

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Surfaktan

Surfaktan adalah suatu zat yang serbaguna, yang dihasilkan dari industri kimia. Berbagai macam kegunaan itu adalah : sebagai bahan pelumas mesin kendaraan, bahan obat-obatan, bahan detergen dalam rumah tangga dan industri, bahan aditif dalam eksploitasi minyak bumi dan bahan flotasi dalam pemurnian biji logam. Surfaktan telah menjadi subjek penyelidikan oleh peneliti dalam bidang kinetika kimia dan biokimia karena sifat pembentukan misel oleh molekul-molekul surfaktan tersebut.

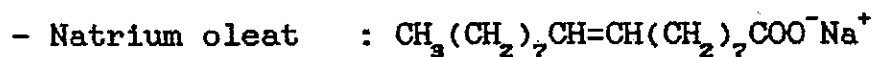
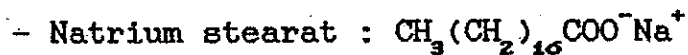
Struktur molekul surfaktan terdiri dari bagian yang bersifat tidak menyukai air (gugus hidrofobik) dan bagian yang bersifat menyukai air (gugus hidrofilik).⁽³⁾

2.1.1. Jenis-jenis Surfaktan

Berdasarkan gugus hidrophilik, maka surfaktan dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

1. Surfaktan anion.

Surfaktan ini mempunyai muatan negatif pada gugus hidrofilik, contoh :



- Natrium dodecil sulfat : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
- Natrium dodecil benzen sulfat

2. Surfaktan kation

Surfaktan ini mempunyai muatan positif pada gugus hidrofilik, contoh :

- Dodecilamin hidroklorid : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
- Hexadeciltrimetil amonium bromid :
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$

3. Surfaktan zwitterion

Surfaktan ini mempunyai muatan positif dan negatif pada gugus hidrofilik, contoh :

- Dodecil betain :
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

4. Surfaktan nonionik

Surfaktan ini tidak mempunyai muatan positif dan negatif pada gugus hidrofilik, contoh :

- polietilen oksid : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_8\text{OH}$
- Sorbitan ester
- Polietilen sorbitan ester. ^[3,4]

2.1.2. Sifat-sifat Surfaktan

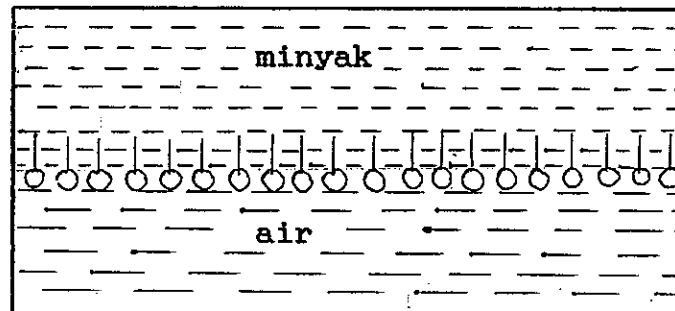
a. Surfaktan berbentuk koloid

b. Surfaktan bersifat terkonsentrasi pada antar-muka

Surfaktan dapat larut dalam medium air dan minyak.

Interaksi surfaktan dengan minyak melalui gugus

hidrophobik karena keduanya bersifat nonpolar, sedangkan interaksi surfaktan dengan air melalui gugus hidrofilik. Proses terkonsentrasinya surfaktan pada antar-muka air minyak dapat dilihat dari gambar 1.1

