

PENGARUH EPOKSIDASI MINYAK BIJI NYAMPLUNG (*calophylluminophyllum L*) DAN KOSURFAKTAN TERHADAP KINERJA SODIUM LIGNOSULFONAT (SLS) UNTUK ENHANCED OIL RECOVERY (EOR)

Fitriani^{a)*}, SuryoPurwono^{a)}, dan Ahmad Tawfiequrrahman^{a)}

^{a)}Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Jl. Grafika No. 2, Yogyakarta 55281

*Email: fitrianiakhmad23@gmail.com

Abstrak

Rendahnya kemampuan produksi minyak bumi Indonesia disebabkan karena lapangan minyak Indonesia sebagian besar merupakan sumur-sumur tua (mature fields), sehingga produksi minyaknya rendah. Dalam rangka menanggulangi turunnya produksi minyak bumi, telah dikembangkan teknologi Enhanced Oil Recovery (EOR). Salah satuteknologi EOR yaitu injeksi kimia yang dapat berupa surfaktan. Senyawa epoksida dibuat dari minyak biji nyamplung (*calophylluminophyllum L*) yang terlebih dahulu disabunkan. Reaksi epoksidasi dilakukan secara *in-situ* yang terdiri dari asam asetat dan hydrogen peroksida dan tahap selanjunya adalah reaksi asam perasetat dengan sabun. Reaksi dilakukan dalam reaktor batch yang dilengkapi pengaduk dengan variasi suhu 30, 40, 50, dan 60°C dengan variasi waktu reaksi selama 15, 30, 60, dan 90 menit. Model kinetika reaksi epoksidasi diasumsikan mengikuti model *pseudo-first* dan berdasarkan persamaan Arrhenius diperoleh konstanta kecepatan reaksi epoksidasi minyak biji nyamplung adalah $16333,93 \exp\left(-\frac{45,96 \text{ kJ/mol}}{T}\right)$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan 1-oktanol memberikan hasil yang lebih baik dibandingkankan 1-dekanol, dengan nilai IFT sebesar $2,2 \times 10^3 \text{ mN/m}$.

Kata kunci : Enhanced Oil Recovery (EOR), epoksidasi, kosurfaktan, minyak biji nyamplung , sodium lignosulfonat (SLS)

PENDAHULUAN

Salah satu bahan potensial untuk pembuatan surfaktan adalah tandan kosong kelapa sawit (TKKS). Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan salah satu limbah padat dari produksi minyak sawit, yang saat ini telah dimanfaatkan sebagai bahan baku dibeberapa industri kertas. Namun permasalahan limbah TKKS belum terselesaikan secara tuntas, karena industri kertas juga menghasilkan limbah lindi hitam (*black liquor*) yang mengandung lignin hingga 46% (Sjöström, 1995). Salah satu cara untuk meningkatkan nilai ekonomi serta memanfaatkan jumlah limbah adalah dengan mengubah lignin menjadi Sodium Lignosulfonat (SLS).

Sodium Lignosulfonat (SLS) termasuk dalam surfaktan anionik karena memiliki gugus sulfonat dan garamnya yang merupakan anion (kepala) dan gugus hidrokarbon sebagai ekor. Pemanfaatan SLS banyak digunakan pada berbagai industri, salah satunya sebagai penstabil sehingga sangat berpotensi untuk diaplikasikan dalam industri pengeboran minyak.

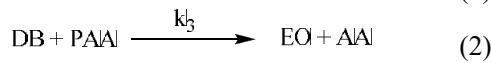
Selama ini surfaktan yang umum digunakan pada industri perminyakan

merupakan surfaktan berbasis petroleum (*Petroleum sulfonat*). Surfaktan ini memiliki kinerja maksimal dalam menurunkan IFT, bahkan dilaporkan mencapai 0,1 $\mu\text{N/m}$ (Salager, 2002), namun harganya yang relatif mahal, bersifat tidak terbarukan dan tidak ramah lingkungan.

