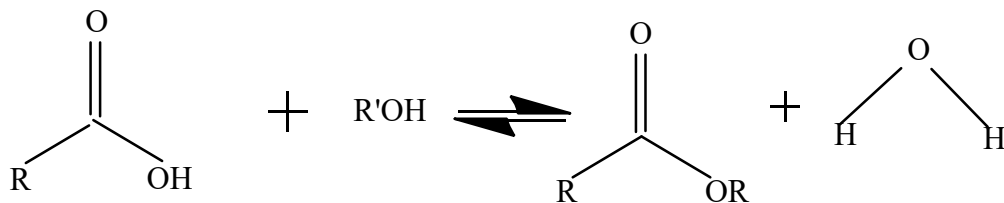
2.4 Minyak Nabati

Minyak sawit memiliki potensi yang besar untuk ditingkatkan nilai tambahnya melalui perubahan menjadi surfaktan. Surfaktan berbasis minyak nabati bersifat mudah terurai (biodegradable) sehingga lebih ramah lingkungan. Surfaktan yang dapat disintesis dari minyak sawit salah satunya adalah MES (metil ester sulfonat) (Sana & Zubaidi, 2017).

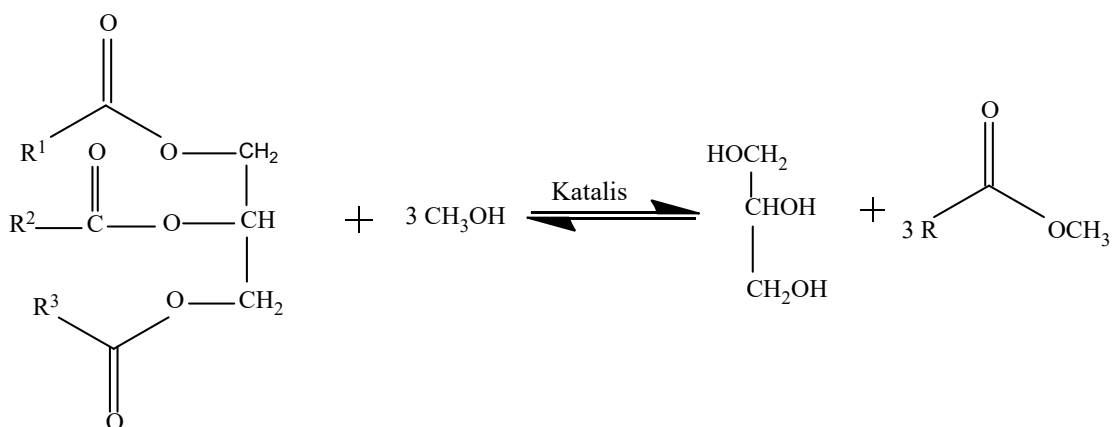
Minyak jelantah merupakan limbah yang berasal dari berbagai jenis minyak goreng seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak jagung dan berbagai jenis minyak nabati lainnya. Minyak jelantah memiliki kandungan asam lemak yang tersusun atas 32,192% asam oleat dan 5,022% asam linoleat. Kandungan asam lemak berikatan rangkap tersebut mendekati kandungan asam lemak berikatan rangkap pada minyak sawit baru dengan komposisi asam oleat 39-45% dan asam linoleat 7-11% (Sri Hidayati, 2012). Dari karakteristik minyak jelantah yang mendekati karakteristik dari minyak sawit baru hal tersebut dijadikan dasar penggunaan minyak jelantah pada penelitian kami dengan harapan surfaktan yang dihasilkan dari minyak jelantah memberikan kualitas yang relative sama dengan surfaktan dengan bahan baku dari minyak sawit baru.

2.5 Esterifikasi dan Transesterifikasi

Proses esterifikasi dan transesterifikasi dilakukan untuk mensintesis Metil Ester (ME) dari asam lemak atau trigliserida minyak nabati seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak kedelai, minyak jarak dan lain-lain. Esterifikasi merupakan reaksi asam lemak bebas dengan alkohol menghasilkan ester dan air. Esterifikasi dilakukan sebelum transesterifikasi apabila minyak yang diumpankan mengandung *Free Fatty Acid* (FFA) yang tinggi (>1%). Hal tersebut dilakukan agar kadar FFA berkurang dikarenakan apabila kadar FFA tinggi dapat memicu terjadinya reaksi *saponifikasi* dimana ketika angka penyabunan meningkat akan menyebabkan penurunan kadar FAME (Wang, 2006). Berikut ini merupakan reaksi esterifikasi asam lemak untuk mensintesis metil ester (Gambar 2.1) dan reaksi transesterifikasi trigliserida (Gambar 2.2)



Gambar 2. 2 Reaksi esterifikasi asam lemak menjadi metuil ester



Gambar 2. 3 Reaksi transesterfikasi trigliserida menjadi metal ester

Transesterifikasi merupakan reaksi untuk mengubah senyawa ester menjadi bentuk ester lainnya melalui pertukaran gugus alkoksi atau suatu proses pembentukan metil ester dengan cara mereaksikan trigliserida dan alkohol dengan

katalis basa. Transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan, dimana agar reaksi bergeser ke kanan untuk menghasilkan produk metil ester maka diperlukan alkohol dengan jumlah berlebih. Alkohol yang lebih sering digunakan diantaranya metanol disebabkan harganya lebih murah. Perbandingan rasio molar antara minyak:alkohol bervariasi antara 1:6 sampai dengan 1:13. Rasio molar yang terlalu tinggi dapat mengurangi perolehan produk metil ester (Sharma YC, 2008)

Pada transesterifikasi katalis memiliki peran untuk meningkatkan perolehan produk metil ester dan mempercepat reaksi. Katalis basa yang dapat digunakan diantaranya NaOH dan KOH. Penggunaan katalis NaOH dapat meningkatkan perolehan produk sebesar 85,9% sementara untuk katalis KOH meningkatkan perolehan produk lebih tinggi yaitu sebesar 91,67 % (Vicente G, 2004)

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi proses transesterifikasi diantaranya kandungan *Free Fatty Acid* (FFA) dan kadar air minyak, perbandingan molar minyak:alkohol serta jenis alkohol, jenis katalis dan konsentrasinya, intensitas pencampuran dan penggunaan *cosolvent* organik, suhu dan lama reaksi (Imelda, 2012)

2.6 Proses Sulfonasi

Proses sulfonasi dapat dilakukan dengan mereaksikan minyak, asam lemak atau ester asam lemak dengan reaktan seperti gas SO_3 , NaHSO_3 , H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{HSO}_3\text{H}$ atau ClSO_3H sehingga dihasilkan surfaktan Metil Ester Sulfonat (MES). Faktor-faktor pemilihan proses sulfonasi bergantung pada 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. Hal-hal yang perlu diperhatikan untuk mendapatkan kualitas produk yang baik seperti rasio mol reaktan, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan, suhu reaksi, waktu netralisasi, pH dan suhu netralisasi. (Foster, 1996)

Produksi Metil Ester Sulfonat dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan gas SO_3 menggunakan falling film reactor pada suhu 80-90°C. Memberikan hasil produk berwarna gelap, sehingga dilakukan proses pemucatan dengan penambahan larutan H_2O_2 atau metanol dan penetralan dengan larutan alkali (NaOH atau KOH). Setelah proses netralisasi produk yang berbentuk pasta dikeringkan sehingga menjadi bentuk *concentrated pasta*, *solid flake* atau granula. (Watkins, 2001)

