

**SINTESIS ADITIF SCALE REMOVAL
BERBASIS ASAM ORGANIK NON KOROSIF
UNTUK PENANGANAN SCALE SILIKA DAN
KARBONAT DI SUMUR MIGAS
DAN PANAS BUMI**



Program Penelitian dan Pengembangan Kementerian ESDM
Penelitian dan Pengembangan Teknologi Migas
Nomor : 020.11.04.1913.967.083A
Nomor SK : 12.K/54/BLM/2020

Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral
Badan Penelitian dan Pengembangan Energi dan Sumber Daya Mineral
Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi
"LEMIGAS"

Jakarta, Desember 2020

**SUSUNAN PELAKSANA PENELITIAN SINTESIS ADITIF SCALE
REMOVAL BERBASIS ASAM ORGANIK NON KOROSIF UNTUK
PENANGANAN SCALE SILIKA DAN KARBONAT DI SUMUR
MIGAS DAN PANAS BUMI**

NO	NAMA / JABATAN	KEDUDUKAN DALAM TIM
1	Kepala Badan Litbang ESDM	Pengarah
2	Kepala PPPTMGB "LEMIGAS"	Pengarah
3	Koordinator KPPP Teknologi Eksploitasi	Penanggung Jawab
4	Ir. Panca Wahyudi S., M.T.	Ketua / Teknik Perminyakan
5	Dr. Ir. Usman, M.Eng.	Anggota / Teknik Perminyakan
6	Arie Haans, S.T., M.T.	Anggota / Teknik Perminyakan
7	Widyo Permono, S.T., M.Eng.	Anggota / Geologi
8	Ir. IGN Widiantera, MT	Anggota / Teknik Kimia
9	Budi Saroyo, S.T., M.T.	Anggota / Teknik Perminyakan
10	Edy Yuliastono, S.T., M.T.	Anggota / Teknik Perminyakan
11	Ir. Diana Dwiyanti	Anggota / Teknik Perminyakan
12	Dwi Chandra Aditia, S.T., M.T.	Anggota / Teknik Perminyakan
13	Heri Setiawan Ruseno, S.T., M.T.	Anggota / Teknik Perminyakan
14	Arif Yanuar Putranto, S.T., M.T.	Anggota / Teknik Perminyakan
15	Fadilah, S.M.	Sekretaris

Executive Summary

The scale problems occurring in flowlines in the Oil and Gas and Geothermal fields are the main reasons this research on organic scale removal additive synthesis was carried out. The silica dense scale deposits in the Geothermal field and the carbonate scale in the Oil and Gas field have not been handled correctly, which has disrupted the production process due to blockages, reduced flow volume in pipes, and caused high maintenance costs.

The solid silica and carbonate crust results from accumulation from the ionization process of inorganic materials that occurs on the surface of the heat transfer media, where previously there has been a process of deposition of mineral particles in brine or formation water in the Oil and Gas and Geothermal industries. The scale is generally divided into the carbonate scale, the sulfate scale, and the silica scale based on the composition. Meanwhile, based on the type of deposition, the scale is divided into hard scale, soft scale, and delusion. Until now, silica and carbonate scale problems still occur due to pressure deltas and blockages along the pipe flowline and injection pipe casing and decreased heat transfer flowrate carried by brine or formation water.

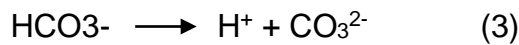
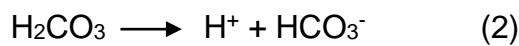
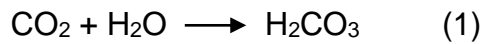
Geothermal fields with water-dominated characteristics indicate that the brine water produced contains amorphous silica (SiO_2) in the form of colloids or delusions at high temperatures. The amorphous colloidal silica can damage the turbine and flowline of injection pipe equipment and reduce the Geothermal Power Plant (PLTP). Brines water containing colloidal dissolved silica has the potential to cause scaling in the injection pipe network.

Apart from the Geothermal field, scale problems are also often encountered in the Oil and Gas field. At the time of distribution of crude oil, fluid flow resistance often occurs along the flowline. One of the causes of this barrier is the formation of scale deposits. The crust is produced with oil and gas. Inorganic crusts that are usually formed in the oil and gas field flowline are calcium carbonate (CaCO_3), calcium sulfate (CaSO_4), magnesium carbonate

(MgCO₃). Obstruction of fluid flow can cause an increase in temperature and pressure, which will impact the possibility of pipe rupture and even explosion.

Scales formations, wellbore, deep well pump series, tubing, casing, flowline, manifold, separators, tanks, and other production equipment. The calcium carbonate scale is the result of the reaction between calcium and carbonate ions or bicarbonate ions with the following reaction equation :

Reaction of Acid Formed :



From the above reaction equation, the high mole concentration of CO₂ gas in water, then the water's pH will be acidic. When the HCO₃⁻ and Ca²⁺ ions present in water associate, a reaction will occur (4). The release of CO₂ gas will form CaCO₃ deposits, and the pH of the water becomes alkaline. The formed scale will stick to the surface of the rock formation or the production equipment to interfere with the production process starting from the surface of the good walls to the production equipment.

There has been no treatment scale problem that is truly effective in Oil and Gas and Geothermal fields. This problem cannot be avoided and must be handled sustainably. Acidizing and mechanical are common methods for overcoming scale problems in flowlines. Acidizing is a chemical method using halide / inorganic acid to shed scale deposits. The halide acids used are HCl, H₂SO₄, and a mixture of HCl-HF. This method is considered the easiest and cheapest method. The use of halide acid will certainly create new problems.

The high concentration of halide acid caused the flowline pipe to become corroded (corrosion/pitting) and damaged so that it requires a greater cost of pipe replacement. Also, halide acid has a low dissolving rate and saturation rate. It takes a longer time to clean the scale deposits in the flowline.

In addition to the use of acidizing, inorganic and organic scale inhibitor additives are also used. Inorganic scale inhibitors based on phosphate condensate and phosphate dehydrate are widely used as scale inhibitors before developing phosphonates, phosphate esters, and polymers.

Phosphate compounds can act as sequestering agents, which can bind metal ions in solution. The combination of sequestering agents and metal ions in solution will form complex bonds so that certain metal ions will not undergo other reactions. Meanwhile, the EDTMP compound (Ethylene Diamine Tetramethylene Phosphonates) works by "coating" metal ions, which consist of several active sites so that they can bind to metal ions. This is why sequestering agents can bind with complex ions at once. Sequestering agents contain P-O-P groups (pyrophosphate or triphosphate groups), which tend to bind to the surface of the charged media. The drawback of this scale inhibitor additive is that the P-O-P group is volatile in an aqueous solution, so it tends to be hydrolyzed (reacts with water) to produce an inactive orthophosphate or does not function as a scale inhibitor. This reaction is commonly referred to as reversion.