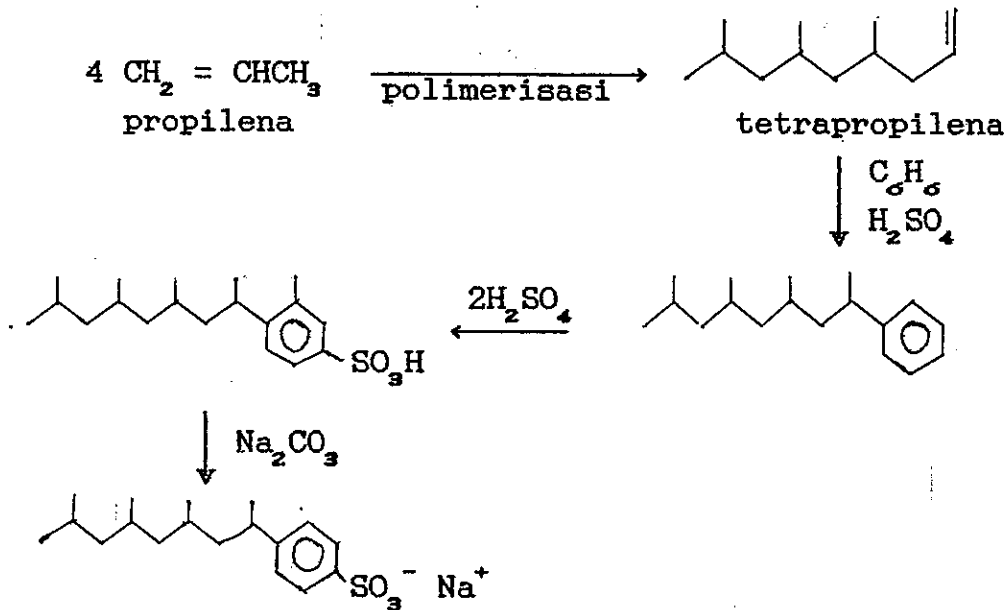


Gambar 1.1. Adsorpsi surfaktan pada antar-muka air-minyak

- c. Surfaktan dapat menurunkan tegangan antar-muka
- d. Surfaktan dapat menstabilkan busa
- e. Surfaktan dapat membentuk emulsi, misel dan membantu proses solubilisasi dan pembasahan.^[3,4]

2.2. Alkil Benzen Sulfonat

Alkil Benzen Sulfonat adalah salah satu surfaktan jenis anion yang mempunyai gugus alkil bercabang. Bagian alkil senyawa ini disintesis dengan polimerisasi propilena dan dilekatkan pada cincin benzen dengan reaksi Friedel Crafts. Sulfonasi yang disusul pengolahan dengan basa akan menghasilkan surfaktan ini, proses reaksinya adalah :^[5]



Alkil Benzen Sulfonat

Alkil Bensen Sulfonat larut dalam pelarut air tetapi tidak larut dalam pelarut organik seperti alkohol, kloroform dan eter, hal ini karena sifat bercabang dari gugus alkil dan sifat polar dari gugus hidrofilik. Gugus alkil detergen ini tidak dapat diuraikan oleh mikro organisme sehingga menyebabkan pencemaran lingkungan.^[5]

2.3. Komposisi Minyak Bumi

Minyak bumi terdiri dari campuran senyawa-senyawa hidrokarbon. Kandungan senyawa hidrokarbon murni dapat mencapai 97,5 - 98 % untuk minyak bumi Pennsylvania, dan hanya 50 % untuk beberapa minyak Mexico/Misipi. Disamping itu dalam minyak bumi juga terdapat unsur-unsur Belerang, Nitrogen, Oksigen dan logam-logam khususnya Vanadium, Nikel, Besi dan Tembaga, yang terdapat dalam jumlah yang relatif

sedikit dan garam hampir selalu ada dalam minyak bumi dalam keadaan terdispersi.

2.3.1. Senyawa Hidrokarbon

Senyawa hidrokarbon yang terdapat dalam minyak bumi sangat banyak jumlahnya, tetapi senyawa tersebut dapat dibagi kedalam tiga golongan, yaitu ; senyawa hidrokarbon parafin, naften dan aromatik. Disamping senyawa-senyawa hidrokarbon tersebut dalam produk minyak bumi juga terdapat senyawa hidrokarbon olefin dan deolefin, yang terjadi karena perengkahan dalam proses pengolahan minyak bumi dalam kilang.