2.7 Metil Ester Sulfonat (MES)

Metil Ester Sulfonat dapat diperoleh dengan proses sulfonasi Metil Ester. Sementara Metil Ester (ME) diperoleh dengan proses esterifikasi asam lemak atau transesterifikasi trigliserida. Metil Ester Sulfonat merupakan golongan surfaktan anionic, yaitu surfaktan yang bermuatan negatif pada gugus hidrofilnya atau bagian aktif permukaannya dan dibuat melalui proses sulfonasi dari Fatty Acid Metil Ester (FAME) yang menggunakan pereaksi kimia yang mengandung gugus sulfat atau sulfit. Sulfonasi merupakan penghasil produk turunan yang terbentuk melalui reaksi antara kelompok sulfat dengan minyak, asam lemak dan alkohol lemak. Sulfonasi yang biasa dilakukan adalah dengan mereaksikan minyak, asam lemak atau ester asam lemak dengan NaHSO_3 , H_2SO_4 , $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ atau ClSO_3H (Foster, 1996)

Beberapa hal yang harus dipertimbangkan untuk menghasilkan kualitas MES terbaik adalah rasio mol, suhu reaksi, lama reaksi, konsentrasi grup sulfat yang ditambahkan, bahan untuk sulfonasi, waktu netralisasi, pH dan suhu netralisasi. Proses sulfonasi menghasilkan produk berwarna gelap dan bersifat sangat asam, sehingga dibutuhkan proses pemurnian meliputi kombinasi pemucatan, re-esterifikasi dan netralisasi, tergantung aplikasinya.

2.8 Polymeric Surfactant

Injeksi polimer ke dalam reservoir memiliki tujuan yaitu untuk memperbaiki viskositas fluida pendesak sehingga diharapkan dapat meningkatkan perolehan minyak serta mengurangi mobilitas rasio antara air dengan minyak sehingga dapat meningkatkan efisiensi penyapuan di dalam *reservoir* (Harimurti Wicaksono, 2015).

Polimer digunakan sebagai pengental yang membuat viskositas larutan injeksi besar. Polimer digolongkan sebagai fluida non Newtonian karena karakteristik alirannya kompleks (Lake, 1989)

Karakteristik polimer yang dapat diaplikasikan dalam teknik EOR yaitu harus larut dalam air, memiliki viskositas tinggi pada konsentrasi rendah, mempunyai stabilitas termal yang baik (tidak terdegradasi pada suhu tinggi), memiliki gugus hidrofilik yang bermuatan negatif untuk mengurangi absorpsi polimer pada permukaan batuan, memiliki gugus hidrofilik nonionik untuk meningkatkan ketahanan terhadap zat kimia, memiliki kestabilan mekanik dan salinitas yang baik.

Ada dua jenis polimer yang dapat digunakan dalam aplikasi EOR yaitu polimer sintesis seperti *Hydrolized Polyacrylamide* (HPAM) dan biopolimer seperti kitosan, xantan gum, selulosa, sodium *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) dan *Hydroxyl Ethyl Cellulose* (HEC) (Araghi Moradi, 1989).

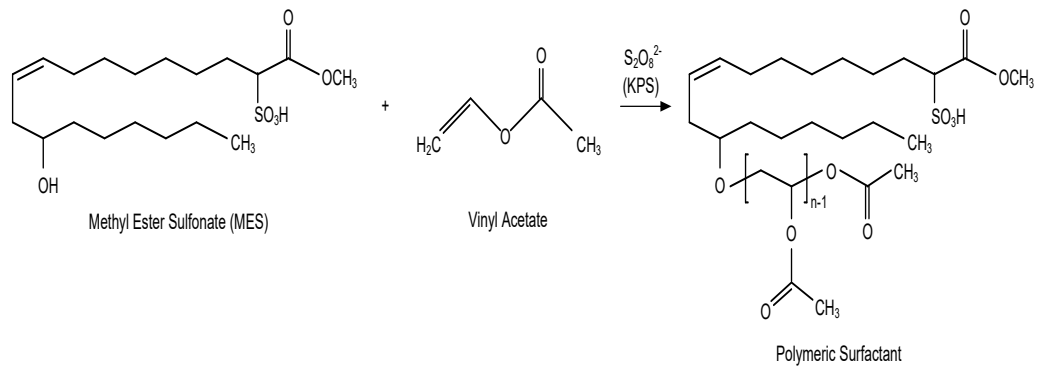
Sintesis *polymeric surfactant* untuk aplikasi EOR telah dilakukan oleh (Elraies, Tan, M., & Abo-Jabal, 2011) dari metil ester berbasis minyak biji jarak. Hasilnya adalah nilai IFT menurun secara signifikan karena penambahan konsentrasi Na_2CO_3 dan mencapai 0.024 mN/m pada 0.8% Na_2CO_3 , seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.1. Diperkirakan reaksi polimerisasi antara MES dengan vinil asetat menjadi *polymeric surfactant* adalah sebagai berikut

Vinyl Acetate Monomer (VAM) merupakan monomer dari *polivinyl acetate*. Memiliki sifat kimia diantaranya dapat bereaksi dengan H_2O_2 membentuk polimer, dapat bereaksi dengan NaOH membentuk etanol, mudah menguap, tidak beracun, dapat larut dalam air dan tidak higroskopis. VAM dapat digunakan untuk membentuk beberapa polimer diantaranya :

- a. Polivinil asetat digunakan untuk memproduksi bahan perekat, produksi cat dan pelapis untuk bahan lunak serta produksi isolasi untuk kawat magnet.
- b. Etilena vinil asetat kopolimer digunakan untuk produksi bahan perekat, pelapis, isolasi dan lain-lain
- c. Polivinil alkohol digunakan untuk produksi bahan perekat (Sari Meiwika Sulistyoningsih, 2014) (SIKerNas, 2012)

Vinil asetat mempunyai nilai T_g 32°C (D. Urban, 2002). Temperatur transisi gelas (T_g) merupakan sifat fisik dari polimer yang menyebabkan suatu polimer memiliki daya tahan terhadap panas atau suhu yang berbeda-beda. Ketika temperatur luar mendekati temperatur transisi gelasnya maka polimer akan mengalami perubahan dari keadaan fisik yang kaku menjadi lunak seperti karet. Tinggi rendahnya nilai T_g berkaitan dengan struktur (*flexibility backbone*) yang dimiliki polimer (Karelson .M., 1997). *Polymeric surfactant* telah berhasil disintesis dari alkohol eter sulfonat menggunakan monomer vinil asetat dan asam akrilat untuk aplikasi EOR dan hasilnya mampu *me-recovery* minyak hingga 44% *oil recovery*, menurut paten no US7691260B2 (Caneba, 2010). Diperkirakan reaksi

polimerisasi antara MES dengan vinil asetat menjadi polymeric surfactant adalah sebagai berikut:



Gambar 2. 4 Reaksi Sintesis polymeric surfactant

BAB III

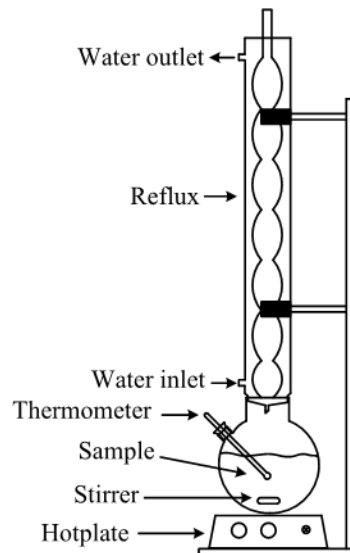
METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