Organo phosphonates and organophosphate esters are examples of organic scale inhibitors used to treat CaSO_4 , CaCO_3 , and BaSO_4 scales. The basic principle of organic scale inhibitors is the formation of complex compounds (chelating agents) between the scale inhibitors and the single ion that makes up the scale. The complex compounds formed will dissolve in water, thus closing the possibility of large crystal growth. It can also prevent scale crystals from sticking to the pipe wall because the complex compounds formed are not charged. This is different from inorganic phosphonates as sequestering agents, which form complex bonds from several ions by increasing the ions' dipole moment, then coating the ions that become complex compounds. Thus preventing the ions from reacting with other compounds. Another difference is that organic scale inhibitors tend to function well in turbulent flow conditions. In contrast, inorganic scale inhibitors are good for laminar flow because more and more will coat the dissolved metal ions in water.

Several factors that must be considered in selecting an inhibitor include effectiveness, stability, compatibility, and cost. The scale inhibitor characteristics are expected to be stable in water with high salinity, have a long duration of time, and withstand high temperatures. Organo phosphorus is more stable when compared to inorganic polyphosphate scale inhibitor. The direct bond between the carbon-phosphorus makes the organophosphate more stable against reversion for time, temperature, and pH. However, organophosphate can be oxidized, thereby increasing the rate of corrosion on metal surfaces. Organo phosphate is also difficult to break down by microbes even though the scale inhibitor is classified as organic because it has an active side of cholinesterase, an inhibitor of microbial breakdown enzymes. Therefore, it is necessary to improve the scale problem in the flowline by replacing the use of halide acid (HCl, H₂SO₄, HCl-HF) with a special chemical that can give better results.

This research's main objective is to perform a synthesis that produces a new type of scale removal additive to overcome the scale problem. This research is divided into 5 stages, that is :

1. The stage of selecting raw materials. At this stage, organic-based raw materials are selected, which are abundant in Indonesia. The main ingredients used in this study are glucose and organic fatty acids Oleic Acid. Oleic acid can be processed into ester group polymers, and glucose contains carbonyl, increasing polarity because it is electrophilic.
2. The catalyst selection stage. At this stage, various catalysts are used to support the synthesis process. The catalyst used is a homogeneous catalyst of sulfuric acid (H₂SO₄), hydrochloric acid (HCl), and p-TSA (para-Toluene Sulfonic Acid) catalyst. The concentrations used for each type of catalyst were 1%, 2%, and 3% of the reactants' total weight.
3. The synthesis stage of sugar and alcohol through an acetalization process is followed by an esterification process with oleic acid, using a p-TSA catalyst.

4. The analysis stage of the synthesized additive functional groups using FT-IR instrumentation. Furthermore, the reactivity test of organic scale removal additives was carried out on the scale samples from various oil and gas and geothermal fields, and the additive corrosion rate test on the coupon samples.
5. Optimization stage and upscaling process design up to a capacity of 20 liters of organic scale removal additives.

This synthetic scale removal additive is an alternative substitute for commercial-scale removal additives based on strong acids HCl, H₂SO₄, and HF, which are highly corrosive and harmful to the environment. The criteria for a scale removal additive to be competitive are:

- a. availability of raw materials;
- b. organic-based;
- c. high reactivity to shed solid crust;
- d. low corrosive rate;
- e. competitive price and quality with imported products.

In this research, laboratory-scale testing has been carried out for additive reactivity to several silica and carbonate scale samples in the form of hard solids, silica slurry, and produced water in the flowline of the oil and gas and geothermal fields. Optimization of the upscaling process for the production capacity of 20 liters of additives has also been carried out.

The reactivity rate of additives has been tested with variations in the concentration of P-TSA catalyst on scale samples using the acid solubility method based on API RP 58 and the corrosive rate at reservoir temperature conditions of 50 and 100°C based on the API 18-B1 method in aging cell static / batch, with the results as follows :

Table 1. Scale Sample Weight Reduction Rate of Organic Scale Removal Additives at Variations in Temperature and P-TSA Catalyst Concentration

Scale Sample's	Suhu 50°C			Suhu 100°C		
	1% Catalyst	2% Catalyst	3% Catalyst	1% Catalyst	2% Catalyst	3% Catalyst
	% Weight Losses					
Silikat - 07	5,086	7,825	10,023	5,951	12,884	4,520
Silikat - 29	0,324	3,823	0,191	0,431	0,631	0,225
Silikat - L 1	4,824	6,177	3,648	6,151	15,047	3,208
Silikat - KB 1	0,207	2,014	0,125	0,101	0,103	0,025
Karbonat - A3	4,827	8,211	3,216	10,097	32,909	8,673

Silica scale samples from each geothermal field provide different reactivity due to differences in mineral composition in the crust. Organic scale removal additives shed silica and carbonate crust minerals commonly found in oil and gas and geothermal fields. The synthesized additive with a concentration of 2% P-TSA catalyst gave the largest weight reduction for temperatures of 50°C and 100°C.

The corrosion rate of organic scale removal additives has been tested on Coupon AISI CS-1018 samples for 7 days at a temperature of 100oC, resulting in 77,34 mils per year (mpy).

This result is much lower than the commercial additive corrosion rate of 2.525,12 mpy. Optimization of the process design has been carried out to achieve upscaling of 20 liters of organic scale removal additives and reactivity testing of scale samples at 50°C for 4 hours with the following results :

Table 2. Scale sample weight reduction rate of organic scale removal additives as a result of upscaling by 20 liters

Scale Sample's	Suhu 50°C			
	1 hour	2 hour	3 hour	4 hour
	% Weight Losses			
Silikat - 27	1,077	2,806	6,714	9,229
Silikat - 29	0,103	1,182	2,915	4,167
Silikat - L 1	1,028	2,633	5,207	8,213
Silikat - KB 1	0,100	0,187	3,302	4,177
Karbonat - A3	1,224	3,882	9,142	10,283

It has also been tested for upscaling products with a capacity of 20 liters of organic scale removal additives using Coupon AISI CS-1018 for 7 days at a temperature of 100°C with results with a result of 66,51 mpy. Tests on flowline pipes that have scale have been carried out in geothermal fields.

The diameter of the flowline pipe is 7 "with an average brine discharge of 75 tons/hour and a temperature of 91°C. A total of 10 liters of organic scale removal additive is injected into the flowline pipe. Observation after 4 days on the pound found flakes of crust carried by the flow of brine. The flowline walls' descaling time is faster than using a commercial additive, which takes about 3 months.

The economies of scale using additive scale removal are relatively large. For a geothermal field experiencing a scale problem, 27.000 liters of additives are needed in one treatment. Maintenance costs can reach 4 million USD per year. The next activity is upscaling the production process design, testing in oil and gas and geothermal fields, and reviewing economic feasibility.

RINGKASAN EKSEKUTIF

Scale problem yang selama ini terjadi di *flowline* pada lapangan MIGAS maupun Panas Bumi menjadi alasan utama mengapa penelitian sintesis aditif *organic scale removal* ini dilakukan. Hingga saat ini timbunan kerak padat silika di lapangan Panas Bumi dan kerak karbonat di lapangan MIGAS belum tertangani secara baik, sehingga hal tersebut mengganggu proses produksi akibat adanya penyumbatan, berkurangnya volume aliran pada pipa, serta menyebabkan tingginya biaya *maintenance*.

