

OPTIMALISASI PROSES PEMBUATAN POLIMER CMC-G-PAM DENGAN INISIATOR AMONIUM PERSULFAT DAN CERIUM SULFAT YANG TAHAN SUHU DAN KADAR GARAM TINGGI UNTUK PROSES ENHANCED OIL RECOVERY (EOR)

Yandriani ¹⁾, Suryo Purwono ²⁾, Ahmad Tawfieurrahman Yuliansyah ³⁾

^{1),2),3)}Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No. 2, Bulak Sumur, Yogyakarta-55284
Email : yandriani_yani03@yahoo.com

Abstrak. Karboksimetil selulosa (CMC) yang diperoleh dari limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan polimer CMC-g-PAM. Polimer ini dapat menghasilkan karakteristik yang tahan suhu dan kadar garam yang tinggi yang dapat digunakan sebagai Enhanced Oil Recovery Chemical. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses pembuatan karboksimetil selulosa (CMC)-g-polyacrylamide (PAM) dengan inisiator Amonium Persulfat dan Cerium Sulfat yang tahan suhu dan kadar garam yang tinggi dan faktor-faktor yang mempengaruhinya. Penelitian ini dilakukan dalam reaktor batch dengan suhu reaksi 50, 60, 70, 80°C, menggunakan inisiator kompleks berupa Amonium Persulfat dan Cerium sulfat, perbandingan ratio monomer CMC dengan akrilamida 1:2, 1:3, 1:4, dan 1:5 dan jumlah inisiator yang digunakan 2% dari monomer akrilamida serta pengaturan pH menjadi 8. Waktu reaksi sintesis polimer ini adalah 8-10 jam sampai reaksi selesai (tidak terbentuk lagi endapan). Analisis karakteristik produk kopolimer cangkok yang terbentuk berupa: (1) gugus fungsi polimer yang terbentuk dengan Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), (2) ketahanan suhu dengan Thermogravimetrik analysis (3) viskositas dan salinitas dengan viskometer Brookfield. Penambahan ratio CMC dan akrilamida memberikan pengaruh terhadap persen grafting polimer CMC-g-PAM yang terbentuk. Semakin besar rasionya, maka semakin baik nilai persen grafting polimernya. Karakteristik polimer yang terbentuk juga dipengaruhi dengan penambahan ratio CMC dan akrilamida. Hasil optimalisasi sintesis polimer dan karakteristik polimer yang paling baik diperoleh pada ratio 1:4. Sedangkan, pengaruh suhu sintesis terhadap persen grafting dan karakteristik polimer diperoleh hasil optimum pada suhu 50 °C dan ratio 1:4.

Kata kunci : Karboksimetil selulosa, akrilamida, grafting, Enhanced Oil Recovery, intrinsik viskositas.

1 Pendahuluan

Kebutuhan energi dirasakan semakin meningkat dengan pertumbuhan penduduk serta perkembangan ilmu dan teknologi. Saat ini, kebutuhan energi sebagian besar masih dipasok dari energi yang berasal dari fosil yaitu minyak bumi dan gas alam.

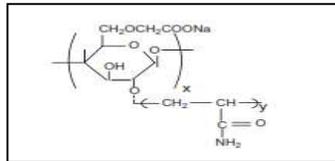
Pengambilan minyak dari dalam reservoir dengan cara primer dan sekunder hanya mampu mengambil minyak sekitar 30-50% dari cadangan minyak keseluruhan^[1]. Untuk menanggulangi turunnya produk minyak bumi, beberapa tahun terakhir telah dikembangkan cara tersier atau metode *Enhanced Oil Recovery* (EOR) yang dapat meningkatkan produksi 5-30% dari hasil produksi teknologi konvensional^[2]. Salah satu dari beberapa teknologi EOR yaitu *chemical flooding* (injeksi kimia) dengan menggunakan surfaktan atau polimer. Metode yang akan dibahas selanjutnya adalah metode injeksi kimia dengan menggunakan larutan polimer (*polymer flooding*) yang berfungsi sebagai fluida pendesak. Polimer merupakan bahan yang tersusun dari molekul-molekul yang berukuran sangat besar, yang dapat dimanfaatkan sebagai pengental jika ditambahkan ke dalam air injeksi sehingga dapat mendorong minyak ke sumur produksi dengan lebih efektif. Viskositas yang tinggi dari larutan polimer lebih menguntungkan untuk proses pendesakan minyak karena akan menghasilkan perbandingan mobilitas yang rendah antara air dengan minyak^[3].