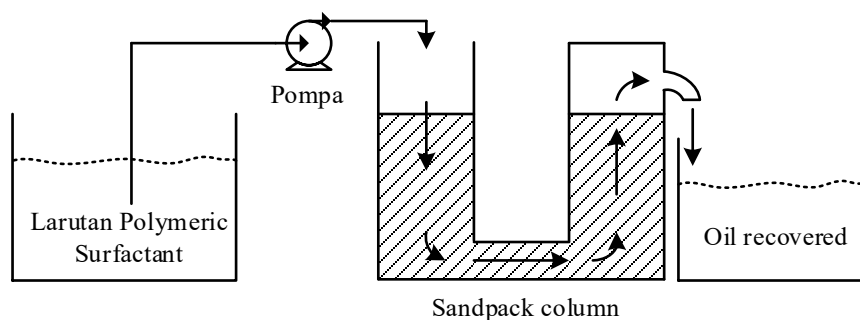
Tabel 3. 1 Daftar Alat

Nama Alat	Spesifikasi
Labu Leher 3	Pyrex
Tabung Kondensor	Pyrex
<i>Hot plate stirrer</i>	Pyrex
Termometer	Iwaki
<i>Magnetic Stirrer</i>	Scilogex
Statip	Pyrex

3.1.1 Rangkaian Alat Percobaan



Gambar 3. 1 Rangkaian Alat Percobaan



Gambar 3. 2 Rangkaian Alat Uji Sandpack Column

3.1.2 Bahan

Daftar bahan yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.2

Tabel 3. 2 Daftar Bahan

Nama Bahan	Spesifikasi
Minyak Goreng Bekas	PT.Bina Karya Prima
Asam Sulfat (H ₂ SO ₄)	Merck, No. Catalog 160314
Natrium Hidroksida (NaOH) 30%	Merck, No. Catalog 109136
Metanol (CH ₃ OH) 99%	Merck, No. Catalog 106009
Aquadest	Lab. Penelitian ITI
KOH/NaOH	Merck
Monomer Vinil Asetat	Merck
K ₂ S ₂ O ₈	

3.2 Variabel Penelitian

3.2.1 Variabel Bebas

- 1) Suhu polimerisasi : 60°C
- 2) Suhu Sulfonasi : 65°C
- 3) Waktu polimerisasi dan Sulfonasi : 90 menit
- 4) Rasio mol MES dengan vinil asetat : 1:0.5,1:1,1:2,1:3,1:4

3.2.2 Variabel Terikat

- 1) Rasio mol ME dan Asam sulfat (0.35 mol : 0.39 mol)
- 2) Suhu dan waktu pencampuran ME dan Asam Sulfat (65°C , 90

menit)

3) Suhu dan waktu pemurnian MES (50°C, 60 menit)

3.3 Rancangan Percobaan

Pembuatan produksi polimer surfaktan ini memerlukan beberapa tahap yang harus dilakukan sebelum terbentuknya minyak jelantah menjadi *polymeric surfactant*. Adapun tahapannya yaitu:

3.3.1 Proses Esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan dengan cara menambahkan H₂SO₄ dengan kadar 98% seberat 0,2 % dari berat minyak jelantah dan metanol 99% sebanyak 1 :2,5 dari berat minyak jelantah. Dan ditambahkan dengan katalis H₂SO₄ Pengadukan menggunakan magnetic stirrer dilakukan selama 60 menit pada suhu 50°C.

3.3.2 Proses Transesterifikasi

Transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan trigliserida yang telah dihasilkan pada proses esterifikasi menjadi biodiesel kemudian direaksikan dengan methanol 99% sebanyak 1:3 dari volume minyak jelantah dan menambahkan katalis KOH sebanyak 1% dari volume minyak jelantah untuk mempercepat reaksi. Kemudian dilakukan pemanasan pada suhu 60°C selama 60 menit dan disertai pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Produk Metil Ester selanjutnya akan diukur kemurniannya dengan menggunakan GC

3.3.3 Prosedur percobaan Sintesis MES

Setelah dilakukan transesterifikasi kemudian tahap selanjutnya yang harus dilakukan yaitu proses reaksi sintesis MES dengan cara mencampurkan 100 mL (0.35 mol) metil ester minyak sawit dan 22 mL (0.39 mol) H₂SO₄ ke dalam reaktor labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Campuran dipanaskan sambil diaduk di atas hotplate *stirrer* pada suhu 65°C selama 1.5 jam. Selanjutnya dilakukan proses pemurnian dan penetralan. Pada proses pemurnian jumlah metanol yang ditambahkan sebesar 40% (persen berat terhadap berat total ME dan H₂SO₄ pada suhu 50°C selama 60 menit. Proses penetralan dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH 30% sampai pH 5-6. Setelah itu produk MES dipisahkan airnya pada bagian bawah dengan corong pemisah. Setelah dilakukan

sintesis MES maka MES tersebut akan diukur densitas dan viskositasnya untuk menghasilkan MES terbaik

3.3.4 Prosedur sintesis *Polymeric Surfactant*

Tahap selanjutnya yaitu sintesis *polymeric surfactant*. Dengan variasi rasio mol PMES terhadap vinil asetat. Proses polimerisasi dilakukan menggunakan labu leher tiga. Surfaktan MES ditambahkan ke larutan vinil asetat dengan rasio mol tertentu lalu ditambahkan inisiator kalium persulfat ($K_2S_2O_8$) yang sudah dinaikkan pH nya menjadi 9 sambil dipanaskan dengan variasi rasio mol PMES terhadap vinil asetat dengan hotplate *stirrer*. Produk *Polymeric Surfactant* kemudian akan diuji densitas, viskositas dan nilai IFT, Hasil terbaik dilakukan uji *contact angle*, gugus fungsi dengan FTIR dan HNMR.

3.3.5 Pengujian Densitas Terhadap PMES

Proses pengujian densitas dilakukan dengan menggunakan alat piknometer. Pengukuran densitas menggunakan piknometer dengan menghitung selisih antara berat piknometer yang telah diisi oleh PMES dan berat piknometer yang belum diisi oleh PMES persatuan volume.

3.3.6 Pengujian Viskositas Terhadap PMES

Proses pengujian viskositas dilakukan dengan menggunakan alat viskometer Oswald. Pengukuran viskositas menggunakan viskometer Oswald dengan mengukur waktu PMES untuk mencapai batas tertentu.

3.3.7 Pengujian PMES menggunakan FTIR

Proses *Furier Transformation Infra Red* (FTIR) dilakukan dengan menggunakan alat spektrofotometer *Furier Transformation Infra Red* (FTIR). Sampel PMES pada rasio mol terbaik dengan suhu $60^\circ C$ dimasukkan ke dalam kuvet. Selanjutnya kuvet yang diisi oleh sample PMES, dimasukkan ke dalam alat spektrofotometer FTIR. Alat spektrofotometer FTIR akan membaca sampel PMES dengan menghasilkan spektrum FTIR.