2.3.1.1. Senyawa Hidrokarbon Parafin

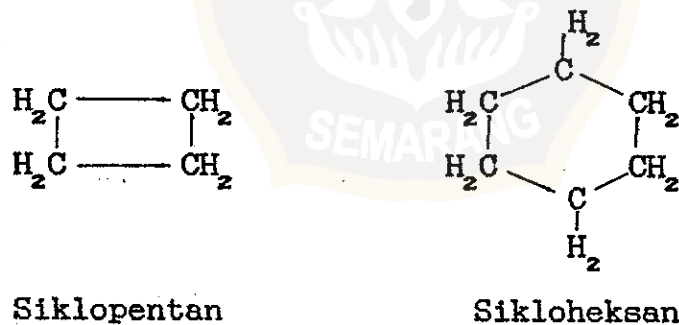
Senyawa hidrokarbon parafin adalah senyawa hidrokarbon jenuh dengan rumus umum C_nH_{2n+2} , senyawa ini mempunyai sifat-sifat kimia stabil pada suhu kamar, tidak bereaksi dengan asam sulfat, asam nitrat maupun oksidator kuat seperti asam kromat, kecuali senyawa yang mempunyai atom karbon tersier.

Senyawa hidrokarbon parafin yang mempunyai 1 sampai 4 buah atom karbon, pada suhu kamar dan tekanan satu atmosfer berbentuk gas. Metan dan etan terdapat dalam alam, sedangkan propan, butan dan i-butan merupakan komponen LPG. Senyawa hidrokarbon parafin yang mempunyai atom karbon 5 sampai 15, pada suhu kamar berbentuk cairan, dan terdapat dalam fraksi

nafta, bensin, kerosin, bahan bakar dan minyak bakar. Senyawa hidrokarbon parafin yang mempunyai atom karbon lebih dari 15, pada suhu kamar dan tekanan satu atmosfer terdapat dalam malam parafin.¹⁶⁾

2.3.1.2. Senyawa Hidrokarbon Naften

Senyawa hidrokarbon naften adalah senyawa hidrokarbon jenuh dengan rumus umum C_nH_{2n} , karena senyawa hidrokarbon ini mempunyai sifat kimia seperti senyawa hidrokarbon parafin dan mempunyai struktur siklis, maka senyawa ini juga disebut senyawa sikloparafin. Senyawa hidrokarbon naften yang terdapat dalam minyak bumi ialah siklopentan dan sikloheksan, yang terdapat dalam fraksi nafta dan fraksi minyak bumi dengan titik didih tinggi. Adapun struktur molekul siklopentan dan sikloheksan adalah sebagai berikut :



2.3.1.3. Senyawa hidrokarbon Aromatik

Senyawa hidrokarbon aromatik adalah senyawa hidrokarbon yang tidak jenuh dengan rumus umum C_nH_{2n-6} , oleh karena itu,

senyawa ini mempunyai sifat kimia sangat reaktif. senyawa ini mudah dioksidai menjadi asam, dapat mengalami reaksi substitusi atau reaksi adisi tergantung kepada kondisi reaksi. Hanya sedikit sekali minyak mentah yang mengandung senyawa aromatik dengan titik didih rendah.^[6]

2.3.2. Senyawa bukan Hidrokarbon

Senyawa bukan hidrokarbon yang terdapat dalam minyak bumi dan produknya ialah senyawa organik yang mengandung belerang, oksigen, nitrogen dan logam-logam.

2.3.2.1. Senyawa Belerang

Disamping sebagai senyawa belerang, didalam minyak bumi belerang dapat juga terdapat sebagai unsur belerang yang terlarut.

Senyawa belerang yang umum terdapat dalam minyak bumi dan produk-produknya terlihat pada tabel dibawah ini

Tabel 1.1. Senyawa belerang yang terdapat dalam minyak bumi dan produknya ^[6]

Senyawa	Struktur
- Asam sulfid	H-S-H
- Karbon disulfid	S-C-S
- Merkaptan	R-S-H
- Sulfid	R-S-R
- Disulfid	R-S-S-R
- Sulfoksid	R-SO-R

Kadar belerang minyak bumi bervariasi dari 0,04 sampai 6 % berat. Minyak bumi Indonesia terkenal sebagai minyak berkadar belerang rendah yang pada umumnya kurang dari 1 % berat.