Meskipun demikian, penggunaan polimer yang dapat larut dalam air yang paling umum digunakan adalah poliakrilamida dan *partially hydrolyzed polyacrylamide* (HPAM) yang tidak sesuai dengan suhu dan kadar garam tinggi^[4]. Banyak peneliti yang kemudian memodifikasi bahan dasar pembuatan polimer ini dengan *grafting* selulosa. Salah satu turunan selulosa yang banyak dipelajari untuk modifikasi *polymer flooding* adalah karboksimetil selulosa (CMC). CMC adalah material yang

memiliki kemampuan dapat larut dalam air, tahan suhu dan kadar garam tinggi, murah, lebih mudah didapatkan, serta *biodegradable*. Sifatnya yang hidrofilik menjadikannya bahan yang cocok untuk digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *polymer flooding*. Penelitian ini bertujuan untuk membuat dan mempelajari beberapa sifat polimer *Carboxymethyl cellulose-graft-polyacrylamide* (CMC-g-PAM) dengan inisiator amonium persulfat (APS) dan cerium sulfat (CS) dalam penggunaannya untuk *polymer flooding* terutama sebagai material yang tahan suhu dan kadar garam tinggi.

1.1 Carboxymethyl Cellulose-graft-polyacrylamide (CMC-g-PAM)

Menurut Swantomo (2014)^[5], seiring dengan mahalnya biaya produksi pembuatan *polymer flooding* menggunakan material dasar akrilamida dan pengaruh serius terhadap lingkungan, banyak peneliti kemudian memodifikasi material dasar pembuatan *polymer flooding*. Modifikasi dilakukan dengan mengurangi jumlah kandungan akrilamida dan menggantinya dengan material lain. Material yang digunakan memiliki kemampuan dapat larut dalam air dan tahan terhadap suhu dan kadar garam tinggi, murah, mudah didapatkan, serta *biodegradable*. Salah satu material yang sesuai adalah pati, kitin, selulosa dan turunannya (CMC dan HEC). Selulosa dijadikan kerangka utama karena keberadaannya begitu banyak di alam dan mudah diperoleh. Monomer yang dicangkokkan adalah akrilamida. Akrilamida memiliki ikatan rangkap sehingga sangat memungkinkan terjadinya pencangkokan^[6]. Dengan memilih monomer yang tepat, maka kekuatan mekanik dan stabilitas termal material berbasis selulosa yang dimodifikasi dengan teknik pencangkokan dapat ditingkatkan^[7]. Salah satu turunan selulosa yang banyak dipelajari adalah karboksimetil selulosa (CMC). Penelitian pencangkokan poliakrilamida ke dalam CMC telah dipelajari oleh Yang et al. (2009) untuk mempelajari ketahanan terhadap suhu dan kadar garam. Struktur CMC-g-poliakrilamida ditunjukkan pada Gambar 1^[8].