Peningkatan kinerja SLS akan semakin maksimal dengan adanya penambahan suatu senyawa epoksida dan kosurfaktan. Senyawa epoksida dibuat dengan menggunakan minyak biji nyamplung. Ikatan rangkap dua yang ada pada minyak biji nyamplung berkisar 66%. Saat ikatan rangkap dua dan asam peroksida direaksikan, maka akan terbentuk senyawa epoksida. Penambahan kosurfaktan akan mengurangi adanya gaya tolak-menolak antar muatan surfaktan. Sehingga kelemahan SLS dalam menurunkan IFT diharapkan dapat diperbaiki melalui penambahan epoksida minyak biji nyamplung dan suatu kosurfaktan. Penelitian ini bertujuan pengaruh epoksida minyak biji nyamplung terhadap SLS dalam menurunkan IFT. Kemudian untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap kinetika reaksi epoksida minyak biji nyamplung. Selain itu untuk mengetahui pengaruh penambahan

kosurfaktan terhadap SLS dalam menurunkanIFT.

Reaksi epoksidasi dilakukan melalui 2 metode, yang pertama asam perasetat dibuat terlebih dahulu dengan mereaksikan asam asetat dengan hidrogen peroksid yang selanjutnya digunakan untuk reaksi epoksidasi. Metode kedua adalah reaksi epoksidasi secara *in-situ*, dimana asam perasetat dibuat serentak dengan reaksi epoksidasinya (Gandkk, 1992). Reaksi epoksidasi dilakukan pada jenis reaktor *batch*⁽⁴⁾ dengan persamaan reaksi epoksidasi ditunjukkan pada persamaan (1) dan (2).



Dimana,

AA = Acetic Acid

EO = Epoxidized Oil

PAA = Peroacetic Acid

DB = Double Bond

k_1, k_2, k_3 = Reaction Rate Constant

Jika diasumsikan bahwa hidrogen peroksid yang digunakan harus berlebih maka dapat diasumsikan bahwa reaksi adalah reaksi *pseudo-first order* terhadap konsentrasi ikatan rangkap (*double bond*). Maka persamaan laju dapat dinyatakan sebagai :

$$\frac{-d[DB]}{dt} = k [DB] \quad (3)$$

$$k = k_3 [PAA]$$

Jika X merupakan konversi ikatan rangkap dalam minyak, maka konsentrasi ikatan rangkap dapat dituliskan seperti persamaan 4 :

$$[DB] = [DB]_0 (1 - X) \quad (4)$$

$$\ln k = \ln A_r - \frac{Ea}{RT}$$

Dengan :

k = konstanta kecepatan reaksi

T = suhu reaksi

A_r = faktor tumbukan

R = konstanta gas ideal

Ea = Energi aktivasi

METODOLOGI

Bahan Baku

Sodium Lignosulfonat(SLS) diperoleh dari Weifang Longstar Chemical Inc. Shandong, China. Minyak biji Nyamplung

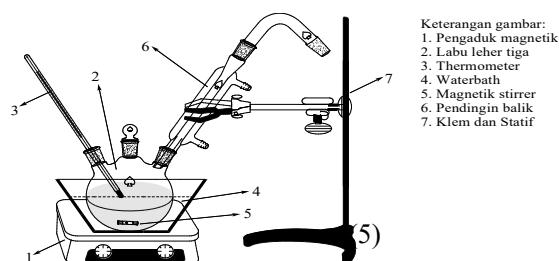
diperoleh dari Purworejo. Kosurfaktan: 1-Dekanol dan 1-Oktanol 99% diperoleh dari Sigma-Aldrich Co. LLC. Bahan saponifikasi digunakan NaOH 5 M dan Etanol 96%. Bahan epoksidasi digunakan Hidrogen peroksid 50% dan Asam asetat glasial. Katalis pada reaksi epoksidasi digunakan Asam sulfat 98%. Air injeksi untuk formulasi diambil dari Lapangan Tempino PT. Pertamina (Persero).