Kerak padat silika maupun karbonat merupakan hasil akumulasi dari proses ionisasi bahan anorganik yang terjadi pada permukaan media perpindahan panas, dimana sebelumnya telah terjadi proses pengendapan partikel mineral dalam *brine* atau air formasi pada industri MIGAS dan Panas Bumi. Berdasarkan komposisinya, secara umum *scale* dibedakan menjadi *scale* karbonat, *scale* sulfat dan *scale* silika. Sedangkan berdasarkan jenis pengendapannya *scale* dibagi menjadi *hard scale*, *soft scale* dan delusion. Sampai saat ini, masalah kerak silika maupun karbonat masih sering terjadi akibat adanya delta tekanan dan *blockage* sepanjang *flowline* pipa dan *casing* pipa injeksi, serta menurunnya *flowrate* transfer panas yang dibawa oleh *brine* atau air formasi.

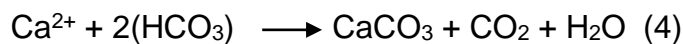
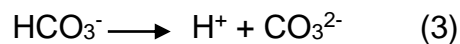
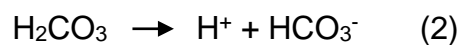
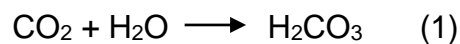
Pada lapangan Panas Bumi yang memiliki karakteristik *water dominated* menunjukkan bahwa *brine water* terproduksi memiliki kandungan *silica amorf* (SiO_2) berbentuk koloid atau delusi pada temperatur tinggi. Koloidal *silica amorf* tersebut, selain dapat merusak turbin dan *flowline* peralatan pipa injeksi juga dapat mengurangi efisiensi Pusat Listrik Tenaga Panasbumi (PLTP). *Brines water* yang mengandung koloidal silika terlarut berpotensi mengakibatkan *scalling* pada jaringan pipa injeksi.

Selain di lapangan Panas Bumi, *scale problem* juga sering dijumpai pada lapangan MIGAS. Pada saat pendistribusian *crude oil*, sering terjadi hambatan aliran fluida sepanjang *flowline*. Salah satu penyebab terjadinya hambatan tersebut adalah terbentuknya endapan kerak. Kerak tersebut terproduksi

bersama minyak dan gas. Kerak anorganik yang biasanya terbentuk pada *flowline* MIGAS adalah jenis kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium sulfat (CaSO_4), magnesium karbonat (MgCO_3). Terhambatnya aliran fluida dapat menyebabkan peningkatan suhu dan tekanan, hal ini akan berdampak pada kemungkinan pecahnya pipa bahkan terjadinya ledakan.

Scale terbentuk pada formasi, lubang sumur, rangkain pompa dalam sumur, tubing, casing, *flowline*, *manifold*, separator, tangki, dan peralatan produksi lainnya. *Scale* kalsium karbonat merupakan hasil reaksi antara kalsium dengan ion karbonat atau ion bikarbonat dengan persamaan reaksi sebagai berikut :

Reaksi Pembentukan Asam :



Dari persamaan reaksi di atas, tingginya konsentrasi mol gas CO_2 di dalam air, maka pH air akan bersifat asam. Bila ion HCO_3^- dan Ca^{2+} yang ada di dalam air berasosiasi, maka akan terjadi reaksi (4). Terlepasnya gas CO_2 akan membentuk endapan CaCO_3 dan pH air menjadi basa. *Scale* yang terbentuk akan menempel pada permukaan batuan formasi atau pada peralatan produksi sehingga akan mengganggu proses produksi mulai dari permukaan dinding sumur sampai peralatan produksi.

Hingga saat ini belum ada *treatment scale problem* yang benar-benar efektif diterapkan baik pada lapangan MIGAS maupun Panas Bumi, permasalahan tersebut tidak bisa dihindarkan dan harus ditangani secara berkelanjutan. *Acidizing* dan *mechanical* adalah metode yang umum dilakukan untuk menanggulangi *scale problem* pada *flowline*. *Acidizing* merupakan salah satu *chemical methode* menggunakan asam halida/an-organik untuk meluruhkan endapan kerak, *halide acid* yang digunakan yaitu HCl , H_2SO_4 , serta campuran

HCl-HF, cara tersebut dianggap paling mudah dan murah. Penggunaan asam halida tersebut tentunya akan memberikan masalah baru.

Tingginya konsentrasi asam halida menyebabkan pipa *flowline* menjadi berkarat (*korosi/pitting*) dan rusak sehingga dibutuhkan biaya penggantian pipa yang lebih besar. Selain itu, *halide acid* memiliki kecepatan melarutkan serta tingkat kejenuhan yang rendah, butuh waktu yang lebih lama untuk membersihkan endapan kerak tersebut pada *flowline*.

Selain penggunaan *acidizing*, digunakan juga aditif *scale inhibitor* anorganik dan organik. *Scale inhibitor* anorganik berbasis kondensat fosfat dan dehidrat fosfat banyak digunakan sebagai *scale inhibitor* sebelum berkembangnya fosfonat, fosfat ester, dan polimer. Senyawa fosfat dapat bertindak sebagai *sequestering agent*, dimana dapat mengikat ion logam dalam larutan. Kombinasi *sequestering agent* dan ion logam dalam larutan akan membentuk ikatan kompleks sehingga ion logam tertentu tidak akan mengalami reaksi lain. Sementara senyawa EDTMP (*Etilen Diamin Tetrametilen Phosponates*) bekerja dengan cara “melapisi” ion logam yang terdiri dari beberapa situs aktif sehingga dapat berikatan dengan ion logam. Hal ini yang menyebabkan *sequestering agent* dapat berikatan dengan ion kompleks sekaligus. *Sequestering agent* mengandung gugus P-O-P (gugus pirofosfat atau trifosfat) yang cenderung berikatan pada permukaan media bermuatan. Kekurangan dari aditif *scale inhibitor* ini adalah gugus P-O-P sangat tidak stabil dalam larutan encer, sehingga cenderung terhidrolisa (bereaksi dengan air) menghasilkan ortofosfat yang tidak aktif atau tidak berfungsi sebagai *scale inhibitor*, reaksi ini biasa disebut sebagai reversi.

Organo fosfonat, dan organo fosfat ester merupakan beberapa contoh *scale inhibitor* organik yang digunakan untuk menangani kerak CaSO_4 , CaCO_3 , dan BaSO_4 . Prinsip dasar dari *scale inhibitor* organik adalah pembentukan senyawa kompleks (*chelating agent*) antara *scale inhibitor* dengan ion tunggal penyusun kerak. Senyawa kompleks yang terbentuk akan larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar. Disamping itu dapat mencegah kristal kerak untuk melekat pada dinding pipa karena senyawa

kompleks yang dibentuk tidak bermuatan, hal ini berbeda dengan fosfonat anorganik sebagai *sequestering agent* yang membentuk ikatan kompleks dari beberapa ion dengan meningkatkan momen dipol dari ion tersebut, kemudian melapisi ion yang menjadi senyawa kompleks sehingga mencegah ion-ion tersebut bereaksi dengan senyawa lain. Perbedaan lainnya, *scale inhibitor* organik cenderung berfungsi baik pada keadaan aliran yang turbulen sementara *scale inhibitor* anorganik baik untuk aliran yang laminar sebab semakin banyak akan melapisi ion logam terlarut dalam air

