

PEMBUATAN SURFAKTAN METIL ESTER SULFONAT DARI MINYAK KELPA UNTUK EOR (ENHANCED OIL RECOVERY)

Sri Wahyu Murni, Tunjung Wahyu Widayati, Dewi Sulistyawati, dan Satuf Rakhul F.Z
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri UPN “Veteran” Yogyakarta
Email : wahyuswm@yahoo.com

Abstract

Teknologi untuk meningkatkan perolehan minyak dari sumur tua dapat dilakukan dengan injeksi surfaktan. Surfaktan yang digunakan selama ini berasal dari bahan unrenewable dan unbiodegradable. Perlu dilakukan penelitian pembuatan surfaktan yang bersifat renewable dan degradable, salah satunya adalah metal ester sulfonat yang berbahan dasar minyak nabati. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesa metal ester sulfonat (MES) dari minyak kelapa dengan mempelajari variabel waktu dan rasio MES:natrium bisulfit. Proses pembuatan MES meliputi transesterifikasi dan sulfonasi. Transesterifikasi dengan mereaksikan minyak kelapa dengan methanol dengan katalis NaOH pada suhu 60°C selama 90 menit. Metal ester yang dihasilkan dilakukan sulfonasi dengan natrium bisulfit pada suhu 100°C dengan katalisator Al_2O_3 . Produk metal ester sulfonat yang diperoleh pada waktu sulfonasi 40 menit dan rasio mol reaktan metal ester:natrium bisulfit 1:0,7 diperoleh konversi 41,6%, MES ini menunjukkan emulsi tertinggi pada ujian ketinggian emulsi. Uji tipe emulsi menunjukkan tipe emulsi minyak dalam air (O/W atau oil in water). Uji iodine menunjuk MES yang dihasilkan bersifat anionic yang sama kuat. Nilai Inter Facial Tension (IFT) MES berkadar 1% adalah 1,012 dyne/cm. maka MES yang dihasilkan belum dapat diaplikasikan untuk Teknologi EOR karena nilai IFT yang dihasilkan lebih besar dari 10^{-3} dyne/cm.

Kata kunci : surfaktan, sulfonasi, metal ester sulfonat, minyak kelapa

I. Pendahuluan

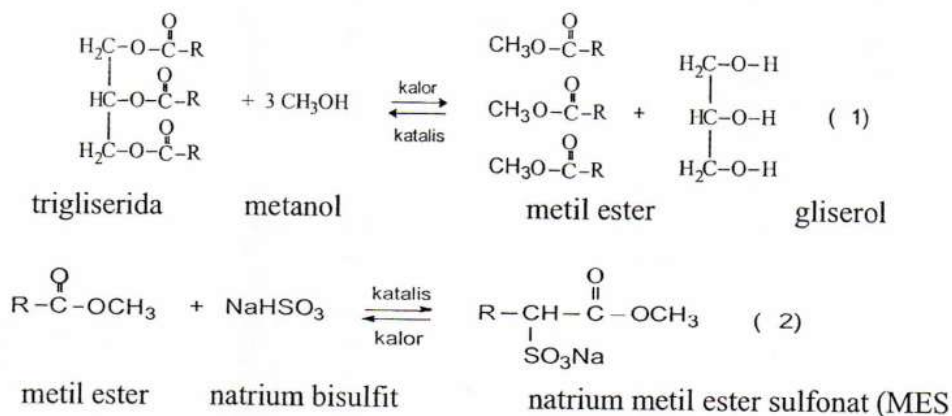
Produksi minyak bumi Indonesia semakin menurun dikarenakan sumur-sumur minyak telah tua sehingga tingkat produksi juga menurun. Pemungutan minyak dari sumur bisa ditingkatkan dengan cara injeksi surfaktan. Enhanced oil recovery (EOR) adalah suatu teknologi untuk meningkatkan perolehan minyak dari sumur tua misalnya dengan injeksi bahan penurun tegangan antar muka minyak dan air atau surfaktan (surfactant/surface-active agent). Selama ini, surfaktan yang digunakan berbasis petroleum sulfonat yang bersifat unrenewable resource (dari bahan yang tidak dapat diperbarui) dan unbiodegradable (tidak dapat diuraikan secara alami). Oleh karena itu, diperlukan surfaktan baru yang bersifat renewable resource (dari bahan dapat diperbarui) dan biodegradable (dapat diuraikan secara alami) misalnya surfaktan metil ester sulfonat yang berbahan dasar minyak nabati.