3.3.8 Uji PMES menggunakan HNMR

Proses *H Nuclear Magnetic Resonance*(HNMR) dilakukan dengan menggunakan

alat spektrofotometer *Nuclear Magnetic Resonance*(NMR). Sampel PMES pada rasio mol terbaik dengan suhu 60°C dimasukan ke dalam tabung reaksi spektrofotometer *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Selanjutnya tabung reaksi dimasukan kedalam spiner plastik untuk memutar sample. Kemudian spiner plastik dimasukan ke dalam spektrofotometer *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) dengan spiner plastik berada ditengah medan magnet. Alat spektrofotometer *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) akan membaca sampel PMES dengan menghasilkan spektrum NMR.

3.3.9 Pengujian *Interfacial Tension* (IFT) Terhadap PMES

Proses *Interfacial Tension* (IFT) dilakukan dengan sample PMES yang dimasukan ke dalam tabung reaksi dengan menggunakan suntikan 1 ml yang didapat dari alat IFT tersebut. Selanjutnya crude oil dimasukan juga ke dalam tabung reaksi menggunakan suntikan yang ukurannya 10 μ ml dengan pengambilan minyak kurang lebih 2 μ ml. Kemudian tabung reaksi tersebut dimasukan ke dalam alat pengukuran IFT, pada surfaktan dengan polimerisasi antara MES dengan VA (*Vinyl Acetate*) tersebut diusahakan harus dalam bentuk droplet karena termasuk ke dalam minyak ringan. Suhu yang digunakan pada alat IFT tersebut adalah suhu reservoir atau suhu surfaktannya. Kemudian tabung reaksi yang telah dimasukan kedalam IFT dengan kecepatan putar sebesar 6000 rpm.

3.3.10 Pengujian Sudut Kontak (*Contact Angle*)

Proses Sudut Kontak (*Contact Angle*) dilakukan dengan sample PMES yang telah dicampurkan dengan brine formasi, oil, dan brine formasi. Sample PMES dimasukan ke dalam jarum suntik khusus dengan suhu sesuai dengan reservoir atau sesuai dengan suhu sample PMES. Selanjutnya sample PMES yang berada didalam jarum suntik khusus diteteskan pada media kaca. Kemudian direkam selama waktu tertentu hingga kondisi sudut kontak stabil.

3.3.11 Uji Kinerja PMES pada *Sandpack Column*

Proses sandpack coloumn dilakukan dengan perbandingan 1:15 pada crude oil dengan pasir putih di dalam sandpack column. Selanjutnya *Polymeric Surfactant* (PMES) di pompakan ke sandpack column. Oleh karena itu, PMES akan

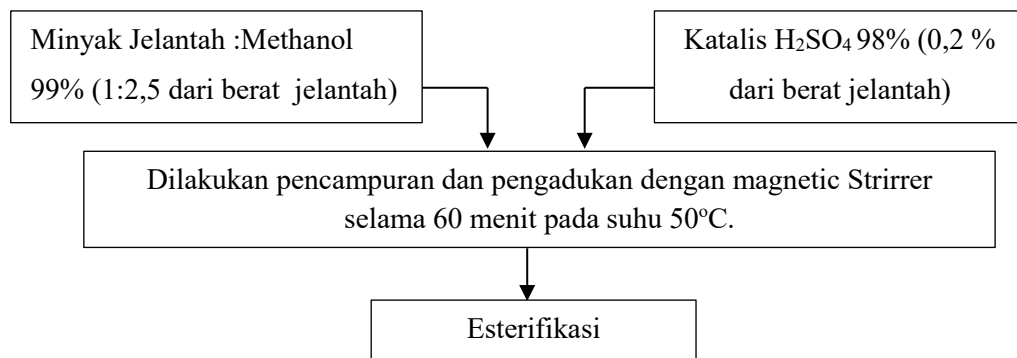
mengangkat crude oil keatas, sehingga crude oil akan keluar dari sandpack coloumn. Crude oil yang keluar dari sandpack column selanjutnya ditimbang untuk mengetahui banyaknya crude oil yang keluar dibagi dengan massa awal crude oil yang dimasukkan. Oleh karena itu, persen recovery adalah massa produk yang keluar dibagi dengan massa awal crude oil dikali seratus persen.

3.3.12 Uji Absorpsi PMES menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Pengujian dilakukan dengan membuat deret standar MES dengan konsentrasi yang telah ditentukan, kemudian dilakukan preparasi sample dengan mencampurkan larutan PMES yang telah divariasikan dengan campuran kerikil dan pasir pada rasio 1:1 terhadap berat PMES. Kemudian sample disimpan pada alat *shaker* selama 30 menit dengan kecepatan 60-80 rpm, lalu sampel dimasukkan ke dalam oven pada suhu 60°C selama 1 jam, dilakukan pengulangan hingga waktu ± 6 jam. Pengujian dilakukan pada panjang gelombang maksimum yang telah ditentukan.