Beberapa faktor yang harus diperhatikan dalam pemilihan *inhibitor* antara lain: keefektifan, kestabilan, kompatibilitas dan biaya. Sifat dari *scale inhibitor* yang sangat diharapkan stabil dalam air dengan salinitas tinggi dan memiliki durasi waktu yang panjang, serta tahan temperatur tinggi. Organo fosfor lebih stabil bila dibandingkan dengan *scale inhibitor* anorganik polifosfat. Ikatan langsung antara karbonfosfor menyebabkan organo fosfat lebih stabil melawan reversi terhadap waktu, temperatur, dan pH. Namun organo fosfat dapat teroksidasi sehingga meningkatkan laju korosi pada permukaan logam. Organo fosfat juga sulit diurai oleh mikroba sekalipun *scale inhibitor* tersebut tergolong organik karena memiliki sisi aktif kolinesterase yang merupakan penghambat enzim pengurai mikroba. Oleh sebab itu perlu dilakukan perbaikan dalam upaya penanggulangan *problem scale* pada *flowline* yaitu dengan mengganti penggunaan asam halida (HCl, H₂SO₄, HCl-HF) dengan *chemical* khusus yang dapat memberikan hasil yang lebih baik.

Tujuan utama dari penelitian ini adalah untuk melakukan sintesis yang menghasilkan aditif *scale removal* jenis baru dalam mengatasi *scale problem* tersebut. Penelitian ini terbagi dalam 5 tahap, yaitu :

1. Tahap pemilihan bahan baku. Pada tahap ini diilih bahan baku *organic based* yang ketersediaannya melimpah di Indonesia. Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah glukosa dan asam lemak organik *Oleic Acid*. Asam Oleat dapat diproses menjadi polimer bergugus ester dan glukosa mengandung karbonil yang mampu meningkatkan polaritas karena bersifat eletrofilik.

2. Tahap pemilihan katalis. Pada tahap ini dilakukan variasi katalis yang digunakan untuk mendukung proses sintesis. Katalis yang digunakan adalah katalis homogen asam sulfat (H_2SO_4), Asam Klorida (HCl), dan katalis p-TSA (para-Toluen Sulfonic Acid). Konsentrasi yang digunakan dari masing-masing jenis katalis tersebut adalah 1%, 2%, dan 3% dari berat total reaktan.
3. Tahap sintesis gula dan alkohol melalui proses asetalisasi kemudian dilanjutkan dengan proses esterifikasi dengan asam oleat, menggunakan katalis p-TSA.
4. Tahap analisis gugus fungsi aditif hasil sintesis menggunakan instrumentasi FT-IR. Selanjutnya dilakukan uji kereaktifan aditif *organic scale removal* terhadap sampel kerak dari berbagai lapangan migas dan panas bumi, dan uji laju korosi aditif terhadap sampel coupon.
5. Tahap optimasi dan desain proses *upscaling* hingga kapasitas 20 liter aditif *organic scale removal*.

Aditif *organic scale removal* hasil sintesis ini merupakan alternatif pengganti penggunaan aditif *scale removal* komersial berbasis asam kuat HCl, H_2SO_4 , dan HF yang bersifat sangat korosif, serta berbahaya bagi lingkungan. Kriteria sebuah aditif *scale removal* agar kompetitif adalah:

- a. ketersediaan bahan baku;
- b. berbahan dasar organik;
- c. kereaktifan yang tinggi untuk meluruhkan kerak padat;
- d. laju korosif yang rendah;
- e. harga dan kualitas kompetitif dengan produk impor.

Pada penelitian ini telah dilakukan pengujian skala laboratorium untuk kereaktifan aditif terhadap beberapa sampel kerak silika dan karbonat dalam bentuk padatan keras, bubuk silika, serta air terproduksi pada *flowline* lapangan migas dan panas bumi. Telah dilakukan pula optimalisasi proses *upscaling* untuk kapasitas produksi 20 liter aditif.

Telah dilakukan uji laju kereaktifan aditif dengan variasi konsentrasi katalis P-TSA terhadap sampel kerak dengan metode *acid solubility* berdasarkan API RP 58 serta laju korosif pada kondisi temperatur reservoir yaitu 50 dan 100°C berdasarkan metode API 18-B1 dalam *aging cell static/batch*, dengan hasil sebagai berikut :

Tabel 1. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak terhadap Aditif *Organic Scale Removal* pada Variasi Suhu dan Konsentrasi Katalis P-TSA

Sampel Kerak	Suhu 50°C			Suhu 100°C		
	1% Katalis	2% Katalis	3% Katalis	1% Katalis	2% Katalis	3% Katalis
	%Pengurangan Berat					
Silikat - 07	5,086	7,825	10,023	5,951	12,884	4,520
Silikat - 29	0,324	3,823	0,191	0,431	0,631	0,225
Silikat - L 1	4,824	6,177	3,648	6,151	15,047	3,208
Silikat - KB 1	0,207	2,014	0,125	0,101	0,103	0,025
Karbonat - A3	4,827	8,211	3,216	10,097	32,909	8,673

Sampel kerak silika dari tiap lapangan panas bumi memberikan kereaktifan yang berbeda karena perbedaan komposisi mineral dalam kerak tersebut. Aditif *organic scale removal* meluruhkan mineral kerak silika dan karbonat yang umum dijumpai pada lapangan migas dan panas bumi. Aditif hasil sintesis dengan konsentrasi 2% katalis P-TSA memberikan %pengurangan berat terbesar untuk suhu 50°C dan 100°C.

Telah dilakukan pengujian laju korosi aditif *organic scale removal* terhadap sampel Coupon AISI CS-1018 selama 7 hari pada suhu 100°C dengan hasil sebesar 77,34 *mils per year* (mpy).

Hasil ini jauh lebih rendah dibandingkan laju korosi aditif komersial yaitu 2.525,12 mpy. Telah dilakukan optimalisasi desain proses untuk mencapai *upscaling* 20 liter aditif *organic scale removal* dan dilakukan pengujian kereaktifan terhadap sampel kerak pada suhu 50°C selama 4 jam dengan hasil sebagai berikut:

Tabel 2. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak terhadap Aditif *Organic Scale Removal* hasil *upscaling* 20 liter

Sampel Kerak	Suhu 50°C			
	1 jam	2 jam	3 jam	4 jam
	%Pengurangan Berat			
Silikat - 27	1,077	2,806	6,714	9,229
Silikat - 29	0,103	1,182	2,915	4,167
Silikat - L 1	1,028	2,633	5,207	8,213
Silikat - KB 1	0,100	0,187	3,302	4,177
Karbonat - A3	1,224	3,882	9,142	10,283

Telah dilakukan juga pengujian produk hasil *upscaling* kapasitas 20 liter aditif *organic scale removal* menggunakan Coupon AISI CS-1018 selama 7 hari pada suhu 100°C dengan hasil dengan hasil 66,51 mpy. Uji coba pada pipa *flowline* yang mengalami *scale* telah dilaksanakan pada lapangan panas bumi.

Diameter pipa *flowline* sebesar 7" dengan debit *brine* rata-rata 75 ton/jam dan suhu 91°C. Sebanyak 10 liter aditif *organic scale removal* diinjeksikan ke dalam pipa *flowline*. Pengamatan setelah 4 hari pada pound ditemukan serpihan kerak yang terbawa oleh aliran *brine*. Waktu peluruhan kerak dari dinding *flowline* ini lebih cepat dibandingkan dengan menggunakan aditif komersial yang memerlukan waktu sekitar 3 bulan.