Metil ester sulfonat memiliki karakter detergensi yang baik dan bersifat biodegradable sehingga berpotensi untuk dikembangkan sebagai alternatif pengganti petroleum sulfonat. Bahan baku minyak nabati keberadaannya sangat melimpah di Indonesia dan belum dimanfaatkan secara optimal, sehingga penelitian mengenai sintesis metil ester sulfonat perlu dikembangkan. Pada penelitian ini minyak nabati yang digunakan adalah minyak kelapa.

Minyak kelapa merupakan trigliserida yang dapat dikonversi menjadi metil ester. Metil ester selanjutnya disulfonasi menjadi metilester sulfonat yang merupakan salah satu jenis surfaktan. Faktor-faktor yang dianggap berpengaruh terhadap proses sulfonasi metilester menggunakan sodium bisulfit antara lain: rasio metil ester: sodium bisulfit dan waktu reaksi. Variabel-variabel tersebut perlu dioptimasi untuk mendapatkan kondisi proses sehingga diperoleh rendemen metil ester sulfonat yang tinggi.

Tujuan umum kegiatan penelitian ini adalah untuk mensintesis surfaktan metil ester sulfonat dari minyak kelapa. Tujuan khusus penelitian ini adalah untuk mengetahui rasio metil ester : sodium bisulfit dan waktu terhadap konversi metil ester sulfonat dalam proses sulfonasi metil ester berbasis minyak kelapa, serta mengkarakterisasi metil ester sulfonat.

Proses sintesa metil ester sulfonat dari minyak kelapa dilakukan melalui dua tahap reaksi yaitu reaksi transesterifikasi minyak kelapa menggunakan metanol menghasilkan metil ester (ME) dan reaksi sulfonasi ME menghasilkan metil ester sulfonat sesuai reaksi berikut:



Pada penelitian ini proses transesterifikasi dilakukan pada kondisi tetap dan hanya akan dipelajari proses sulfonasi.

II. Metodologi

Penelitian ini dilakukan melalui dua tahapan yaitu transesterifikasi dan sulfonasi. Tahap transesterifikasi dilakukan pada kondisi tetap, tahapan sulfonasi dilakukan dengan mengkaji pengaruh rasio metil ester (ME) terhadap bisulfit (NaHSO_3) dan waktu reaksi. Hasil sintesa

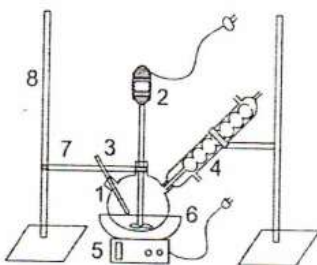
dianalisis menggunakan FTIR (Fourier Transform Infra Red) untuk uji gugus fungsi, surfaktan yang dihasilkan dilakukan uji ketinggian emulsi serta uji IFT (interfacial tension).

Bahan

Bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah minyak kelapa Merk Barco yang dibeli di Indornaret Seturan, Condongcatur, Sleman, Yogyakarta. Metanol (CH_3OH) teknis berkadar 96%, natrium hidroksida (NaOH) padat pure analyst berkadar 99%, amonium sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) padat pure analyst, natrium bisulfit (NaHSO_3) padat teknis berkadar 95%, Aumonium trioksida (Al_2O_3) padat pure analyst berkadar 99,5%. Serta bahan-bahan yang digunakan untuk analisis.

Alat

Rangkaian alat untuk proses transesterifikasi dan sulfonasi ditarnpilkan pada Gambar 1. Alat analisis gugus fungsional menggunakan FTIR (Fourier Transform Infra Red) di Jurusan FMIPA UGM. Uji IFT (Iinter Facial Tension) di Laboratorium Minyak Bumi Fak. Teknik UGM.