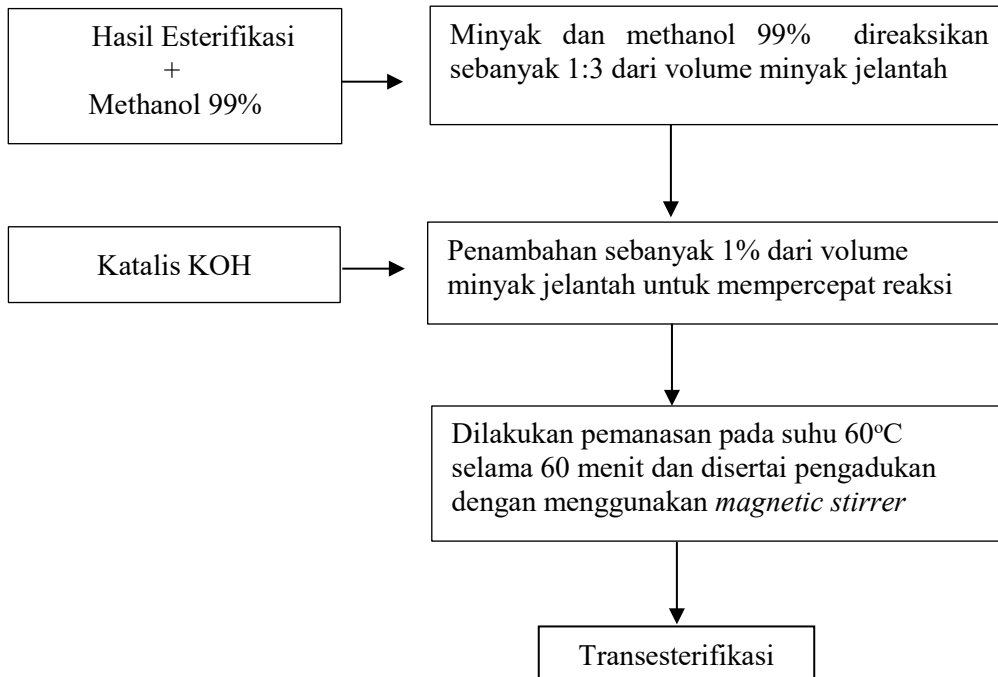
3.4 Diagram Alir Penelitian

3.4.1 Proses Esterifikasi



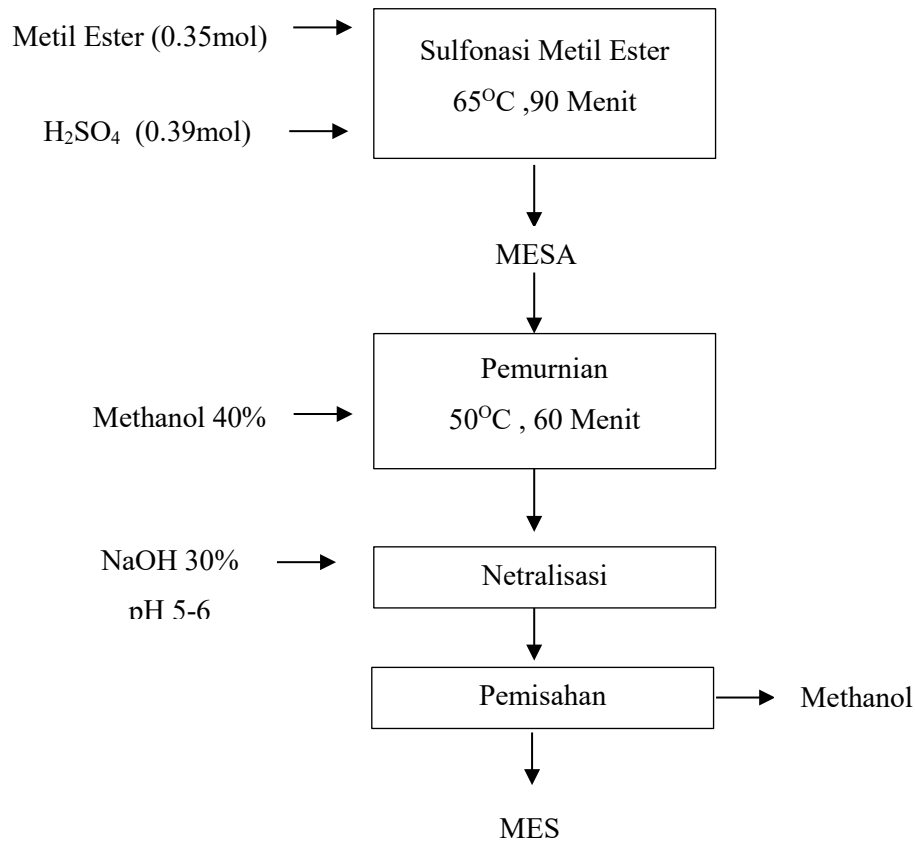
Gambar 3. 3. Esterifikasi Menggunakan Katalis H₂SO₄

3.4.2 Proses Transesterifikasi



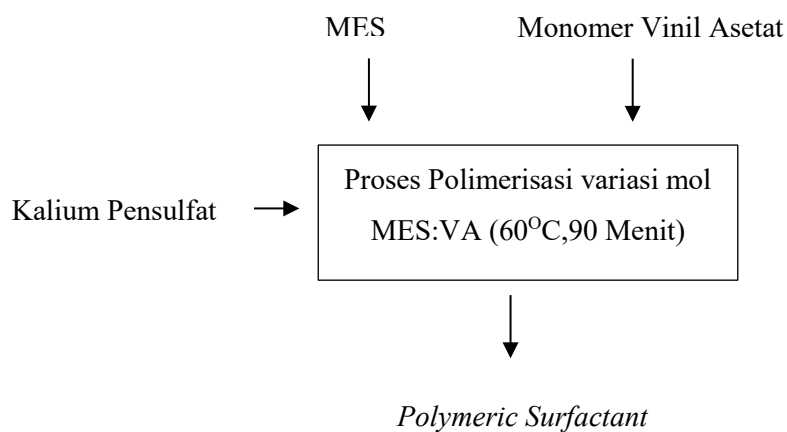
Gambar 3. 4 Transesterifikasi Menggunakan Katalis NaOH

3.4.3 Proses percobaan Sintesis MES



Gambar 3. 5 Proses Percobaan Sintesis MES

3.4.4 Proses Sintesis *Polymeric Surfactant*



Gambar 3. 6. Diagram alir Sintesis *Polymeric Surfactant*

Karakterisasi PMES:

1. Uji Densitas
2. Uji Viskositas
3. Uji FTIR (*Furier Transformation Infra Red*)
4. Uji HNMR (*Nuclear Magnetic Resonance*)
5. Uji IFT (*Interfacial Tension*)
6. Uji Sudut Kontak (*Contact Angle*)
7. Uji Emulsifikasi
8. Uji Kinerja PMES pada *Sandpack Column*
9. Uji Absorpsi PMES dengan Spektrofotometer UV-Vis

Tabel 3. 3 Desain Proses Polimerisasi PMES

Variabel	Satuan	Baseline	Rentang	Parameter uji
Rasio mol MES : VA	mol:mol	1:0,5	1:0,5-1:4	1. Densitas 2. Viskositas 3. IFT 4. FTIR 5. HNMR 6. Contact Angel 7. Emulsifikasi 8. Sandpack Column 9. Spektrofotometer UV-Vis
Suhu Polimerisasi	°C	60	60	
Waktu Polimerisasi	menit	90	90	

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Surfaktan dilakukan melalui 4 tahap reaksi yaitu reaksi esterifikasi, transesterifikasi, sintesis Metil Ester Sulfonat (MES), sintesis Polymeric Surfactant (PMES).

4.1. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi asam lemak bebas dengan alkohol menghasilkan ester dan air. Esterifikasi dalam proses sintesis Polymeric Metil Ester Sulfonat merupakan tahapan awal dimana asam lemak bebas yang terdapat pada minyak jelantah direkasikan dengan senyawa alkohol berupa methanol hingga menghasilkan senyawa ester dan air. Pada penelitian ini dilakukan dengan methanol 99% dengan rasio berat 1:2.5 terhadap berat minyak jelantah. Penggunaan methanol pada penelitian ini karena methanol merupakan jenis alkohol oaling sederhana dan dapat menyebabkan semakin cepatnya reaksi yang terjadi. H_2SO_4 ditambahkan sebanyak 0.2% dari berat volume minyak jelantah dan methanol proses esterifikasi ini berlangsung selama 6 jam pada suhu $50^{\circ}C$. Penggunaan katalis asam berupa H_2SO_4 ini yaitu untuk mempercepat proses reaksi yang terjadi. Sebelum dan sesudah dilakukan proses esterifikasi perlu dilakukan pengujian *Free Fatty Acid* (FFA). Hal ini perlu dilakukan untuk mengetahui kadar FFA, apabila kadar FFA tinggi maka dapat mengakibatkan terjadinya reaksi saponifikasi dimana ketinggian angka penyabunan ini meningkat akan menyebabkan penurunan kadar FAME. Kadar FFA tidak lebih dari 1%. Setelah dilakukan pencampuran dan pengadukan selama 6 jam pada suhu $50^{\circ}C$, kemudian dibilas dengan aquadest. Kemudian dipisahkan lapisan atas dan bawah dengan corong pisah hal ini dilakukan untuk memisahkan adanya 2 fasa yaitu lapisan atas sebagai lapisan organik (produk) dan lapisan bawah cairan (H_2O terbentuk dan sisa pencucian), kemudian diambil bagian atasnya dan dilakukan evaporasi tujuannya adalah memisahkan H_2O yang tidak terpisah saat proses pemisahan menggunakan corong pisah. Hasil pada proses ini yaitu berupa cairan berwarna kuning. Hingga diperoleh data penimbangan beratnya total volume larutan yaitu 917.73mL atau 862.91 gram.