Skala ekonomi penggunaan aditif *scale removal* relatif besar. Untuk suatu lapangan panas bumi yang mengalami *scale problem* dibutuhkan aditif sebanyak 27.000 liter dalam satu kali *treatment*. Biaya *maintenance* dapat mencapai 4 juta USD per tahun. Kegiatan selanjutnya adalah *upscaling* desain proses produksi, uji coba di beberapa lapangan migas dan panas bumi, serta tinjauan kelayakan ekonomi.

KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas terselesaikannya laporan penelitian DIPA Tahun Anggaran 2020 yang berjudul “**SINTESIS ADITIF SCALE REMOVAL BERBASIS ASAM ORGANIK NON KOROSIF UNTUK PENANGANAN SCALE SILIKA DAN KARBONAT DI SUMUR MIGAS DAN PANAS BUMI**”. Penulisan laporan ini dilakukan sebagai bagian akhir dari kegiatan penelitian DIPA.

Penelitian ini dilakukan karena kebutuhan aditif *scale removal* yang aman untuk peralatan produksi serta ramah. Hal ini dikarenakan besarnya beban biaya untuk *maintenance flowline* produksi yang mengalami *problem scale* baik di lapangan migas maupun panas bumi.

Sejauh ini, aditif yang digunakan untuk menangi kerak tersebut adalah aditif berbasis asam halida kuat yang sangat korosif dan tidak ramah lingkungan. Aditif konvensional berbasis garam organik pun harganya cukup mahal dan harus diimpor terlebih dahulu, sehingga biaya *maintenance* untuk menangi permasalahan tersebut sangat besar. Disamping itu, aditif-aditif tersebut bekerja sangat lambat dan kurang efektif dalam *me-remove* kerak – kerak padat yang menempel pada dinding pipa produksi.

Tahap selanjutnya dalam penelitian ini adalah desain proses untuk tahap *upscaling* produksi yang sebelumnya telah dioptimalisasi dan harus dilakukan uji coba skala lapangan untuk mengamati proses kereaktifan aditif tersebut. Besar harapan kami, hasil penelitian ini nantinya akan memberikan masukan yang berharga bagi industri migas maupun panas bumi khususnya untuk mengurangi beban *maintenance* selama ini yang diakibatkan oleh permasalahan kerak silika maupun karbonat dengan cara injeksi aditif kimia.

Agar hasil penelitian ditahun-tahun selanjutnya lebih maksimal dan terarah sesuai dengan rencana, diharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak. Akhir kata, mohon maaf yang sebesar-besarnya atas segala kekurangan dan kesalahan dalam penulisan laporan ini.

Jakarta, Desember 2020

Penyusun

DAFTAR ISI

Bab	Halaman
EKSEKUTIF SUMMARY	iii
RINGKASAN EKSEKUTIF	x
KATA PENGANTAR	xvii
DAFTAR ISI	xviii
DAFTAR GAMBAR	xxii
DAFTAR TABEL	xxiv
I. PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakan	3
B. Tujuan	5
C. Lokasi Penelitian	6
D. Lingkup Kegiatan	6
E. Manfaat dan Dampak	7
F. Jadwal Pelaksanaan	7
II. SINTESA ADITIF SCALE REMOVAL BERBASIS ASAM ORGANIK NON KOROSIF UNTUK PENANGANAN SCALE SILIKA DAN KARBONAT DI SUMUR MIGAS DAN PANAS BUMI	8
A. Landasan Teori	8
A.1. Kerak (<i>Scaling</i>)	8
A.2. Kristalisasi dan Faktor Pembentuk Kristal	9
A.3. Derajat Supersaturasi <i>Scale</i>	10
A.4. Tingkat Kelarutan Kerak (<i>Scale</i>)	12
A.5. Problem <i>Scale Silica</i> dan Carbonate pada Lapangan Migas dan Panas Bumi	14
A.5.1. Kerak kalsium Karbonat (CaCO_3)	16
A.5.2. Kerak Silika	18
A.6. Aditif Inhibitor Kerak dan Korosi	24
A.6.1. Jenis Inhibitor Kerak	27
A.6.2. Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	28

DAFTAR ISI

(Lanjutan)

Bab	Halaman
A.6.3. Aditif Scale Removal Berbasis Nabati dan Karbohidrat	30
A.6.3.1. Karbonat	32
A.6.3.2. Tert-Butanol	33
A.6.3.3. Asam Lemak	33
A.7. Proses Sintesis Aditif Organic Scale Removal	36
A.7.1. Reaksi Asetalisasi	37
A.7.2. Reaksi Esterifikasi	39
A.7.3. Optimalisasi Variabel Proses dengan Metode RSM (<i>Response Surface Methodology</i>)	42
A.8. Penelitian Terdahulu	43
B. Metodologi Penelitian	45
B.1. Rancangan Penelitian	45
B.2. Perancangan Variabel	47
B.3. Definisi Konsep dan Operasional Variabel	47
B.3.1. Jumlah Katalisator	47
B.3.2. Rasio Mol	48
B.3.3. Temperatur	48
B.3.4. Jenis Asam Lemak	48
B.4. Tempuhan Percobaan	49
B.5. Bahan dan Peralatan Penelitian	50
B.5.1. Bahan	50
B.5.2. Peralatan	50
B.6. Prosedur dan Langkah Pengerjaan	51
B.6.1. Asetalisasi Gula dan tert-Butanol	51
B.6.2. Sintesis Pendahuluan Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	51
B.6.3. Optimalisasi Variabel Proses	52

DAFTAR ISI

(Lanjutan)

Bab	Halaman
B.7. Analisis Hasil Percobaan	53
B.7.1. Analisa Gugus Fungsi (FT-IR)	53
B.7.2. Analisa GC-MS	53
B.7.3. Uji Angka Asam dan Angka Penyabunan	54
B.7.4. <i>Yield</i>	55
B.7.5. Analisa Kecenderungan Pembentukan Kerak	56
B.7.5.1. Metode Stiff dan Davis	56
B.7.5.2. Metode Skillman, McDonald, dan Davis	56
B.7.6. Uji Laju Degradasi sampel <i>scale</i> dari lapangan Migas dan Panas Bumi terhadap penambahan Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	57
B.7.7. Uji Laju Korosi	57
B.7.8. Uji XRD (<i>X - Ray Diffraction</i>)	58
B.7.9. Uji Coba Injeksi Aditif <i>Organic Scale Removal</i> Sekala <i>Mini Plant</i>	58
B.7.9.1. Perhitungan kelarutan kerak	58
B.7.9.2. Perhitungan Laju Pengurangan Kerak dalam Pipa	59
C. Hasil dan Pembahasan	59
C.1. Hasil Karakterisasi Gugus Aditif <i>Organic Scale Removal</i> dengan FTIR	59
C.2. Pengaruh Variasi Rasio Mol Reaktan terhadap <i>Yield</i>	62
C.3. Pengaruh Variasi Suhu terhadap <i>Yield</i>	63
C.4. Pengaruh Variasi Jumlah Katalis P-TSA terhadap <i>Yield</i>	63
C.5. Optimasi Proses Sintesis Aditif <i>Organic Scale Removal</i> menggunakan Metodologi Permukaan Respon	65
C.6. Uji Kereaktifan Aditif <i>Organic Scale Removal</i> pada Sampel Kerak Silika dan Karbonat	70