Tahap Saponifikasi

Proses saponifikasi dilakukan pada Suhu 100°C (Escrig dan Martin, 2000). Terlebih dahulu larutan NaOH 10 mL direaksikan dengan etanol 10 mL, selanjutnya direaksikan dengan minyak biji Nyamplung 10 mL yang telah dipanaskan. Produk yang dihasilkan berupa sabun dan gliserol. Pemisahan kedua produk dilakukan dengan penambahan larutan NaCl jenuh sampai terbentuk gumpalan (Campbell, 2009).

Tahap Epoksidasi

Proses epoksidasi menggunakan metode *in situ*, dimana reaktan direaksikan secara bersamaan. Katalis yang digunakan adalah asam sulfat (H₂SO₄). Bahan baku yang digunakan berupa sabun 5 gram, hidrogen peroksid 8 mL dan asam asetat 12 mL. Perbandingan hidrogen peroksid dan asam asetat sebesar 1:1,4 (Gebelein, 2005). Suhu dan waktu operasi menjadi variabel. Kecepatan pengadukan pada *hot plate* dilakukan pada 500 rpm.



Gambar 1. Rangkaian analatepoksidasi

Tahap Analisis

Bilangan iodin dapat diasumsikan sebagai kebalikan dari konsentrasi asam lemak yang berubah menjadi senyawa epoksida. Pengukuran bilangan iodin dilakukan dengan Metode Wijs.

Perhitungan (AOAC-Association of Official Analytical Chemists Method (Teke, 2014)

Bilangan iodine

$$\frac{mL Na_2S_2O_3 \text{ blangko} - mL Na_2S_2O_3 \text{ sampel} \times N Na_2S_2O_3 \times 12}{g \text{ sampel}}$$

Konversi asam lemak minyak biji nyamplung dihitung dengan persamaan:

konversi

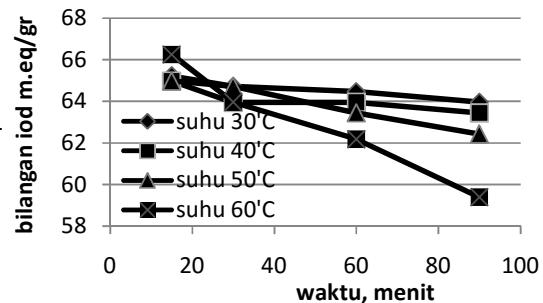
$$\frac{\text{bilangan iodin awal} - \text{bilangan iodin akhir}}{\text{bilangan iodin awal}}$$

Tahap Formulasi

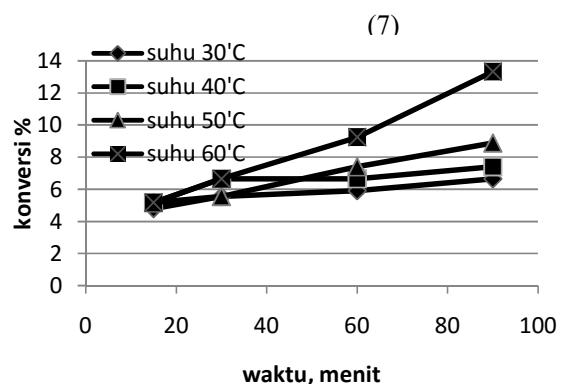
Bahan baku untuk membuat formula adalah Sodium lignosulfonat (SLS), epoksida, kosurfaktan, dan air injeksi sebagai pelarut. Epoksida yang digunakan adalah hasil proses epoksidasi dengan konversi tertinggi. Proses formulasi dilakukan pada Suhu 70°C dengan skala putaran 500 rpm pada *hot plate*. Waktu perlakuan selama 3 jam (AOCS, 1989).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini diamati pengaruh suhu terhadap kinetika reaksi epoksida minyak biji nyamplung. Suhu divariasikan dari 30, 40, 50, dan 60°C . Waktu reaksi divariasikan antara 15, 30, 60, dan 90 menit. Perlakuan variasi suhu dan waktu reaksi dilakukan untuk memperoleh suhu dan waktu optimum yang memberikan konversi epoksida terbaik. Metode yang digunakan adalah metode *in situ*, dimana reaktan direaksikan secara bersamaan. Sebelumnya telah dilakukan tahap awal yaitu tahap saponifikasi. Didapat hasil terbaik pada suhu 60°C dengan waktu reaksi 90 menit. Konversi yang diperoleh 13,3%, ini dapat dibuktikan dengan analisis bilangan iod (Ariska, 2011). Berdasarkan dari nilai bilangan iodin yang diperoleh melalui analisis hasil penelitian, maka nilai konversi ikatan rangkap dua tiap waktu dapat diperoleh. Konversi tiap waktu pada berbagai suhu dilihat pada gambar 2 dan gambar 3.