Distribusi belerang dalam fraksi-fraksi minyak bumi makin bertambah besar, dengan semakin bertambahnya berat fraksi. Kira-kira 95 % berat belerang terdapat dalam fraksi minyak gas dan residu.⁽⁶⁾

2.3.2.2. Senyawa Oksigen

Kadar oksigen dalam minyak bumi bervariasi dari 0,1 sampai 2 % berat. Oksidasi minyak bumi dengan oksigen karena kontak yang lama dengan udara dapat menaikkan kadar oksigen dalam minyak bumi.

Dalam minyak bumi, oksigen terdapat sebagai asam organik yang terdistribusi dalam semua fraksi dengan konsentrasi tertinggi pada fraksi minyak gas. Asam organik tersebut sebagai asam alifatik.⁽⁶⁾

2.3.2.3. Senyawa Zat Lemas

Kadar zat lemas dalam minyak bumi umumnya rendah, berkisar kurang dari 0,1 % sampai 2 % berat. Minyak yang mempunyai kadar aspal dan belerang tinggi, biasanya juga mempunyai kadar zat lemas tinggi. Senyawa zat lemas terdapat dalam semua fraksi minyak bumi, tetapi konsentrasinya makin tinggi dalam fraksi yang mempunyai titik didih lebih tinggi.⁽⁶⁾

2.3.3. Komposisi elementer Minyak Bumi

Walaupun minyak bumi mempunyai komposisi kimia dan sifat fisis yang sangat berbeda-beda, tetapi mempunyai daerah komposisi elementer yang sangat sempit. Komposisi elementer minyak bumi dapat dilihat pada tabel dibawah ini :

Tabel 1.2. Komposisi elementer minyak bumi ⁽⁶⁾

Komposisi	Persen
karbon	83 - 87
Hidrogen	11 - 15
Belerang	0,04 - 6
Oksigen	0,1 - 2
Zat lemas	0,1 - 2
Logam	0 - 0,1

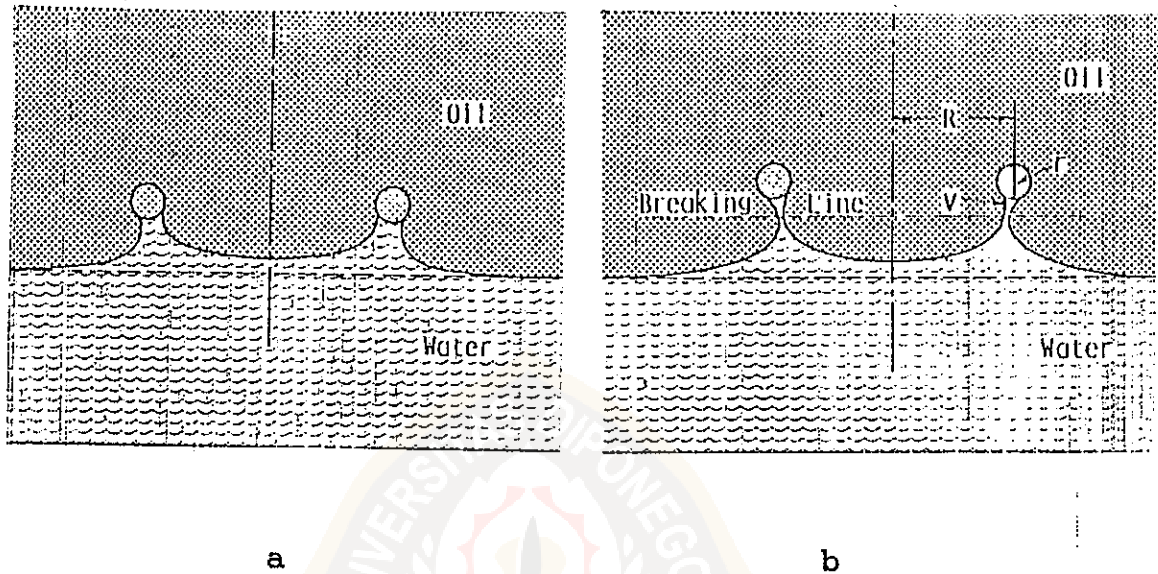
2.4. Prinsip dasar Interaksi Fluida dan Batuan