Gambar 1. Rangkaian alat proses transesterifikasi dan sulfonasi

Keterangan alat:

- | | |
|--------------------|------------------------|
| 1. Labu leher 3 | 5. Pemanas |
| 2. Motor pengaduk | 6. penangas air/minyak |
| 3. Thermometer | 7. klem |
| 4. Pendingin balik | 8. statif |

Cara Kerja

Proses Transesterifikasi

Memasukkan 200 ml minyak kelapa ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk serta pemanas, kemudian memanaskannya pada suhu 60°C . Memanaskan 44 ml metanol dan NaOH 0,5% (w/w metanol) pada suhu 60°C di dalam bejana berbeda. Mernasukkan metanol dan

NaOH 0,5% (w/w metanol) tersebut ke dalam labu leher tiga yang berisi minyak kelapa yang telah dipanaskan sampai suhu 60°C. Menghidupkan motor pengaduk pada kecepatan 800 rpm selama 90 menit.

Langkah selanjutnya adalah mengeluarkan produk dan mencuci produk dengan 150 ml aquades panas pada suhu 80°C. Memisahkan gliserol, metanol, air (lapisan bawah) dan metal ester dan trigliserida (lapisan atas) dengan corong pemisah selama 150 menit. Mencuci kembali lapisan atas hasil pemisahan langkah I menggunakan 200 ml aquades panas pada suhu 80°C. Memisahkan air dari campuran metil ester dan trigliserida dengan corong pemisah selama 60 menit. Menyerap sisa air dalam hasil pemisahan langkah II dengan amonium sulfat ((NH₄)₂SO₄) anhidrat.

Proses Sulfonasi

Menyiapkan rangkaian alat untuk proses sulfonasi seperti yang ditampilkan dalam Gambar 1 yaitu labu leher tiga dalam oil bath yang dilengkapi tennometer, pendingin balik, dan pengaduk. Memasukkan 200 ml metil ester ke dalam labu leher tiga. Memanaskan metal ester tersebut hingga suhu 100°C. Memasukkan reaktan NaHSO₃ dan katalis Al₂O₃ ke dalam labu leher tiga dengan variasi rasio mol reaktan metil ester : natrium bisufit sebesar 1:0,5, 1:0,6; 1:0,7; 1:0,8, dan 1: 0,9. Menyalakan motor pengaduk pada 500 rpm. Menjalankan proses ini selama waktu 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Memisahkan padatan dan cairan hasil sulfonasi dengan pompa vakum.

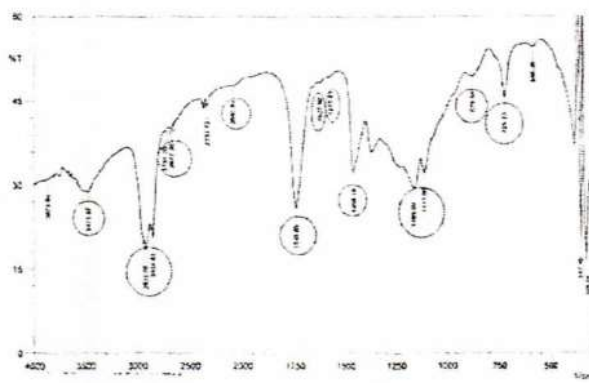
Analisis Hasil

Hasil sintesis metil ester (ME) dan metil ester sulfonat (MES) dikarakterisasi gugus fungsionalnya menggunakan FTIR, dilakukan uji ketinggian emulsi dan inter facial tension (IFT).

III. Hasil dan Pembahasan

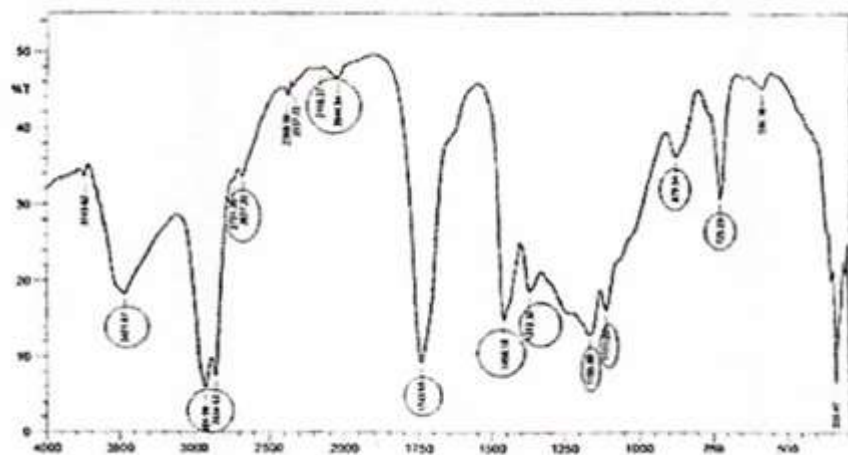
Hasil Uji FTIR Transesterifikasi dan Sulfonasi