Gambar 2. Grafik hubungan bilangan iod terhadap waktu.

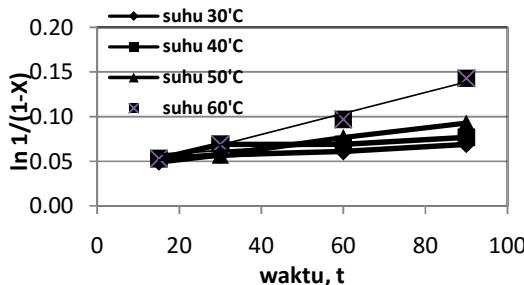


Gambar 3. Grafik hubungan konversi terhadap waktu.

Nilai konversi paling baik diperoleh pada suhu 60°C dengan waktu reaksi 90 menit. Hasil ini sejalan dengan penelitian Tayde *et al.*, yang melaporkan bahwa pada suhu 60°C dengan waktu reaksi selama 6 jam, konversi epoksida yang diperoleh mencapai 83% (Ketaren, 1984). Semakin lama waktu reaksi maka kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbuhan semakin luas (Taydedkk, 2011). Disamping itu ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak biji nyamplung semakin banyak mengalami oksidasi pembukaan ikatan rangkap oleh asam peroksiformat. Hal yang relatif sama juga diperoleh dari penelitian sebelumnya (Mira dkk, 2011) yang menghasilkan nilai konversi hingga 83% dengan waktu 7 jam pada suhu 55°C (Mungroodkk, 2008). Perbedaan waktu reaksi dari penelitian ini dimungkinkan karena perbedaan bahan baku katalis dan metode pendahuluan yang dipakai. Serta perbedaan laju konversi ke senyawa oksiran dipengaruhi dari proses saponifikasi. Proses saponifikasi menjadikan minyak lebih mudah terepoksidasi.

Berdasarkan pendekatan bahwa reaksi epoksidasi mengikuti model *pseudo-first order*, terhadap konsentrasi ikatan rangkap, maka

kontanta laju reaksi dihitung dengan persamaan (3) sampai (5). Sehingga diperoleh grafik hubungan $\ln 1/(1-X)$ terhadap waktu reaksi untuk tiap suhu reaksi ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4. Grafik hubungan $\ln 1/(1-X)$ terhadap waktu pada berbagai suhu

Hasil linearisasi pada berbagai suhu ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel1. Persamaan Linear pada berbagai suhu

Suhu (°C)	Persamaan Linear	k
30	$y = 0,00024x + 0,04737$	0,00024
40	$y = 0,00026x + 0,05436$	0,00026
50	$y = 0,00055x + 0,04304$	0,00055
60	$y = 0,00118x + 0,03320$	0,00118

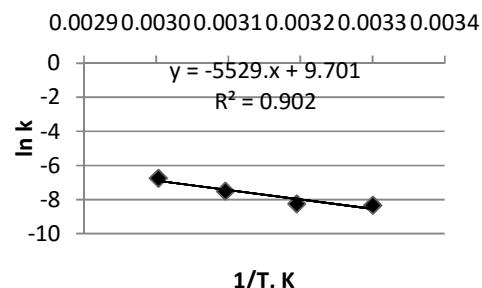
Kemudian melalui persamaan 5, maka diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi (k). Nilai konstanta kecepatan reaksi pada tiap suhu percobaan dapat digunakan untuk menentukan energi aktivasi dan faktor tumbukan pada percobaan. Tabel 3 menunjukkan nilai konstanta kecepatan reaksi pada berbagai suhu.