2.4.1. Tegangan Antar-muka (γ)

Tegangan antar-muka adalah gaya tiap satuan panjang yang bekerja pada dua permukaan zat cair yang tidak bercampur. Tegangan antar-muka merupakan besaran vektor karena gaya-gaya yang terjadi pada setiap antar-muka mempunyai besar dan arah.

Gambar 1.2.a, menunjukkan cincin tensiometer yang digunakan untuk menentukan tegangan antar-muka air-minyak (γ_{ov}). Cincin yang berada pada antar-muka diangkat dengan

gaya (F). Cincin yang ditarik melewati antar-muka sehingga akan menambah luas antar-muka yang dapat dilihat pada gambar 1.3.b, gaya yang diperlukan saat itu dibagi keliling cincin disebut dengan tegangan antar-muka air-minyak (γ_{ow}).^[7]

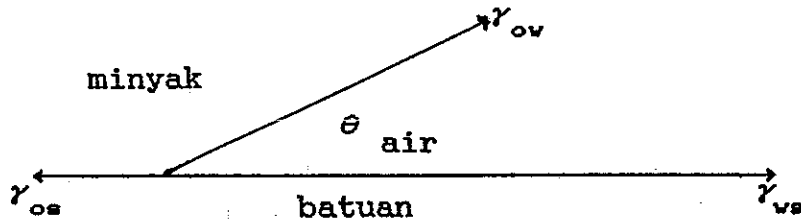


Gambar 1.2.a. Keadaan film antar-muka selama pengukuran γ_{ow} .
 b. Kondisi film antar-muka pada saat titik maximum pengukuran

2.4.2. Pembasahan

Interaksi permukaan terjadi pada batuan reservoir dengan fasa fluida (air atau minyak) yang berada dalam pori-pori batuan tersebut. Fasa air lebih kuat membasahi permukaan pori-pori batuan yang ditempati dari pada minyak sehingga air disebut fasa pembasah dan minyak sebagai fasa non-pembasah.

Proses pembasahan dijelaskan secara kuantitatif melalui penentuan gaya keseimbangan pada garis kontak antara air, minyak dan batuan yang ditunjukkan pada gambar 1.3.^[7]



Gambar 1.3. Sistem pembasahan minyak, air dan batuan

Saat keseimbangan, resultan gaya pada arah sumbu x (horisontal) adalah nol (0), sehingga :

$$\Sigma F = 0$$

$$\Sigma F = \gamma_{vs} + \gamma_{ov} \cos \theta - \gamma_{os} = 0$$

$$\gamma_{ov} \cos \theta = \gamma_{os} - \gamma_{vs} \dots \dots \dots (2.1)$$

Persamaan 2.1. adalah persamaan Young, dimana

γ_{vs} = tegangan antar-muka air-batuan

γ_{os} = tegangan antar-muka minyak-batuan

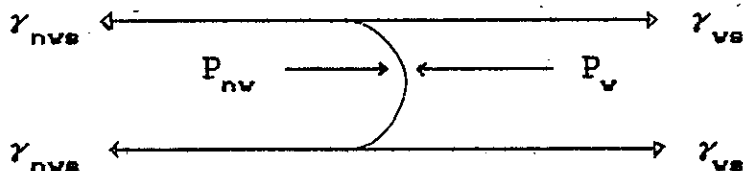
γ_{ov} = tegangan antar-muka minyak-air

θ = sudut kontak pembasahan air-batuan

2.4.3. Tekanan Kapiler (P_c)

Konsep tekanan kapiler pada poros batuan reservoir dikembangkan berdasar fenomena kapiler dalam tabung kapiler. tekanan kapiler diramalkan dengan analisis gaya

pada garis kontak antar muka dan permukaan padatan. Komponen dari gaya dinyatakan dalam garis horisontal yang diilustrasikan dengan gambar 1.4.^[7]