Hasil uji FTIR hasil transesterifikasi dan sulfonasi disajikan berturut-turut pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. FTIR hasil transesterifikasi

Pada Gambar 2., terlihat serapan dengan intensitas sedang pada frekuensi $3471,87\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus -OH alkohol. Intensitas serapan tajam pada frekuensi $2924,09$ hingga $2854,65\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan C-H stretching (rentangan). Gugus C-H alkena ditunjukkan pada serapan intensitas tajam $879,54$ sampai dengan $725,23\text{ cm}^{-1}$. Gugus C=O ester berintensitas tajam pada 1743 cm^{-1} . Adanya gugus C=O ester menunjukkan terbentuknya metil ester.



Gambar 3. FTIR hasil sulfonasi

Gambar 3. menunjukkan adanya serapan berintensitas sedang pada $3471,81\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan -OH alkohol. Intensitas tajam pada $2924,09\text{ cm}^{-1}$ hingga $2854,65\text{ cm}^{-1}$, menunjukkan gugus C-H stretching. Gugus C=O ester ditunjukkan pita intensitas tajam pada $1743,65\text{ cm}^{-1}$ gugus C-O ester ditunjukkan pita brintensitas tajam pada 1165 sampai dengan 1111 cm^{-1} . Gugus S=O sulfonat ditunjukkan pita intensitas sedang pada $1373,32\text{ cm}^{-1}$, hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi sulfonasi.

Pengaruh waktu reaksi dan rasio mol metil esterznatriumbisulfit

Pengaruh waktu reaksi dan rasio mol ME:natrium bisulfit disajikan berturut-turut pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Hubungan antara waktu sulfonasi dengan konversi metil ester pada rasio mol ME:natrium bisulfit sebesar 1 : 0,7, Volume metil ester = 200 ml, Massa natrium bisulfit= 62,2 gram; Suhu = 100°C , Kecepatan pengadukan = 500 rpm

Waktu reaksi (menit)	Konversi Metil Ester (%)
20	32,08
30	35,70
40	41,60
50	38,09
60	37,08

Data pada Tabel 1. Menunjukkan nilai konversi meningkat hingga waktu 40 menit, setelah itu mengalami penurunan, pada hal belum mencapai konversi yang tinggi. Hal ini Sangat dimungkinkan terjadinya kerusakan bahan pada kondisi reaksi yang dijalankan. Penelitian serupa menunjukkan konversi yang tinggi pada waktu reaksi 270 menit (Sutanto, 2007).

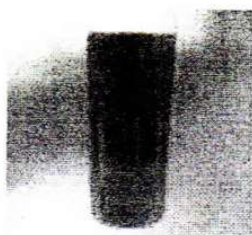
Tabel 2. Hubungan antara rasio mol reaktan dengan konversi metil ester pada waktu sulfonasi 40 menit, Volume metil ester = 200 ml, Waktu sulfonasi = 40 menit, Suhu $I=100^{\circ}\text{C}$ dan Kecepatan pengadukan = 500 rpm

Rasio mol ME : NaHSO ₃	Konversi Metil Ester (%)
1:0,5	27,15
1:0,6	34,35
1: 0,7	41,60
1 : 0,8	39,54
1:0,9	37,50

Tabel 2. Menunjukkan nilai konversi meningkat pada rasio 1:0,7 selanjutnya mengalami penurunan. Peningkatan konversi dikarenakan jumlah mol natrium bisulfit semakin meningkat yang meningkatkan jumlah gugus sulfonat yang bereaksi, sedangkan penurunan konversi disebabkan pencampuran bisulfit dengan metil ester mengalami kesulitan padahal konversi belum mencapai konversi yang optimum.