Tabel 2. Nilai konstanta kecepatan reaksi

Suhu, K	waktu, t	1/T, K	k	ln k
303	15	0,00330	0,00024	-8,33487
313	30	0,00319	0,00026	-8,25483
323	60	0,00310	0,00055	-7,50559
333	90	0,00300	0,00118	-6,74224

Nilai konstanta kecepatan reaksi pada tiap suhu percobaan dapat digunakan untuk menentukan energi aktivasi dan faktor tumbukan pada percobaan. Hubungan antara konstanta laju reaksi dengan suhu ditunjukkan persamaan (6). Konstanta laju reaksi di peroleh dari linearisasi $\ln k$ terhadap $1/T$. Parameter laju reaksi dapat dicari dengan menggunakan

persamaan Arrhenius. Hubungan $\ln k$ versus $1/T$ ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik hubungan $\ln k$ terhadap $1/T$

Berdasarkan persamaan dari grafik pada gambar 5 diperoleh data konstanta laju reaksi,

$$k = 16333,93 \exp\left(-\frac{45,96 \text{ kJ/mol}}{T}\right)$$

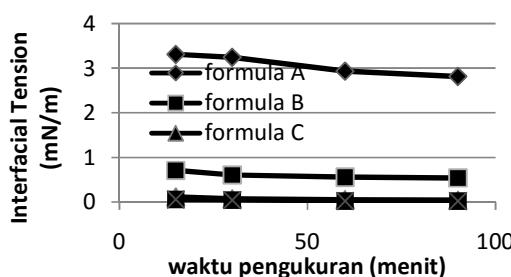
Penelitian ini sejalan dengan penelitian Naidir dkk (2011) yang memperoleh nilai Energi aktivasi sebesar 69,4 kJ/mol pada zona suhu rendah dan nilai energi aktivasi sebesar 53,3 kJ/mol pada zona suhu tinggi.

Penambahan senyawa epoksidida dan kosurfaktan pada SLS diharapkan mampu menurunkan nilai IFT dari Formulasi SLS. Hasil pengukuran tiap formulasi dapat dibuat tabel dan grafik untuk melihat penurunan nilai IFT pada tiap perlakuan yang diberikan terhadap Sodium Lignosulfonat (SLS). Tabel 4 menunjukkan hasil pengukuran pada formulasi surfaktan.

Tabel 3. Nilai IFT Formula Surfaktan

Jenis Formula	Nilai IFT (mN/m)
Formula A	2,81
Formula B	$5,38 \times 10^{-2}$
Formula C	$3,83 \times 10^{-3}$
Formula D	$2,27 \times 10^{-3}$

Penurunan nilai *Interfacial Tension* dari tiap formula dapat dilihat dengan membandingkan ke empat pengukuran. Penurunan diameter minyak menunjukkan penurunan *Interfacial Tension* Formulasi dengan *Crude oil*.



Gambar 6. Grafik pengukuran nilai IFT dari formulasi

Gambar 6 menunjukkan bahwa penambahan kosurfaktan mampu meningkatkan kemampuan SLS terepoksidasi dalam menurunkan tegangan antarmuka. Dari grafik terlihat bahwa penambahan 1-oktanol memberikan pengaruh yang lebih besar daripada 1-dekanol. Hal ini dikarenakan karena dekanol memiliki molekul yang lebih besar dibanding oktanol, akibatnya molekul yang akan masuk ke celah surfaktan akan sulit, sehingga kinerja kosurfaktannya tidak sebaik oktanol.

KESIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan pada penelitian ini, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Konversi ikatan rangkap dua tertinggi sebesar 13,3% diperoleh pada suhu 60°C dengan waktu selama 90 menit.
2. Persamaan laju reaksi sebagai fungsi suhu yang sesuai dengan persamaan Arrhenius dapat dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$k = 16333,93 \exp\left(-\frac{45,96 \text{ kJ/mol}}{T}\right)$$

3. Penambahan kosurfaktan 1-oktanol dapat membantu kinerja SLS dalam menurunkan nilai IFT. Nilai IFT yang diperoleh sebesar $2,27 \times 10^{-3}$ mN/m.