Gambar 1.4. Antar-muka fasa minyak-air didalam pipa kapiler pada arah horisontal

P_{nv} = tekanan fasa tak membasahi terhadap fasa membasahi

γ_{nvs} = tegangan antar-muka fasa tak membasahi dengan fasa padatan

γ_{vs} = tegangan antar-muka fasa membasahi dengan padatan

P_v = tekanan fasa membasahi terhadap fasa tak membasahi

Pada kesetimbangan $\Sigma F_x = 0$

$$P_{nv} (\pi r^2) + \gamma_{nv} (2\pi r) - P_v (\pi r^2) - \gamma_{nvs} (2\pi r) = \Sigma F_x = 0$$

$$P_{nv} (\pi r^2) + \gamma_{vs} (2\pi r) - P_v (\pi r^2) - \gamma_{nvs} (2\pi r) = 0 \dots (2.2)$$

$$P_{nv} - P_v = 2 (\gamma_{nvs} - \gamma_{vs}) / r \dots \dots \dots (2.3)$$

dengan persamaan Young $\gamma_{nvs} - \gamma_{vs} = \gamma_{nv} \cos \theta$, maka

$$P_{nv} - P_v = 2 (\gamma_{nv} \cos \theta) / r \dots \dots \dots (2.4)$$

oleh Laplace $P_{nv} - P_v = P_c$ sehingga persamaan 2.4 menjadi

$$P_c = 2 \gamma_{ov} \cos \theta / r \dots\dots\dots(2.5)$$

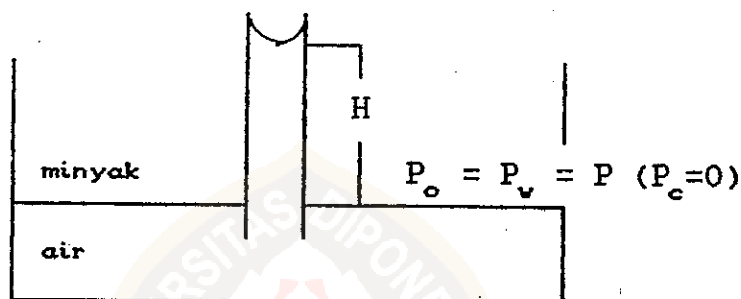
P_c = tekanan kapiler

γ_{ov} = tegangan antar-muka minyak-air

θ = sudut kontak pembasahan

r = jari-jari pipa kapiler [7.8.9]

Perbedaan tekanan air minyak (P_c) dapat ditentukan melalui model eksperimen yang ditunjukkan pada gambar 1.5.^[8]



Gambar 1.5. Model eksperimen penentuan tekanan kapiler dalam sistem air-minyak

Tekanan pada antar-muka air-minyak (P) dinyatakan dengan ;

$$P_o + \rho_o g H = P \text{ dan } P_v + \rho_v g H = P \dots\dots\dots (2.6)$$

sehingga

$$P_o + \rho_o g H = P_v + \rho_v g H$$

$$P_o - P_v = (\rho_v - \rho_o) g H$$

$$P_c = \Delta \rho g H \dots\dots\dots (2.7)$$

P_o = tekanan kapiler minyak

P_v = tekanan kapiler air

$\Delta\rho$ = perbedaan berat jenis air dan minyak

g = konstanta percepatan gravitasi

H = tinggi air dalam pipa kapiler ⁽⁸⁾

2.5. Persamaan Isoterm Adsorpsi Gibbs

Persamaan adsorpsi Gibbs secara umum dinyatakan :

$$d\gamma = - \sum_i \tau_i d\mu_i \dots\dots\dots (2.8)^{(9)}$$

Dimana $d\gamma$ = Perubahan tegangan antar-muka

τ_i = Konsentrasi berlebih pada permukaan (surface excess)