Hasil Uji Tipe Emulsi Pada Produk Sulfonasi

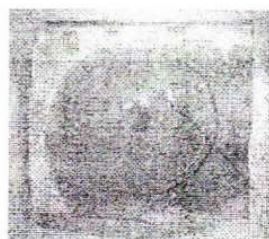
Berdasarkan uji tipe emulsi crude oil dan larutan MES berkadar 1%, diperoleh tipe emulsi M/A (minyak dalam air) atau (O/W atau oil in water). Pada tes pewarnaan menggunakan methilen blue didapatkan tipe emulsi O/W. Minyak terdispersi dalam air sehingga yang nampak dominan adalah genangan air yang luas. Hasil tes pewarnaan ditampilkan dalam Gambar 4.a. Pada tes pengenceran tetesan yang diberi pewarna methilen blue, diperoleh tipe emulsi M/A. Minyak terdispersi dalam air sehingga methilen blue mampu menembus lapisan emulsi lalu mencapai lapisan air. Hasil tes pengenceran tetesan ditampilkan dalam Gambar 4.b. Pada tes kertas saring yang ditetesi emulsi crude oil dan larutan MES berkadar 1% diperoleh hasil emulsi O/W. Emulsi menyebar luas pada kertas saring karena fase dominannya adalah air. Hasil tes kertas saring ditampilkan dalam Gambar 4.c.



(a)



(b)

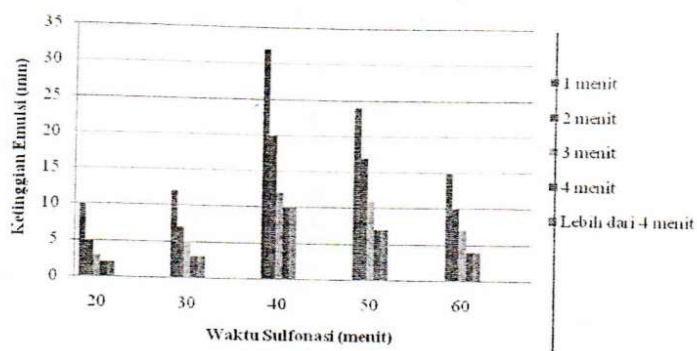


(c)

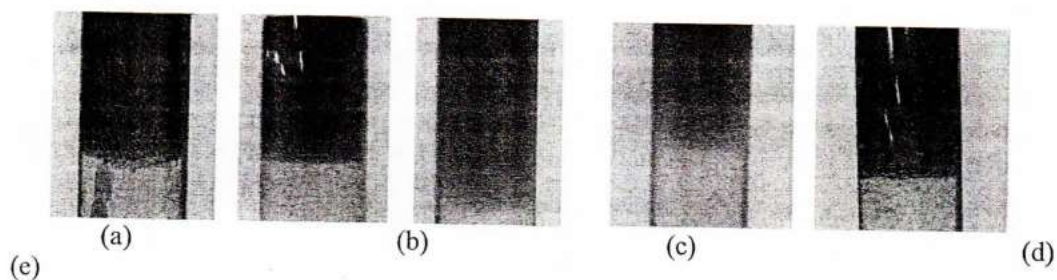
Gambar 4. (a) Hasil Tes Pewarnaan, (b) Hasil Tes Pengencerah dan (c) Hasil Tes Kertas saring

Pengaruh Waktu Sulfonasi Terhadap Ketinggian Emulsi

Dari uji ketinggian emulsi, diperoleh hasil yaitu terbentuknya emulsi crude oil dan larutan MES 1%. Emulsi mengalami penurunan ketinggian setiap bertambahnya waktu hingga pada akhirnya emulsi mencapai ketinggian tetap (stabil). Grafik antara waktu sulfonasi dengan ketinggian emulsi crude oil dan larutan MES 1% pada rasio mol reaktan 1:0,7 ditampilkan dalam Gambar 5. Foto emulsi crude oil dan larutan MES berkadar 1% pada rasio mol reaktan sebesar 1 : 0,7 serta variasi waktu sulfonasi ditampilkan dalam Gambar 6.