Gambar 1. Struktur CMC-g-PAM

1.2 Bahan dan Metode

Dalam penelitian ini menggunakan bahan sebagai monomer akrilamida dan karboksi metil selulosa (CMC), inisiator Amonium persulfat (APS) dan Cerium Sulfat (CS), akuades dan gas Nitrogen. Peralatan yang digunakan adalah labu leher tiga, *Hot plate* dan *magnetic Stirrer, stirrer*, termometer, pendingin balik, timbangan digital, botol timbang, erlenmeyer, beker gelas, gelas ukur, soklet ekstraksi, *oven vacum*, spatula, *viscometer brookfield*, FTIR spectrophotometer, Thermo-gravimetri analyses. Variabel penelitian ini dibagi 2, yaitu Parameter tetap : pH, waktu reaksi, konsentrasi inisiator 2% dari monomer akrilamida dan Variabel berubah : suhu (50,60,70,80 °C), ratio CMC : Akrilamida (1:2; 1:3; 1:4; 1:5). Cara kerja penelitian yaitu : Larutan *carboxymethyl cellulose* (CMC) dibuat dengan melarutkan serbuk CMC 2 g ke dalam 50 mL aquadest pada labu leher tiga yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer, reflux condensor*, dan termometer pada kondisi inert (N₂), kemudian ditambahkan akrilamida 10 g yang dilarutkan ke dalam 20 mL aquadest dan diaduk selama 30 menit pada suhu 90°C agar semuanya larut dengan sempurna. Larutan kemudian diukur pH menjadi 8 dengan penambahan larutan NaOH. Larutan kemudian didinginkan sampai mencapai suhu 70°C, kemudian 0,2 g amonium persulfat (APS) dan 0,2 g cerium sulfat (CS) ditambahkan pada larutan tersebut dengan suhu tetap dijaga tetap pada 70°C dan polimerisasi cangkok berlangsung selama 8-10 jam sampai reaksinya selesai (tidak ada lagi penambahan gel). Kemudian produk yang dihasilkan didinginkan pada suhu kamar (25°C), dan dipisahkan melalui proses pengendapan dengan penambahan etanol selama 24 jam, kemudian produk ini dicuci lagi dengan etanol. Produk ini diiris kecil-kecil dan diekstraksi pada soklet ekstraksi dengan asetone selama 10 jam untuk memisahkan homopolimer, kemudian dikeringkan pada oven vakum dengan suhu 35°C sampai tidak terjadi lagi perubahan berat. Produk dihaluskan sehingga didapat bubuk kopolimer berwarna putih.

1.3 Pengukuran Berat Molekul Polimer

Metode pengukuran berat molekul polimer bisa dihitung dari nilai intrinsik viskositas (η). Persamaan Mark-Houwink : $[\eta] = K.M^\alpha$, biasanya untuk polimer linear, dimana K dan α adalah konstanta untuk polimer/solvent/temperatur sistem. Untuk modifikasi PAM, nilai K dan α diberikan di bawah ini (Erciyet et al., 1992)^[9] :

$$[\eta] = 6,31 \times 10^{-5} \cdot (Mw)^{0,80} \quad (1)$$

Dimana Mw adalah berat molekul rata-rata. Nilai $[\eta]$ larutan polimer merupakan kemampuan molekul polimer untuk meningkatkan viskositasnya.

1.3.1 Pengukuran Persentase Pencangkokan Polimer

Keberhasilan kopolimerisasi cangkok ditunjukkan oleh peningkatan persentase berat sebagai berikut (Wiatmi et al., 2012)^[10] :

$$\% GE = \frac{(W_2 - W_1)}{W_3} \times 100 \quad (2)$$

Dimana w_2, w_1 dan w_3 adalah berat polimer CMC-g-PAM, berat CMC, dan berat akrilamida.

1.3.2 Karakteristik Polimer

Analisis karakteristik produk kopolimer cangkok yang terbentuk berupa: (1) gugus fungsi polimer yang terbentuk dengan Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), (2) ketahanan suhu dengan Thermogravimetrik analysis (3) viskositas dan salinitas dengan viskometer Brookfield.

2. Pembahasan

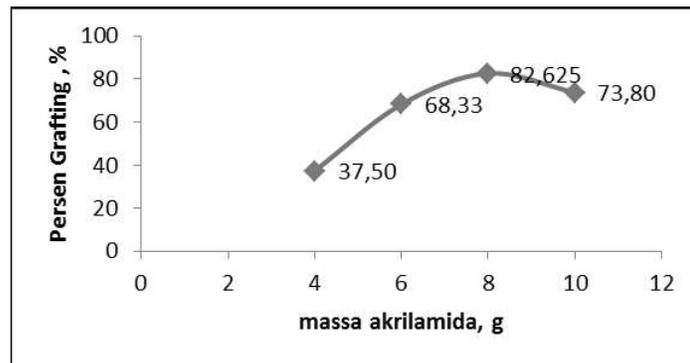
2.1 Optimalisasi Polimerisasi

2.1.1 Pengaruh Ratio CMC dan Akrilamida terhadap Persen *grafting*

Pengaruh dari ratio monomer pada reaksi *grafting* dipelajari pada variasi jumlah akrilamida dimana suhu reaksi adalah 70°C dan faktor-faktor yang lain yang mempengaruhi tidak berubah. Hasil pengaruh ratio CMC dan akrilamida terhadap persen *grafting* dapat dilihat pada Tabel 1 dan Gambar 2.