4.2. Proses Transesterifikasi

Transesterifikasi merupakan reaksi untuk mengubah senyawa ester menjadi bentuk ester lainnya melalui pertukaran gugus alkoksi atau suatu proses pembentukan metil ester dengan cara mereaksikan trigliserida dan alkohol dengan katalis basa. Setelah dilakukan proses esterifikasi selanjutnya hasil dari esterifikasi ini dilakukan proses transesterifikasi. Hasil esterifikasi tersebut ditambahkan dengan methanol 99% dengan rasio 1:3 dari volume minyak kemudian ditambahkan katalis. Penambahan katalis ini merupakan jenis katalis basa yaitu KOH sebanyak 1% dari volume minyak kemudian dilakukan pemanasan selama 1 jam pada suhu 60°C, kemudian dilakukan proses evaporasi untuk memisahkan antara ME dan gliserol yang terdapat pada proses transesterifikasi ini.

Adanya kegagalan pada batch 1 dan 2, sehingga data perhitungan pada tabel tersebut diinput mulai pada saat batch 3. Kegagalan tersebut menyebabkan data tidak dapat digunakan lagi. Berdasarkan data pada tabel ini untuk setiap batchnya ada perbedaan antara pada saat proses esterifikasi dan proses evaporasi. Pada proses transesterifikasi dari hasil evaporasi diperoleh produk ME murni dimana ME sudah terpisahkan dari lapisan gliserol dan methanol sisa. Produk ME yang terbentuk berwarna kuning jernih, fasa nya cair dan ketika dipegang teksturnya sedikit seperti minyak tetapi tidak terlalu pekat jika dibandingkan dengan Metil Ester sintetis dari pabrik maka memiliki kemiripan dari ciri fisiknya.

4.3 Proses Sulfonasi

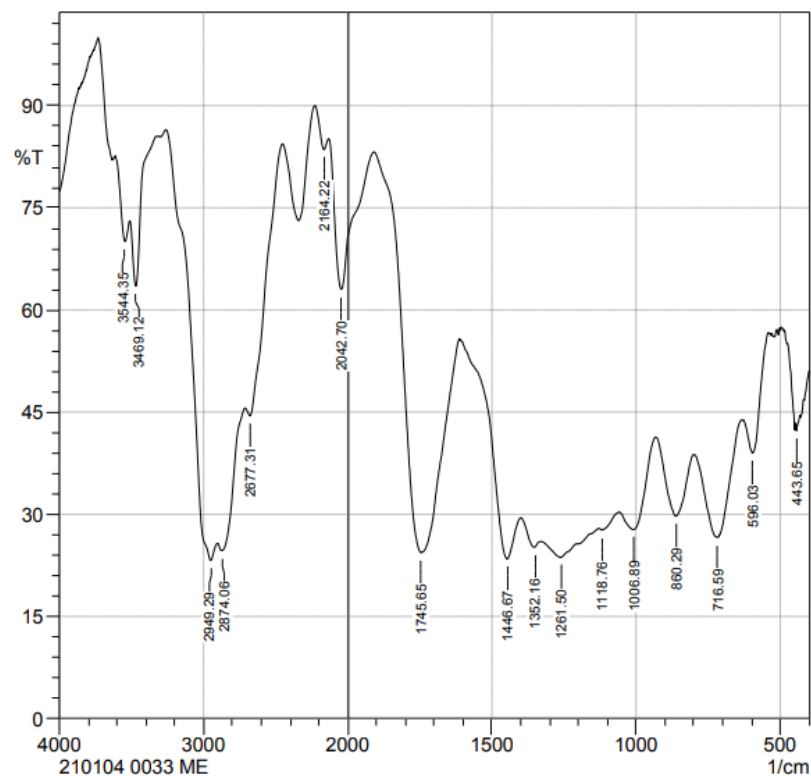
Pada proses sulfonasi terjadi pembentukan surfaktan dimana metil ester yang berasal dari proses transesterifikasi direaksikan dengan H₂SO₄. Dengan proses sulfonasi metil ester akan diubah menjadi metil ester sulfonat (MES) yang merupakan jenis surfaktan yang ramah lingkungan. Kemudian ditambahkan methanol 40% yang bertujuan sebagai proses pemurnian pada suhu 50°C selama 60 menit. Dilakukan proses penetralan kembali dengan NaOH 30% hingga pH mencapai 5-6. Kemudian didiamkan beberapa saat hingga membentuk 3 lapisan dan dilakukan evaporasi. Lapisan ini yaitu berupa lapisan bawah merupakan Air, Lapisan tengah adalah asam lemak, dan lapisan atas adalah hasil Sulfonasi Metil

Ester. Hal tersebut bisa terjadi karena ada reaksi hidrolisis pada saat proses penetralan sehingga hasil yang didapat terbentuk 3 lapisan. Setelah dilakukan pemurnian yang di dapat 3 lapisan, selanjutnya dilakukan pemisahan. Pemisahan dilakukan dengan menggunakan rotary evaporator dan yang diambil adalah bagian atas yaitu hasil Sulfonasi Metil Ester. Berdasarkan hasil pengujian kemudian didapat massa jenis MES yaitu 0.914 g/mL

4.4 Proses Polimerisasi

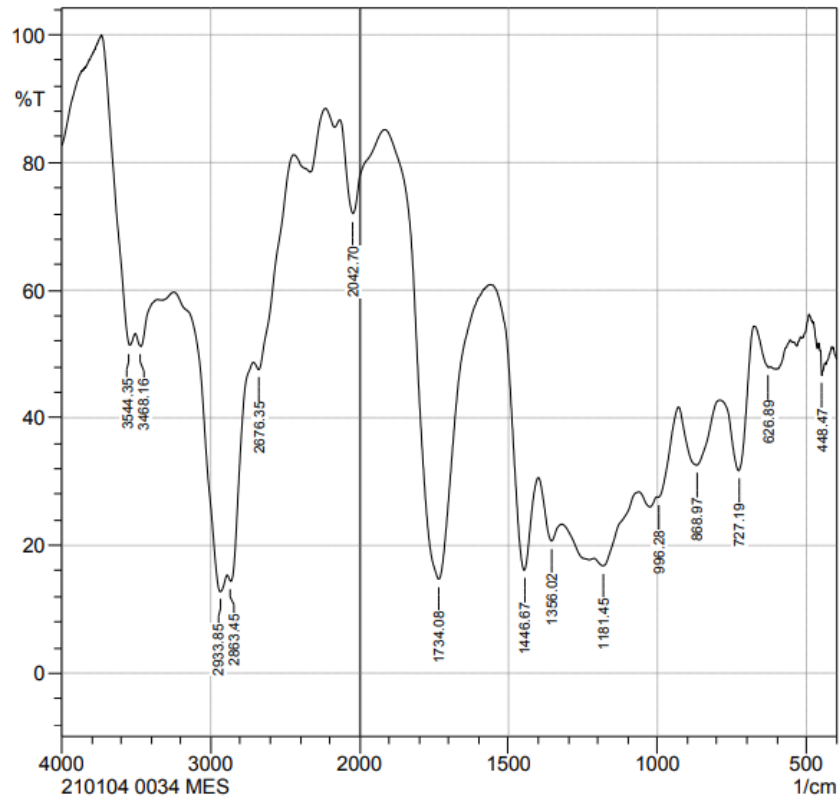
Tahapan terakhir pada sintesis PMES yaitu polimerisasi. Dimana proses ini merupakan proses yang mereaksikan MES dengan monomer Vinil Asetat. Pada tahap ini dilakukan beberapa variasi mol. Ada 5 perbandingan mol mes dengan vinil asetat. Perbandingan ini dapat dilihat pada tabel 3.3. Proses ini dilakukan dengan menggunakan suhu 60°C selama 90 menit.