$d\mu_i$ = Perubahan potensial kimia dari beberapa komponen dalam suatu sistem

Pada kesetimbangan antar-muka fluida maka $d\mu_i = R T d \ln a_i$ dimana a_i = aktivitas komponen, R = konstanta gas dan T = temperatur sehingga pers 2.8 menjadi

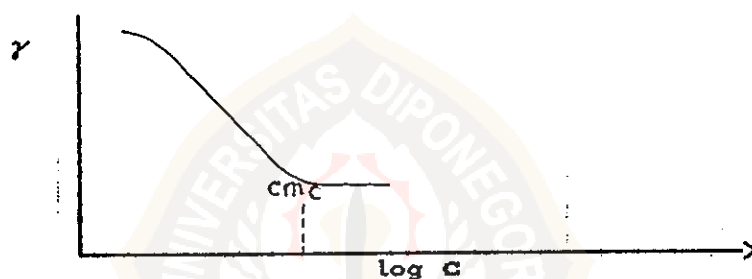
$$\begin{aligned} d\gamma &= - R T \sum_i \tau_i d \ln a_i \\ &= - R T \sum_i \tau_i d \ln x_i f_i \\ &= - R T \sum_i \tau_i d (\ln x_i + \ln f_i) \dots\dots (2.9) \end{aligned}$$

untuk larutan yang terdiri dari pelarut dan satu zat terlarut maka pers 2.9 menjadi $d\gamma = -RT (\tau_1 d \ln a_1 + \tau_2 d \ln a_2)$ untuk larutan encer ($10^{-2}M$) maka aktivitas pelarut dan koefisien aktivitas zat terlarut adalah konstan sehingga didapatkan pers :

$$d\gamma = - R T \tau_2 d \ln C_2 \dots\dots\dots (2.10)$$

$$d\gamma = - 2,303 R T \tau_2 d\log C_2 \dots \dots \dots (2.11)$$

Persamaan 2.11 disebut persamaan Isoterm Adsorpsi Gibbs untuk larutan surfaktan yang tidak mengandung senyawa lain. γ adalah tegangan antar-muka dengan satuan dyne/cm, R adalah tetapan gas yang besarnya $8,3 \times 10^7$ ergs mol⁻¹ K⁻¹, τ_2 adalah konsentrasi berlebih pada permukaan dengan satuan mol/cm² dan C_2 adalah konsentrasi surfaktan dengan satuan mol/liter. Penurunan γ terhadap konsentrasi surfaktan ditunjukkan oleh grafik dibawah ini :



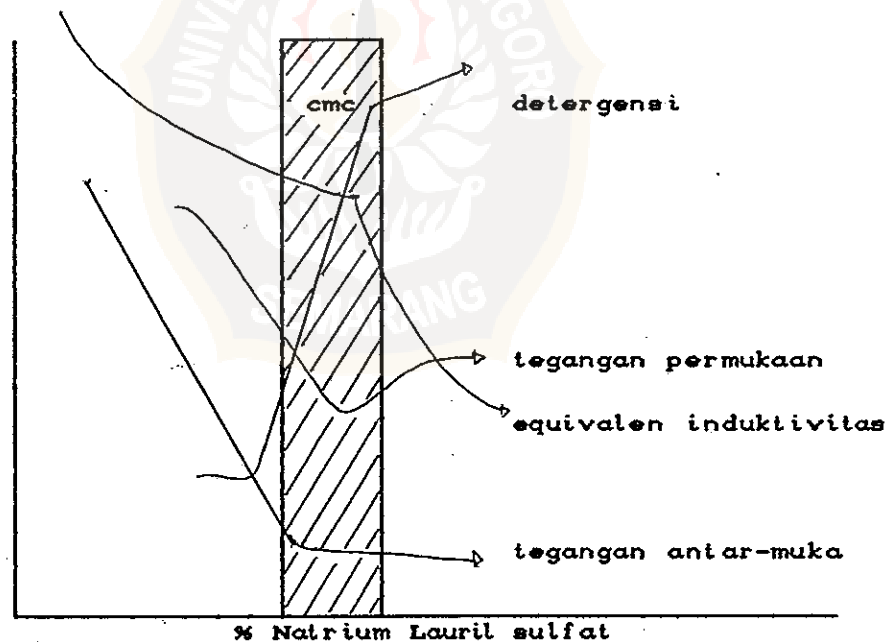
Grafik 1.1. Hubungan antara tegangan antar-muka dengan konsentrasi surfaktan^[3]