Gambar 5. Hubungan antara waktu sulfonasi dengan ketinggian emulsi crude oil dan larutan MES 1% pada rasio mol ME : natrium bisulfit sebesar 1,4



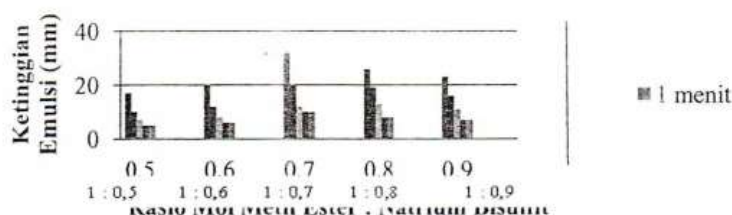
Gambar 6. Ketinggian emulsi pada waktu reaksi (menit): (a). 20 (b) 30 , (c) 40, (d) 50 dan (e) 60.

Dari Gambar 6. dapat terlihat bahwa ketinggian emulsi mengalami peningkatan pada selang waktu 20 hingga 40 menit karena jumlah gugus sulfonat yang terikat ke metil ester semakin banyak, sehingga kualitas MES semakin bagus. Emulsi mengalami penurunan setelah selang

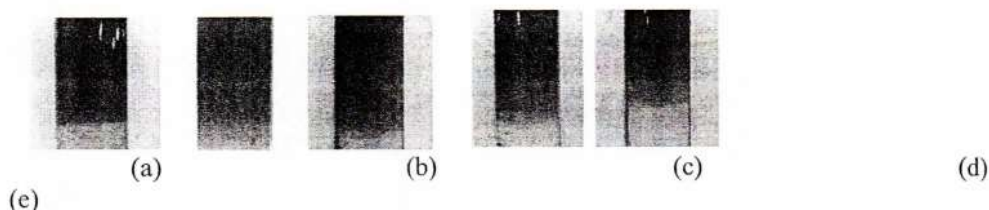
waktu tersebut (50 dan 60 menit) karena terjadi kerusakan bahan, sehingga kualitas MES yang dihasilkan mengalami penurunan (Sutanto, 2007 dan Hidayati dkk, 2009).

Pengaruh Rasio Mol Reaktan Terhadap Ketinggian Emulsi

Grafik antara rasio mol reaktan dengan ketinggian emulsi crude oil dan larutan MES 1% pada waktu sulfonasi 40 menit ditampilkan dalam Gambar 7. Emulsi crude oil dan larutan MES 1% pada waktu sulfonasi 40 menit serta variasi rasio mol reaktan ditampilkan dalam Gambar 8.



Gambar 7. Hubungan antara rasio mol ME : natrium bisulfit waktu sulfonasi dengan ketinggian emulsi crude oil dan larutan MES 1% pada waktu reaksi 40 menit



Gambar 8. Ketinggian Emulsi pada berbagai rasio mol ME:bisulfit: (a) 1:0,5,(b) 1; 0,6, (c) 1:0,7,(d) 1:0,8 dan (e) 1: 0,9

Dari Gambar 7. dapat terlihat bahwa ketinggian emulsi crude oil dan larutan MES berkadar 1% mengalami peningkatan pada rentang rasio mol reaktan metil ester terhadap natrium bisulfit sebesar 1: 0,5 hingga 1: 0,7 karena terjadi peningkatan jumlah natrium bisulfit sehingga jumlah gugus sulfonat yang terikat meningkat. Sehingga kualitas MES yang dihasilkan semakin bagus.

Emulsi mengalami penurunan ketinggian pada rasio mol 1: 0,8 dan 1: 0,9 karena terjadi kelebihan padatan natrium bisulfit sehingga menurunkan kemampuan metil ester untuk mereaksikan padatan natrium bisulfit. Sehingga kualitas MES mengalami penurunan Pada penelitian ini, MES yang berperan sebagai emulsifier terbaik adalah MES yang diperoleh dari proses sulfonasi dengan waktu sulfonasi selama 40 menit dan rasio mol reaktan metil ester terhadap natrium

bisulfit sebesar 1 : 0,7. Hal ini dikarenakan emulsi antara crude oil dan MES tersebut adalah emulsi yang paling tinggi.