4.5 Pengujian FTIR pada metil ester



Gambar 4. 1. Spektrum FTIR Metil Ester

4.6. Pengujian FTIR pada metil ester sulfonat



Gambar 4. 2. Spektrum FTIR Metil Ester Sulfonat

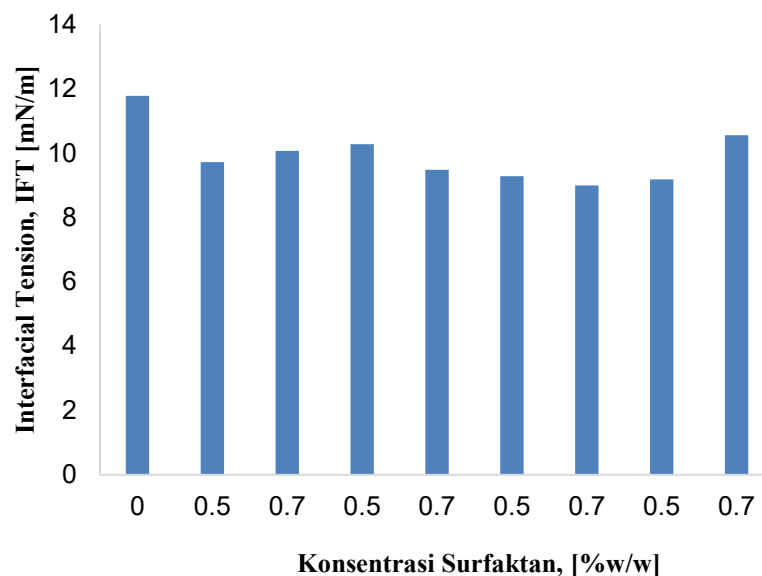
Sebelum dilakukan uji spektrum FTIR terlebih dahulu dilakukan uji Interfacial Tension (IFT) tujuannya agar diketahui variasi rasio mol PMES terbaik, sehingga pengujian dengan Spektrofotometer FTIR lebih efisien karena dilakukan pada sample dengan variasi mol terbaik. Produk PMES dilakukan pengujian secara kualitatif menggunakan instrumen spektrofotometer FTIR dengan tujuan untuk melihat gugus fungsi dari produk PMES yang dihasilkan.

Berdasarkan gambar 4.1 pada absorbansi $1745,65 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus C=O yang khas dari senyawa ester. Sementara berdasarkan gambar 4.2 menunjukkan hasil spektrum pada regangan C=O pada puncak absorbansi $1734,08 \text{ cm}^{-1}$. Pada gambar 4.1 CH₃ berada pada dipuncak $2874,06\text{-}2949,29 \text{ cm}^{-1}$ sedangkan pada gambar 4.2 CH₃ berada pada dipuncak $2863,45\text{-}2933,85 \text{ cm}^{-1}$. Pada gambar 4.1 Gugus sulfonat (S=O) ada dibilangan gelombang $1261,50\text{-}1006,89 \text{ cm}^{-1}$ Berdasarkan gambar 4.2 Gugus sulfonat (S=O) ada dibilangan gelombang $1356,02\text{-}$

996,28 cm^{-1} . Pada gambar 4.1 diperkirakan bahwa perubahan puncak absorbansi dari 2949,29 cm^{-1} menjadi 3469,12 cm^{-1} .

4.5.2 Uji Interfacial Tension (IFT)

Berdasarkan gambar dibawah ini kita dapat mengetahui nilai IFT pada sampel PMES dengan perbandingan MES :VA (1:2) dengan nilai IFT 8.992 mN/m. Kurang baiknya perolehan data ini kemungkinan disebabkan oleh beberapa faktor salah satunya adalah disebabkan bahan baku yang digunakan yaitu metil ester berbasis minyak jelantah sehingga pada proses esterifikasi dan transesterifikasi diperlukan treatment yang tepat agar metil ester yang dihasilkan lebih baik. Apabila metil ester yang dihasilkan sudah cukup baik kemungkinan pada proses selanjutnya baik proses sulfonasi maupun polimerisasi maka akan dihasilkan produk MES dan PMES yang lebih baik. Jika dibandingkan dengan variasi rasio mol yang lainnya sampel PMES dengan variasi mol (1:2) ini memiliki kemungkinan bahwa PMES dapat mengikat lebih banyak minyak didalam reservoir. Data grafik perolehan hasil pengujian dapat kita lihat pada grafik 4.1



Gambar 4. 3. Hasil Pengujian IFT PMES

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan uji FTIR, terlihat bahwa *polymeric surfactant* telah berhasil terbentuk. Berdasarkan uji *Interfacial tension* (IFT), diperoleh nilai IFT terendah yaitu 8.992 mN/m pada rasio mol MES terhadap vinil asetat 1:2 dengan konsentrasi 0.7%.

5.2. Saran

Sehubungan hasil penelitian yang kurang begitu baik terutama untuk parameter *Interfacial Tension* (IFT), maka disarankan agar memastikan dahulu konsentrasi metil esternya cukup tinggi agar hasil metil ester sulfonat (MES) dan *polymeric surfactant* yang diperoleh memiliki nilai IFT yang sangat rendah untuk aplikasi EOR.

DAFTAR PUSTAKA

- Araghi Moradi, D. P. (1989). Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. *SPE Paper 13033*, 189-198.
- Babu, K., Pal, N., Saxena, V. K., & Mandal, A. (2015). Synthesis and characterization of a new polymeric surfactant for chemical enhanced oil recovery .
- BPMIGAS. (2009). *Spesifikasi Teknis Surfaktan untuk Aplikasi EOR*. Jakarta: BPMIGAS.
- Caneba, G. (2010). *Multifunctional multipolymeric surfactant for oil and bitumen recovery and other application* . US Patent.
- D. Urban, T. .. (2002). *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*.
- Danov, K., Stanimirova, R., Kralchevsky, P., Basheva, E., Ivanova, V., & Petkov, J. (2015). Sulfonated Methyl Esters of Fatty Acids in Aqueous Solutions: Interfacial and Micellar Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 12.
- Elraies, K. A., Tan, I. M., M. T., & Abo-Jabal, A. (2011). Development of a New Polymeric Surfactant for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Petroleum Science and Technology*, 29, 1521–1528.
- Eni, H. (2017). SURFAKTAN BERBASIS MINYAK SAWIT UNTUK APLIKASI ENCHANCED OIL RECOVERY (EOR) PADA LAPANGAN MINYAK INTERMEDIET. 4-5.
- Farn, R. J. (2006). *Chemistry and Technology of Surfactants*.
- Foster. (1996). Sulfonation and Sulfation Processes. *The Chemithon Corporation*.
- Harimurti Wicaksono, S. A. (2015). Karakterisasi Larutan Polimer KYPAM HPAM Untuk Injeksi dalam Enchanced Oil Recovery (EOR). *Jurnal Rekayasa Proses Volume 9 No.1*, 9-15.
- Imelda, D. (2012). PENGARUH LAMA PERIODE START UP PADA PROSES PEMBUATAN METHYL ESTER SULFONAT (MES) DARI METIL ESTER STEARIN. 6-7.
- Jin, Y., Tian, S., Guo, J., Ren, X., Li, X., & Gao, S. (2016, March 25). *Synthesis, Characterization and Exploratory Application of Anionic Surfactant Fatty Acid Methyl Ester Sulfonate from Waste Cooking Oil*. Yunnan: Kunming University of Science and Technology.