Tabel 1. Pengaruh ratio CMC dan akrilamida terhadap Persen *grafting*

No.	Ratio Monomer	Massa CMC (g)	Massa Akrilamida (g)	% graft
1.	1:2	2	4	37,50
2.	1:3	2	6	68,33
3.	1:4	2	8	82,625
4.	1:5	2	10	73,80

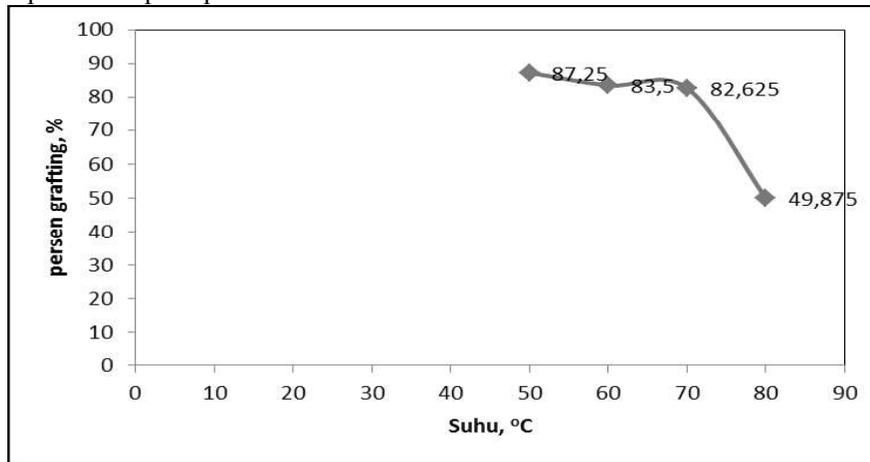


Gambar 2. Pengaruh Variasi Jumlah Akrilamida terhadap Persen *Grafting*

Tabel 1 dan Gambar 2. menunjukkan persen *grafting* polimer CMC-g-PAM meningkat dengan bertambahnya konsentrasi akrilamida. Persentase pencangkokkan berbanding lurus dengan konsentrasi monomer. Persen cangkok polimer CMC-g-PAM secara signifikan terus naik dikarenakan semakin banyaknya monomer akrilamida untuk *grafting*. Hal ini dikarenakan peningkatan konsentrasi monomer bermanfaat untuk difusi dari molekul monomer ke *radical site* pada tulang punggung, sehingga meningkatkan persen cangkok dan intrinsik viskositas polimer^[11]. Akan tetapi, pada ratio 1:5, persen cangkok polimer mengalami trend penurunan. Hal ini dikarenakan jumlah homopolimer yang tidak diharapkan pada reaksi ini semakin banyak terbentuk sehingga jumlah polimer cangkok yang dihasilkan sedikit^[6]. Penambahan konsentrasi monomer lebih lanjut tidak meningkatkan persen pencangkokkan secara signifikan dan lebih dominan membentuk homopolimer^[12]. Oleh karena itu, ratio 1:4 merupakan konsentrasi optimum monomer dimana persen cangkoknya paling tinggi yaitu 82,625%.