DAFTAR ISI
(Lanjutan)

Bab	Halaman
C.7. Uji Laju Korosi aditif <i>organic scale removal</i> pada Sampel <i>Coupon</i> AISI CS-1019	79
C.8. Uji Coba Injeksi Aditif <i>Organic Scale Removal</i> Sekala <i>Mini Plant</i>	80
D. Capaian Keluaran	81
D.1. Capaian	81
D.1.1. Tujuan yang tertulis di proposal	81
D.1.2. Tujuan yang telah dicapai	81
D.1.3. Tujuan yang belum dicapai	82
D.2. Produk Riset	82
III. Kesimpulan dan Saran	83
A. Kesimpulan	83
B. Saran	84
 LAMPIRAN	
DAFTAR PUSTAKA	

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1. Diagram Temperatur–Konsentrasi (Wafiroh, 1995)	9
2.2. Skema Umum Mekanisme Pembentukan Endapan Scale dalam Air (Salimin dan Gunandjar, 2007)	12
2.3. Skema Umum Mekanisme Pembentukan Endapan Scale dalam Air (Salimin dan Gunandjar, 2007)	13
2.4. Contoh <i>Scale</i> Carbonate yang terdapat di dalam <i>flowline</i> pipa produksi pada lapangan Migas	16
2.5. (A) Struktur Silikat; (B) Ruang Polisilikat; (C) Struktur Tetrahedron Silika (Fournier et al., 1977)	18
2.6. (A) Struktur Silanol; (B) Struktur Siloksan (Kaim dan Schwederski, 1994)	20
2.7. Contoh <i>Scale</i> Silica yang dari beberapa lapangan Panas Bumi	20
2.8. Mekanisme Polimerisasi Silika (Edward, 1977)	22
2.9. Struktur senyawa polifosfat (Gill, 1999)	25
2.10. Struktur senyawa kaliksarena (Da Silva et al., 2004)	26
2.11. Struktur D-Glukosa (McMurry & John, 2012)	31
2.12. Struktur Tert-Butanol (Kumoro, 2012)	32
2.13. Struktur Asam Lemak	33
2.14. Reaksi Pembentukan Hemiasetal dan Hemiketal	36
2.15. Reaksi Pembentukan Hemiasetal dan Hemiketal	37
2.16. Ruang Lingkup & Alur Pikir Penelitian	46
2.17. Rangkaian Alat Esterifikasi	50
2.18. Hubungan antara panjang gelombang dan persentase transmisi FTIR Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	60
2.19. Gugus Fungsi Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	61
2.20. Komparasi Absorbansi Gugus Aditif <i>Organic Scale Removal</i> .Lemigas (A); Setelah kontak dengan Karbonat-A3 (B)	61
2.21. Komparasi Absorbansi Gugus Aditif <i>Organic Scale Removal</i> Lemigas (A); Setelah kontak dengan Silika-07 (C)	61

DAFTAR GAMBAR (lanjutan)

2.22. Hubungan Antara Rasio Mol Reaktan dengan <i>Yield</i> Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	64
2.23. Hubungan Antara Suhu Reaksi dengan <i>Yield</i> Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	64
2.24. Hubungan Antara % Katalis P-TSA dengan <i>Yield</i> Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	64
2.25. Hubungan % <i>Yield</i> dari Model Perhitungan (prediksi) dengan Model Eksperimen pada Tahap Mini <i>Up-Scaling</i> 20 liter : (-) % <i>Yield</i> Perhitungan berbanding % <i>Yield</i> Eksperimen; (---) batas <i>error</i>)	67
2.26. Surface Respons % <i>Yield</i> Terhadap Pengaruh Rasio vs Suhu ...	68
2.27. Surface Respons % <i>Yield</i> Terhadap Pengaruh % Katalis vs Suhu	69
2.28. Surface Respons % <i>Yield</i> Terhadap Pengaruh Rasio vs %Katalis	69
2.29. Laju Pengurangan berat kerak yang bereaksi terhadap Aditif <i>Organic Scale Removal upscaling</i> 20 liter (suhu 50oC)	75

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1.1. Waktu Pelaksanaan Penelitian Tahun 2020	7
2.1. Asam Lemak Jenuh dan Tak Jenuh	34
2.2. Contoh Tabel Hasil Analisis ANOVA	42
2.3. Penelitian Terdahulu	43
2.4. Perancangan Variabel Percobaan	47
2.5. Matriks Tempuhan Percobaan Esterifikasi Poli-hidroksil dengan Asam Oleat Membentuk Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	49
2.6. Bahan Penelitian yang digunakan	50
2.7. Perlakuan Terkode Pengaruh Rasio Mol, Katalis, dan Suhu Terhadap <i>Yield</i> Aditif <i>Organic Scale Removal</i> pada Proses Esterifikasi dengan <i>Design of Experimental</i> (DOE)	52
2.8. Karakterisasi Gugus Fungsi Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	60
2.9. Desain Optimasi Variable dengan Metode RSM	65
2.10. <i>Design of Experimental</i> dengan Metode RSM	66
2.11. Critical Values of Variabel dengan Metode RSM	66
2.12. Konstanta Multiple Kuadratik dari Regresi Koefisien RSM	66
2.13. % <i>Yield</i> Aditif Hasil Sintesis pada Variasi Jenis dan Konsentrasi Katalis	71
2.14. Pengurangan Berat Sampel Kerak Silika pada Variasi Jenis dan Konsentrasi Katalis	72
2.15. Pengurangan Berat Sampel Kerak Karbonat pada Variasi Jenis dan Konsentrasi Katalis	72
2.16. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak terhadap Aditif <i>Organic Scale Removal</i> pada Variasi Suhu dan Konsentrasi Katalis P-TSA	73
2.17. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak pada Variasi Suhu dan Jenis Acid	73
2.18. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak pada Variasi Suhu, pH, dan Konsentrasi Aditif <i>Organic Scale Removal</i>	74

DAFTAR TABEL
(lanjutan)

Tabel	halaman
2.19. Pengaruh Penambahan Aditif <i>Organic Scale Removal</i> dalam Sampel Brine Terhadap % Residu Pengendapan Kerak	74
2.20. Pengaruh Penambahan Aditif <i>Organic Scale Removal</i> dalam Sampel Brine terhadap Laju Pengurangan Sampel Kerak pada suhu ruang	75
2.21. Pengaruh Penambahan Aditif <i>Organic Scale Removal</i> dalam Sampel <i>Brine</i> terhadap Laju Pengurangan Sampel Kerak pada suhu 100°C	75
2.22. Hasil Pengujian Laju Korosi Aditif terhadap Sampel <i>Coupon</i> AISI CS-1018	80

BAB I

PENDAHULUAN

Sumber panas utama dari sistem panas bumi adalah ruang magma yang terdapat di dalam reservoir. Panas ini dapat diangkut bersama fluida termal dengan mekanisme konduksi dan konveksi seperti hidrokarbon sistem, sekat sebagai batuan penutup diperlukan untuk menjaga dan memusatkan fluida panas bumi dalam reservoir (Williams et al., 2011). Segel batuan penutup tersebut dapat berupa batuan dengan permeabel rendah, dan perangkap stratigrafi apa pun. Jika batuan reservoir tidak cukup permeabel untuk menyalurkan fluida panas bumi dengan kecepatan tinggi, fluida bisa dipancing melalui sistem panas bumi yang ditingkatkan, seperti stimulasi menggunakan rekahan hidrolis atau pengasaman (Azari et al., 2020).