- Karelson .M., K. A. (1997). Quantitive Structure Property Relationship (QSPR) Correlation of Glass Transition of High Moleculer Weight Polymers. 300-304.
- Keshak Babu, N. P. (2016). Synthesis and Characterization of New Polymeric Surfactant for Chemical Enhanced Oil Recovery. 1-10.
- Khaled A.Elraies, I. M. (2010). The Synthesis and Performance of Sodium Methyl Ester Sulfonate for Enhanced Oil Recovery. *Petroleum Science and Technology*.
- Lake, L. (1989). Enhanced Oil Recovery.
- Mathenson, K. (1996). Formulation of Houshold and Industrial Detergents.
- Mira Rivai, T. T. (2011). PENENTUAN KONDISI PROSES PRODUKSI SURFAKTAN MES UNTUK EOR PADA BATUAN KARBONAT. *JURNAL 6- Penentuan Kondisi Proses Produksi Surfaktan Mes Untuk Aplikasi EOR pada Batuan Karbonat*, Volume 1 No 1.
- Norman C. Foster, P. P. (1997). Sulfonation and Sulfation Processes . *CHEMITON*.
- Patrizio Raffa, A. A. (2016). Polymeric Surfactants for Enhanced Oil Recovery : a Review. *Petroleum Science and Engineering*, 1-33.
- Rakhmad Faizal Yudha, A. S. (2006). Identifikasi Komponen FAME(Fatty Acid Methyl Ester) pada Biodiesel yang Disintesis dari Minyak Goreng Bekas. (pp. 93-94). Surabaya: Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya.
- Resi Levi Permadani, M. I. (2018). Utilization of waste cooking oil as raw material for synthesis of Methyl Ester Sulfonates (MES) surfactant. *IOP Convergence Series :Eearth and Enviromental Sience* (pp. 1-8). U Publishing.
- Rismawati Rasyid, U. K. (2014). Pengaruh Zat Aditif Urea terhadap Kuantitas Biodiesel Pada Reaksi Transesterfikasi.
- Rivai M, T. T. (2006). Enhanced Oil recovery (EOR) Chemicals and Formulations. *Aczo Nobel Surfactants*, 41-49.
- Sana, A. W., & Zubaidi. (2017). *The Application Of Palm Oil Surfactant For Textile Scouringbleaching And Dyeing*.
- Sari Meiwika Sulistyoningsih, L. A. (2014). SINTESIS PEREKAT POLIVINIL ASETAT BERBASIS PELARUT METANOL YANG TERSTABILKAN OLEH DISPONIO. *Jurnal Sains dan Seni POMITS No. 1*, 1-5.
- Schramm, L. L. (2000). Surfactants : Fundamentals and Application in Petroleum Industry.

- Sharma YC, B. S. (2008). Advancements in Development and Characterization of Biodiesel. 73.
- Sheats WB, B. M. (2002). Methyl Ester Sulfonate Products. *The Chemithon Corporation*.
- SIKerNas, P. O. (2012). Vinil Asetat. 1-11.
- Sri Hidayati, N. G. (2012). OPTIMASI PRODUKSI METIL ESTER SULFONAT DARI METIL ESTER MINYAK JELANTAH. 1.
- Supriningsih, D. (2010). *PEMBUATAN METIL ESTER SULFONAT (MES) SEBAGAI SURFAKTAN UNTUK ENHANCED OIL RECOVERY (EOR)*. Depok: Dwi Supriningsih.
- Vicente G, M. M. (2004). Integrated Biodiesel Production : a Comparison of Different Homogenous Catalysts System. *Bioresource Technol* 92, 297-305.
- Wang, Y. S. (2006). Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil. *Molecular Catalysis*, 107-112.
- Watkins, C. (2001). All eyes are on Texas.
- Ye, L., Huang, R., Wu, J., & Hoffmann, H. (2004). Synthesis and rheological behaviour of poly[acrylamide–acrylic acid–n-(4-butyl) phenylacrylamide] hydrophobically modified polyelectrolytes. *Colloid Polymer Sci*, 282, 305–313.
- Zeron, L. R. (2012). *Introduction To Enhanced Oil Recovery Processes And Bioremediation of Oil Contaminated Sites*. Malaysia: Khaled Abdalla Elraies and Isa M.Tan.
- Zhong, X., Liu, D., Shi, X., Zhao, H., Pei, C., Zhu, T., . . . Zhang, F. (2018). Characteristics and functional mechanisms of clay-cement stabilized three-phase nitrogen foam for heavy oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.

LAMPIRAN

Tabel L. 1 Data Transesterifikasi batch 3

Batch 3					
Proses Transesterifikasi			Proses Evaporasi		
V FAME	200	mL	Massa Sebelum Evap	647.88	gram
Massa FAME	177.94	gram	Massa ME	117.09	gram
VCH4OH	600	mL	Massa Gliserol	97.12	gram
Massa KOH	1.7794	gram	Volume ME	180	mL
Massa KOH	1.80	gram	Volume Gliserol	120	mL
			M Metanol Teruapkan	398.06	gram
			V Metanol Teruapkan	550	mL

Tabel L. 2 Data Transesterifikasi batch 4

Batch 4					
Proses Transesterifikasi			Proses Evaporasi		
V FAME	200	mL	Massa Sebelum Evap	632.5	gram
Massa FAME	178.25	gram	Massa ME	238.02	gram
VCH4OH	600	mL	Massa Gliserol	46.42	gram
Massa KOH	1.7825	gram	Volume ME	230	mL
Massa KOH	1.80	gram	Volume Gliserol	60	mL
			M Metanol Teruapkan	383.6	gram
			V Metanol Teruapkan	495	mL

Tabel L. 3 Data Transesterifikasi batch 5

Batch 5					
Proses Transesterifikasi			Proses Evaporasi		
V FAME	200	mL	Massa Sebelum Evap	637.81	gram
Massa FAME	179.23	gram	Massa ME	193.39	gram
VCH4OH	600	mL	Massa Gliserol	50.14	gram
Massa KOH	1.7923	gram	Volume ME	240	mL
Massa KOH	1.80	gram	Volume Gliserol	65	mL
			M Metanol Teruapkan	507.29	gram
			V Metanol Teruapkan	690	mL

Tabel L. 4 Data Transesterifikasi batch 6

Batch 6					
Proses Transesterifikasi			Proses Evaporasi		
V FAME	200	mL	Massa Sebelum Evap	639.62	gram
Massa FAME	179.63	gram	Massa ME	177.12	gram
VCH4OH	600	mL	Massa Gliserol	49.50	gram
Massa KOH	1.7963	gram	Volume ME	230	mL
Massa KOH	1.80	gram	Volume Gliserol	60	mL
			M Metanol Teruapkan	497.2504	gram
			V Metanol Teruapkan	628	mL