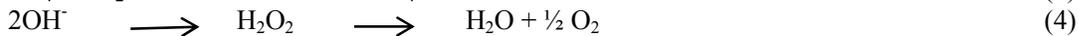
2.1.2 Pengaruh Suhu Sintesis terhadap Persen *grafting*

Sintesis polimer CMC-g-PAM dilakukan pada ratio 1:4 dan kondisi pH 8. Untuk mempelajari pengaruh suhu sintesis terhadap persen *grafting*, sintesis dilakukan pada variasi suhu 50, 60, 70 dan 80°C yang dapat dilihat pada pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh Suhu Sintesis terhadap Persen *grafting*

Gambar 3. Semakin tinggi suhu sintesis polimer pada rentang 50 – 80 °C, maka persen *grafting* yang diperoleh semakin turun. Menurut Basuki et al. (2005)^[12], jika suhu reaksi tinggi, probabilitas rekombinasi radikal akan semakin besar dan kondisi ini cenderung membentuk homopolimer. Jika suhu lebih tinggi dari suhu optimum sintesis (55 °C), maka nilai kopolimer cangkaknya semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh (a) *oxidative degradation* dari rantai karboksimetil selulosa oleh *sulfate radical-anions*, (b) peningkatan laju terminasi dan reaksi transfer rantai, (c) dekomposisi APS menjadi oksigen (*a radical scavenger*), yang akan bereaksi dengan *primary free radicals* (Persamaan 2 dan 3), (Hsu et al., 2002)^[13], menyebabkan penurunan berat molekul polimer dan penurunan pencangkakan (anion radikal sulfat mungkin bereaksi dengan air untuk menghasilkan radikal hidoksida (2) dan akhirnya oksigen (3)).



2.2 Karakteristik Polimer

2.2.1 Pengaruh Konsentrasi Polimer CMC-g-PAM terhadap Viskositas

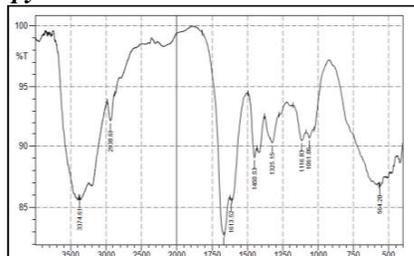
Tabel 2. Nilai viskositas pada Ratio 1:4 , T= 50 °C, pH = 8

No.	Polimer (ppm)	Salinitas (ppm)	Nilai Viskositas dinamik (cP)				
			30 °C	45 °C	60 °C	75 °C	90 °C
1.	5000	0	301	289	257	240	226
2.		5.000	287	268	240	212	200
3.		10.000	267	221	197	163	155
4.		15.000	251	214	179	159	116
5.		20.000	212	196	153	113	85
1.	10.000	0	560	474	456	359	309
2.		5.000	535	432	339	311	299
3.		10.000	509	378	302	297	215
4.		15.000	444	323	276	187	155
5.		20.000	438	311	212	159	190
1.	15.000	0	960	896	835	656	497
2.		5.000	901	872	743	594	481
3.		10.000	875	750	643	587	435
4.		15.000	795	732	613	476	396
5.		20.000	723	625	494	375	331
1.	20.000	0	1458	1342	1231	1023	990

2.		5.000	1345	1254	1145	976	945
3.		10.000	1233	1180	1072	925	846
4.		15.000	979	864	761	617	464
5.		20.000	771	676	521	434	360

Tabel 2 menunjukkan nilai viskositas pada konsentrasi polimer 20.000 ppm dan salinitas 20.000 ppm pada suhu 90 °C bernilai paling tinggi sebesar 360 cP. Bertambahnya konsentrasi polimer akan menaikkan viskositas larutan yang merupakan pengaruh massa selama molekul polimer banyak terlarut. Selama konsentrasi polimer bertambah, reaksi ikatan intermolekul muncul secara tajam. Terjadinya ikatan ini menaikkan *shear stress* dan lebih merupakan kelakuan pseudoplastik. Sebaliknya, pada konsentrasi polimer rendah (< 50 ppm) kesempatan berikatan banyak berkurang. Tidak hanya viskositas nyata turun, tetapi larutan mendekati kelakuan aliran Newtonian^[14].

2.2.2 Analisa FTIR Spektroskopi



Gambar 4. 1. Hasil Analisa FTIR CMC-g-PAM

Pada CMC-g-PAM yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6. terlihat 3374,61cm⁻¹ merupakan puncak –OH dari CMC yang *overlapping* dengan –NH dari poliakrilamida. Kemudian pada puncak 2938,68 cm⁻¹ menunjukkan C-H *stretching vibration*. Pada gelombang 1666,57 cm⁻¹ dan 1613,52 cm⁻¹ masing-masing menunjukkan gugus amida (C=O dan NH) sedangkan pada 1325,15 cm⁻¹ menunjukkan puncak C-N serta pada 2938,68 cm⁻¹ menunjukkan C-H. Adanya ikatan-ikatan yang menunjukkan CMC dan poliakrilamida pada produk menunjukkan bahwa CMC-g-PAM telah berhasil disintesa^[6].