Energi panas bumi dapat ditemukan di berbagai jenis batuan sedimen dan batuan beku. Misalnya tipe reservoir utama yang mengandung energi panas bumi adalah batupasir, batugamping karbonat, dan granit batuan beku adalah reservoir panas bumi yang sangat umum ditemukan di dekat daerah vulkanik di banyak tempat (Tarcan et al., 2016). Hal utama yang menentukan kualitas sistem panas bumi adalah suhu. Menurut Muffler (1979), sumber daya panas bumi diklasifikasikan berdasarkan entalpinya, yaitu entalpi tinggi (suhu > 150°C), sedang (90°C - 150°C) dan reservoir dengan entalpi rendah (temperatur <90°C).

Panas bumi dengan fluida termal ber-entalpi tinggi akan diproduksi dalam bentuk uap kering yang diarahkan ke turbin untuk menghasilkan listrik dan steam yang terkondensasi diinjeksikan kembali ke reservoir melalui sumur injeksi (Azari et al., 2020). Sementara fluida termal dengan entalpi rendah yang tidak cukup efektif untuk berkontribusi pada suplay listrik akan digunakan sebagai media penukar panas, dan fluida termal dengan entalpi sedang dapat dimanfaatkan sebagai pada *flash steam* untuk pembangkit sistem binari daya *Organic Rankine Cycle* (Moeck, 2014).

Berbeda dengan produksi di suatu lapangan Migas, produksi di suatu lapangan minyak akan mengalami penurunan dari tahun ke tahun seiring dengan semakin menipisnya cadangan minyak di perut bumi. Hal yang lazim dilakukan untuk mempertahankan produksi adalah dengan memperbaiki cara pengangkatan minyak melalui pengangkatan buatan (*artificial lift*), memperbaiki kerusakan reservoir minyak (*reservoir damage*) ataupun memperbaiki sarana pengangkatannya (*tubing* dan *accessory*-nya). Usia sumur-sumur tua di Indonesia berkisar antara 20-35 tahun sehingga menyebabkan banyak *tubing* produksi dan/atau *completion* yang bermasalah secara mekanis, mengalami penuaan, ataupun bermasalah akibat sifat bawaan reservoir masing-masing lapangan seperti kepasiran, sumbatan *deposit scale*, kenaikan kadar air (*water cut*) dan lain-lain, yang mengharuskan kerja-kerja perbaikan sumur minyak ataupun sumur gas secara spesifik (Sari, 2011).

Banyak teknologi mutakhir yang sudah dilakukan baik berupa aplikasi peralatan baru maupun bahan kimia yang diaplikasikan untuk usaha-usaha perbaikan sumur dan menelan biaya yang tidak sedikit untuk mengatasi problem produksi tersebut (Lake, 2007). Dalam kegiatan produksinya, suatu sumur minyak menghasilkan 3 jenis fluida, yaitu air, minyak dan gas. Ketiga fluida tersebut mengalir dari reservoir menuju permukaan melalui peralatan *subsurface* kemudian menuju ke peralatan *surface* melalui *flowline* ke sistem pengumpul.

Adanya friksi antara fluida dengan dinding *flowline* selama aliran fluida, dapat mengakibatkan perubahan tekanan dan laju alir fluida. Dari fenomena yang terjadi tersebut, dapat menyebabkan terbentuknya endapan di dinding pipa dan menyebabkan terganggunya aliran dengan pengecilan *inside diameter* pipa yang terjadi. Masalah produksi ini umumnya terjadi baik pada lingkungan *subsurface* maupun *surface facilities* di suatu lapangan minyak, diantaranya masalah *scale*, korosi, emulsi, wax, paraffin, dan lainnya (Harberg & Granbakken, 1992).

Scaling dan korosi merupakan masalah yang hingga kini belum ditemukan solusi ekonomis baik pada jalur produksi lapangan Migas maupun panas bumi. Kandungan senyawa kimiawi dalam fluida formasi harus diamati secara signifikan dan berkala guna meminimalkan risiko *scaling* dalam sistem. Fluida formasi dari lapangan panas bumi terdiri dari *hot brine*, uap dan gas terlarut seperti karbon dioksida, amonia, hidrogen sulfida dan metana. Kehadiran beberapa gas tersebut dapat menurunkan pH dalam produksi dan mengakibatkan masalah korosi (Haklidir, 2017). Masalah kerak juga muncul akibat kandungan mineral terlarut dalam air yang diproduksi. Mineral yang paling sering diamati adalah natrium, klorin, kalsium, bikarbonat, kalium, silika dan sulfat, ditambah logam berat seperti merkuri, tembaga, timbal, dan seng (Lu et al., 2018).

Selain di lapangan panas bumi, masalah kerak dan korosi muncul pada jalur produksi lapangan Migas. Endapan kerak tersebut muncul akibat adanya endapan senyawa ion-ion kimia tertentu, baik itu berupa kation (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} dan Fe^{3+}), maupun anion (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} dan CO_3^{2-}) yang terbawa oleh air formasi selama sumur memproduksi seiring dengan meningkatnya *water cut*, sehingga mengakibatkan perubahan tekanan dan temperatur yang mempercepat terjadinya pembentukan endapan. Problem ini harus ditangani secara efektif dan efisien, karena jika tidak akan mengganggu kinerja produksi minyak dan mengurangi reliabilitas dari *surface facilities* itu sendiri (Sari, 2011; Buah et al., 2017).

A. Latar Belakang

Scaling merupakan peristiwa terjadinya endapan ion kompleks yang berasal dari mineral garam terlarut dalam air pada suatu kondisi dan media kontak tertentu. Secara umum penyebab terbentuknya endapan kerak yang memadat adalah adanya kandungan silika (SiO_2), karbonat (CO_3^{2-}), serta sulfat (SO_4^{2-}) yang terkandung dalam air formasi. Sifat yang memengaruhi konsentrasi kelarutan silika (SiO_2), karbonat (CO_3^{2-}), dan sulfat (SO_4^{2-}) dalam pembentukan endapan kerak padat adalah temperatur, salinitas, serta pH air formasi (Wang & Wei, 2016; Lu et al., 2018).