Penurunan tegangan antar-muka yang paling rendah terjadi pada saat CMC, dimana surfaktan sudah bergabung membentuk misel. Konsentrasi diatas CMC tidak dapat menurunkan tegangan antar-muka lagi, karena penambahan molekul surfaktan tidak lagi terkonsentrasi pada antar-muka melainkan akan larut dalam salah satu pelarut (Van Voorst Vader, 1960). Untuk surfaktan ionik adanya elektrolit dapat menurunkan CMC.

2.6. Elektrolit

Bagian penting dari sifat surfaktan adalah pembentukan misel, yaitu larutan surfaktan yang berbentuk koloid dengan molekul-molekulnya berkelompok-kelompok. Pembentukan misel atau miselisasi adalah fenomena terpenting untuk detergensi dan solubilisasi.

Konsentrasi pada saat molekul surfaktan membentuk misel disebut CMC (Critical Micelle Concentration), untuk mengetahui saat terbentuknya misel, diantaranya melalui pengukuran elektrikal conductivity, tegangan antar-muka dan indek bias. Penentuan CMC dengan sifat fisik itu dapat dilihat pada gambar 1.6 :



Gambar 1.8. Perubahan beberapa sifat fisik oleh kenaikan konsentrasi Natrium Lauril Sulfat

Di dalam larutan surfaktan adanya elektrolit menyebabkan penurunan CMC (Critical Micelle Cosentration). Efek elektrolit ini akan lebih jelas atau nyata untuk surfaktan jenis anion dan kation, tetapi kurang berpengaruh untuk surfaktan jenis zwitter ionik dan nonionik . Data eksperimen menunjukkan bahwa efek kosentrasi elektrolit terhadap CMC dinyatakan dengan persamaan

$$\text{Log } C_{\text{cmc}} = - a \log C_i + b \text{ ' 3 ' } \dots (2.12)$$

Di mana a dan b adalah konstanta dan C_i adalah kosentrasi elektrolit (NaCl).^[3]

2.7. Pengukuran Tegangan Permukaan dengan Metode Cincin Du

Nouy

Salah satu metode yang sering dipakai dalam penentuan tegangan permukaan adalah metode cincin Du Nouy yang termasuk dalam metode keseimbangan torsi. Cara ini didasarkan pada penentuan gaya yang diperlukan untuk menarik cincin Pt-Ir dari permukaan cairan, cincin yang tergantung pada neraca torsi ditarik dari cairan dengan memutar kawat torsi. Gaya (F) yang diperlukan adalah :^[7. 4]

$$F = 4\pi R\gamma \dots (2.13)$$

R = Jari-jari cincin

γ = tegangan permukaan

F = Gaya untuk menarik cincin

Alat pengukuran tegangan permukaan (cincin Du Nouy) mempunyai faktor koreksi (F_r), yaitu :

$$F_r = 0,725 + \{ 0,01452 \cdot P / C^2(D-d) + 0,04534 - 1,679r/R \}^{1/2}$$

Dimana r = Jari-jari kawat

R = Jari-jari cincin

P = Nilai tegangan permukaan terukur

C = Keliling cincin

d = Rapat massa untuk fluida di atas

D = Rapat massa untuk fluida di bawah

Untuk mendapatkan nilai tegangan permukaan yang sebenarnya, faktor koreksi harus dimasukkan dalam perhitungan sehingga persamaannya menjadi :

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} F_r = \frac{mg}{4\pi R} F_r = P F_r \dots\dots (2.14)$$

F = Gaya yang terbaca pada skala neraca torsi

γ = Tegangan permukaan yang nyata

F_r = Faktor koreksi

P = Tegangan permukaan yang terukur pada waktu percobaan.