3. Simpulan

1. Hasil FTIR membuktikan bahwa CMC-g-PAM berhasil dilakukan dengan menggunakan metode kopolimerisasi cangkok dengan inisiator Amonium Persulfat dan Cerium Sulfat yang dapat menghasilkan polimer yang tahan suhu dan kadar garam tinggi.
2. Kondisi optimum untuk menghasilkan polimer CMC-g-PAM adalah 1:4 pada suhu reaksi 50°C dengan berat molekul 8,82 x 10⁶ g/mol.

Daftar Pustaka

- [1]. Handayani, P.A., 2010, Polimerisasi Akrilamid dengan Metode Mixed-Solvent Precipitation dalam Pelarut Etanol-Air, *Tesis*, Universitas Negeri, Semarang, Semarang.
- [2]. Abidin, A. Z., G.Susanto, N.M.T. Sastra, dan T.Puspasari. 2012, Sintesis dan karakterisasi Polimer Superabsorban dari Akrilamida, *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, Vol. 11 No.2 p.87-93.
- [3]. Lake L.W., 1989, *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall, New Jersey.
- [4]. Usman, 2011, Potensi Pengembangan EOR untuk Peningkatan Produksi Minyak Indonesia, *Journal LEMIGAS* Vol. 45 No. 2 p.91-102
- [5]. Swantomo, D., 2014, Pembuatan Hidrogel Biodegradable selulosa-Akrilamida menggunakan radiasi sebagai Controlled Release fertilizer. *Disertasi* Teknik Kimia UGM, Yogyakarta.
- [6]. Jumentara, B.A., 2011, Modifikasi Selulosa Ampas Sagu dengan Polimerisasi Pencangkakan dan Penautan-silangan, *Skripsi* MIPA Kimia IPB, Bogor.
- [7]. Princi E, Vicini S., Proietti N., dan Capitani D., 2005., Grafting Polymerization on Cellulose based textile: a C solid state NMR Characterization. *European Polymer Journal*, 41:1196-1203.
- [8]. Yang, F.,Gang L.,Yan G.H., Feng X.R., Gui X.W., 2009. Synthesis, Characterization, and applied Properties of Carboxymethyl Cellulose and Polyacrylamide Graft Copolymer, *Journal Carbohydrate Polymer* 78 p. 95-99.

- [9]. Erciyes A.T.,Erim, M., Hazer, B., & Yagci, Y., 1992, Synthesis of Polyacrylamide Flocculants with Poly (ethylene glycol) segments by redox polymerization. *Journal Angewandte Macromoleculare Chemie*, 200, 163-171.
- [10]. Wiatmi, N.M.A, Afrida, Risa N., 2012, Pembuatan Carboxymethyl Cellulose Starch Amylose Graft Polyacrylamide dan karakterisasinya, *Skripsi Teknik Kimia ITS*, Surabaya.
- [11]. Song, H. , et al., 2007, Synthesis and Aplication of Starch-graft-poly(AM-co-AMPS) by using a complex initiation sytem of CS-APS, *Journal Carbohydrate Polymers* 69 p. 189-195.
- [12]. Basuki, F., Endang A., Yanti S., 2005, Sintesis dan Karakterisasi Kopolimer Iradiasi Cangkok Asam Akrilat, Akrilamid dan campurannya pada Serat Rayon sebagai Penukar Ion, *Journal Widyanuklida* No. 1Vol.6.
- [13]. Hsu, et al., 2002, Free Radical degradation of Chitosan with Potassium Persulfate. *Journal Polym. Degrad. Stab.* Pp:73-75.
- [14]. Sukardjo. 2002. *Kimia Fisika*. Jakarta: Rineka Cipta.