DAFTAR NOTASI

- [...] = Konsentrasi (mol/ milli liter)
- Ar = konstanta frekuensi tumbukan (factor frekuensi)
- Ea = Energi aktivasi (kJ/ mol)
- k = Konstanta kecepatan reaksi (Detik-1)
- N = Normalitas Larutan Titrasi (N)
- R = Konstanta gas ideal ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ atau $0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- S = Volume titrasi bahan uji pada Analisis bilangan iodin (milli liter)
- T = Suhu (Kelvin)

t = Waktu (Menit)
 x = Konversi (Bagian)

DAFTAR SINGKATAN

- $^{\circ}\text{C}$ = Derajat Celcius
- AA = Asam Asetat
- DB = Double Bond
- EO = Epoxidized Oil
- EOR = Enhanced Oil Recovery
- mN/m = milli Newton per meter
- IFT = Interfacial Tension
- PAA = Pero Acetic Acid
- SLS = Sodium Lignosulfonat
- TKKS = Tandan Kosong Kelapa Sawit
- AOCS = *Association of Official Analytical Chemists Society*

DAFTAR PUSTAKA

- Ariska, C.R., (2011), Pembuatan Senyawa Epoksidasi dari Asam Oleat Untuk Modifikasi Sodium Ligno Sulfonat (SLS) (Tinjauan: Kinetika Reaksi Epoksidasi): Tesis, Fakultas Teknik Pengendalian Pencemaran Lingkungan, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Campbell, N., Daniel, H., Robert, C., and Adam, J.K., (2009), Calometric Measurement of Saponification Reaction of Sunflower Seed Oil Syrris Ltd
- Escrig, P.D.F. and Martin, J.M.C., (2000), "Process for Epoxidation of Olefinic Compound with Hydrogen Peroxide" U.S. Patent No. 6.160.138.
- Gan, L.H., Goh, S.H. and Ooi, K.S., (1992), Kineticks Studies of Epoxidation and Oxirane Cleavage of Palm Olein Methyl Esters J. Amer. Oil Chem. Soc. 69: 347-351.
- Gebelein, C.G., (2005), Chemistry and our world, Brown Publishers, USA
- Ketaren, S., 1984, Pengantar Teknologi Lemak dan Minyak Pangan. UI-Pres, Jakarta.
- Mira, R., Irawadi, T., Ani, S., dan Dwi, S., (2011), Penentuan Kondisi Proses Produksi Surfaktan MES Untuk Aplikasi EOR Pada Batuan Karbonat. Agrointek Volume 1, No. 1
- Mungroo, R., Narayan, C.P., Vaibhav V. G., Ajay, K. D., (2008), Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. J Am Oil Chem Soc (2008) 85:887-896.
- Nadir, F., Robiah, Y., Umer, R., Hassan, M., Tinia, I., M., Ghazi and Irmawati R., (2012), The Kinetics of Epoxidation of

- Trimethylolpropane Ester. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012,114, 816–822.
- Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS), edited by David Firestone, 4th edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, (1989), Method Cd 9-57
- Salager, (2002), *Surfactant Type and Uses*, Universidad De Los Andes: Venezuela.
- Sjöström, E., (1995), *Kimia Kayu* :Dasar-Dasar Penggunaan.Penerjemah ; Prawirohatmodjo, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Tayde, S., Patnaik, M., Bhagt, S.L., Renge, V.C., (2011), Epoxidation of Vegetable Oils : A Review. International Journal of Advanced Engineering Technology .Departement Of Chemical Engineering College Of Engineering And Technology. Maharashtra State. India
- Teke, J., (2014), Pengaruh Penambahan Epoksidasi Asam Risinoleat Minyak Jarak (Castor Oil) dan Kosurfaktan terhadap Kinerja Sodium Lignosulfonat (SLS) dalam Menurunkan *Interfacial Tension* (IFT) Pada Proses Enhanced Oil Recovery (EOR).Tesis, Pascasarjana Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.