Hasil Uji IFT (Interfacial Tension)

MES yang terbaik diuji IFT. Berdasarkan hasil uji IFT (Inter Facial Tension), maka diperoleh nilai IFT antara crude oil (minyak bumi mentah) dan larutan MES berkadar 1% dengan perbandingan crude oil dan larutan MES sebesar 1 : 1 adalah 1,012 dyne/cm. Nilai ini masih cukup jauh bila dibandingkan dengan nilai IFT yang diharapkan untuk Teknologi EOR (Enhanced Oil Recovery) pada sumur minyak tua yaitu 10^{-3} dyne/cm. Maka surfaktan ini belum mampu digunakan sebagai surfaktan untuk Teknologi EOR yang diinjeksikan ke sumur minyak tua.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut: surfaktan metil estensulfonat (MES) dapat dibuat dari minyak kelapa melalui reaksi transesterifikasi dan sulfonasi. Konversi reaksi sulfonasi yang relatif baik yaitu 41,6% dicapai pada waktu reaksi 40 menit dan rasio mol metil ester: natrium bisulfit 1:0,7. Semua tipe emulsi crude oil dan larutan MES 1% adalah minyak dalam air (O/W) dan emulsi tertinggi adalah emulsi dari surfaktan pada tingkat konversi 41,06%. Semua MES bersifat anionik yang sama kuat. Nilai IFT antara crude oil dengan larutan MES berkadar 1% adalah 1,012 dyne/cm. Surfaktan MES hasil penelitian ini belum dapat diaplikasikan untuk Teknologi EOR

Ucapan Terima kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada LPPM UPN “Veteran Yogyakarta yang telah menyediakan dana berdasarkan Surat Penugasan Penelitian No. SPP/03/I/2015/LPPM, sehingga penelitian ini dapat terlaksana.

Daftar Pustaka

- Freedman, B.E.H.P., dan TL Mounts, 1984, Variable affecting the yield of fatty ester from transesterified vegetable oil, JAOCS
- Griffin, R.C., 1955, Thechnical Methods of Analysis, 2nd ed., p.p.107-110, Mc Graw Hill Book Company Inc, New York
- Hidayati, Sri, Natalia Gultom, dan Hestuti Eni, 2012, Optirnasi Produksi Metil Ester Sulfonat Dari Metil Ester Minyak Jelantah, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Universitas Lampung,
- Johnson, B., Bjorn Lindman, Krister Holmber and Kronberg, 1998, Surfactant and Polymers in Aqueus Solution, John Wiley and sons, New York

Krister Holinberg, 2001, Natural Surfactants, Current Opinion in Colloid and Interface Science, Elsevier, Sweden

Mac Arthur, B.W, Brooks B, Sheats W.B, dan Foster N.C, 1998, Meeting the Challenge of Methylene Sulfonation, Chemiton USA.

Matheson. K. L, 1996, Formulation of Household and Industrial Detergents In. ' Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review, Splitz, L, (Ed), AOCS Press, Champaign, Illinois.

Ma, Fangrui, dkk., 1999, Biodiesel Production : Review, Elsevier Science B.V

MacArthur, B. et al, (1999), "Meeting the Challenge of Methyl Ester Sulfonation", Proceedings of the World Conference on Palm and Coconut Oils for the 21st Century, AOCS, Arno Cahn Editor, p 54-63

Probowati, Paradigma, dan Diyono, Pembuatan Surfaktan dari Minyak Kelapa Murni (VCO) Melalui Proses Amidasi dengan Katalis NaOH, Jurnal Teknologi Kimia dan Industri, Vol. 1, No.1, Tahun 2012, Halaman 424-432.

Rama Prihandana, dkk, 2007, Menghasilkan Biodiesel Murah, Agro Media Pustaka, Jakarta

Supriadi Sadi, 1993, Penggunaan Minyak Sawit dan Inti sawit sebagai bahan baku surfaktan, Berita PPKS 1 (1)

Sutanto, Ari Imam, 2007, Sintesa Metil Ester Sulfonat dari Metil Ester Berbahan Baku PKO Pada Skala Pilot Plant. Bogor : Sekolah Pasca Sarjana Institut Pertanian Bogor.

Watkins, C. 2001., All Eyes Are On Texas. Inform 12 : 1152-1159.

<http://metawede.wordpress.com/tag/uii-deterjen/> [Diakses pada 9 April 2014]