Ketika terjadi perubahan kondisi operasi seperti tekanan, temperatur, dan pH pada suatu sistem, keseimbangan ion-ion terlarut dalam air formasi tersebut akan mencapai tingkat saturasi, sehingga akan membentuk ligan kompleks yang berangsur-angsur menjadi kerak padat. Kerak padat tersebut merupakan senyawa anorganik yang sampai saat ini menjadi masalah cukup serius dan butuh penanganan khusus karena secara langsung berdampak pada efisiensi produksi selama periode operasional. Endapan kerak silika maupun karbonat sering dijumpai pada *flow line* setelah *wellhead* baik pada lapangan MIGAS maupun Panas Bumi. Endapan kerak tersebut dapat mengakibatkan penyumbatan pada *flow line*, sehingga dapat menurunkan debit fluida, dan untuk dampak jangka panjangnya adalah meningkatnya beban dan biaya maintenance karena harus dilakukan penggantian (Harberg & Granbakken, 1992).

Timbunan kerak silika maupun karbonat dalam pipa akan menghambat *flow rate* fluida yang melewatinya sehingga *flow rate* akan menurun serta dapat menghambat proses *heat transfer*, apabila hal tersebut tidak segera diatasi akan terjadi penyumbatan, *overheating*, serta penurunan efisiensi. Endapan kerak silika dan karbonat akan menyebabkan mengecilnya diameter pipa, sehingga untuk mempertahankan *flow rate* fluida di dalam pipa akan diperlukan tenaga pemompaan yang jauh lebih besar. Selain itu, adanya penyumbatan akibat kerak akan berpengaruh pada tingginya tekanan dalam pipa, sehingga hal tersebut akan mengakibatkan pipa pecah dan rusak (Frigo et al., 2005; Buah et al., 2017).

Upaya inhibisi yang selama ini dilakukan adalah dengan metode injeksi aditif asam halida kuat untuk mengontrol laju pembentukan endapan kerak silika maupun karbonat, baik pada sumur maupun pada pipa-pipa dan peralatan produksi. Aditif tersebut bekerja dengan cara mendelusi ion-ion pembentuk kerak dalam larutan, sehingga diharapkan adanya peluruhan dari endapan kerak tersebut. Jenis *scale inhibitor* yang biasa digunakan adalah asam kuat seperti HCl, H₂SO₄, dan campuran HCl-HF (Vazquez et al., 2017).

Namun, jenis asam tersebut bersifat toksik sehingga menjadi masalah lingkungan, dan juga sangat korosif, sehingga sering kali menyebabkan kerusakan pada peralatan produksi. Dengan demikian, dibutuhkan kontrol untuk mencegah terbentuknya endapan kerak silika dan karbonat untuk peningkatan efisiensi produksi serta menjaga standar peralatan yang digunakan. Salah satu metode yang dapat digunakan adalah instalasi sistem injeksi aditif scale inhibitor dalam *flow line* produksi. Cara ini merupakan solusi paling efektif dan praktis untuk menangani masalah endapan kerak (Vazquez et al., 2017).

Oleh karena itu, PPPTMGB "LEMIGAS" sebagai lembaga penelitian di bidang minyak dan Gas Bumi, didorong untuk lebih dapat berkontribusi dalam penelitian penanganan kerak silika maupun karbonat dengan melakukan studi mengenai sintesis aditif *organic scale removal* yang lebih ramah lingkungan serta aman untuk peralatan produksi. Organik *scale removal* adalah salah satu jenis aditif yang disintesis dari bahan organik. Aditif ini juga memiliki kemampuan untuk mendelusi kerak sekaligus sebagai inhibitor terbentuknya ligan kompleks. Selain itu, aditif ini juga memiliki kemampuan sebagai *chelating agent* untuk meng-*coating* lapisan permukaan logam sehingga menghambat terjadinya proses korosi akibat adanya kontak fluida dan permukaan logam (Demadis & Preari, 2014).

B. Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Sintesis Aditif *Scale Removal* berbasis asam organik dan karbohidrat untuk mengatasi *scale silica* dan *carbonate* pada lapangan Migas dan Panas Bumi.
2. Optimalisasi variabel proses sintesis aditif *organic scale removal* untuk menghasilkan aditif yang efektif dan reaktif terhadap *scale silica* maupun *carbonate* serta sebagai data dasar untuk desain proses *upscaling*.
3. Melakukan pengujian kereaktifan dan waktu peluruhan dari aditif hasil sintesis (variasi konsentrasi dan jenis katalis) terhadap jenis endapan *scale* dari lapangan Migas maupun panas bumi.

4. Melakukan pengujian laju korosi aditif hasil sintesis terhadap sampel Coupon AISI CS-1019 pada kondisi temperatur ruang dan reservoir.
5. Melakukan uji coba tahap mini *plant* secara sirkulasi dalam potongan pipa yang diperoleh dari lapangan Migas dan Panas Bumi, kemudian menyusun model matematis laju pengurangan sampel kerak dalam pipa.

C. Lokasi Penelitian

Kegiatan penelitian sintesis aditif *organic scale removal* ini dilaksanakan di Laboratorium Pemboran, Kelompok Pemboran & Produksi, KP3T Eksploitasi, PPPTMGB "LEMIGAS".

D. Lingkup Kegiatan

Kegiatan yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi :

- Sintesis pendahuluan untuk menentukan variabel proses, jenis katalis (HCl, H₂SO₄, p-TSA) dan konsentrasi katalis terbaik (1%, 2%, dan 3%) terhadap respon *yield* hasil sintesis.
- Optimalisasi variabel proses sintesis aditif *organic scale removal* dengan menyusun *Design of Experimental* (DOE) sehingga diperoleh *yield* aditif hasil sintesis yang optimum.
- Pengujian laju korosi aditif terhadap logam, pengujian kereaktifan aditif terhadap sampel kerak, dan uji coba injeksi aditif skala mini *plant* dalam potongan pipa yang tersumbat kerak silika maupun karbonat secara sirkulasi.

Sehingga kegiatan penelitian ini akan bermanfaat dan sesuai dengan program strategis KESDM dan Balitbang ESDM mengenai pengembangan aditif *organic scale removal* yang mampu menunjang upaya peningkatan produksi dengan mengatasi permasalahan terbentuknya *scale* di jalur-jalur *flowline*. Selain itu, penelitian ini juga mempertimbangkan beberapa faktor, seperti ketersediaan bahan baku di Indonesia sehingga mudah didapat, kemudahan dalam teknologi proses sintesis, mendukung desain proses untuk *upscaling*, sasaran utama dari penelitian ini adalah meningkatkan produksi

Migas dan Panas Bumi Nasional demi tercapainya ketahanan dan kemandirian energi Indonesia.

E. Manfaat dan Dampak

Jika aditif yang dihasilkan telah teruji dapat diaplikasikan untuk mengatasi masalah kerak di sepanjang *flowline* produksi Migas dan Panas Bumi, maka hal tersebut akan mendukung kegiatan peningkatan produksi baik pada industri Migas maupun Panas Bumi di Indonesia. Hal tersebut juga dapat menurunkan beban biaya *maintenance* peralatan produksi, serta mengurangi ketergantungan terhadap aditif impor yang harganya mahal dan hasilnya pun tidak efektif. Selain itu, dengan adanya kegiatan penelitian ini akan mendukung program pemerintah dalam pemanfaatan dan pengembangan aditif *oleochemical* turunan sawit, sehingga dapat meningkatkan nilai jual dari sawit tersebut.

F. Jadwal Pelaksanaan

- Waktu Pelaksanaan Kegiatan

Kegiatan ini dilaksanakan selama 8 bulan dengan 3 bulan pelaksanaan sintesis aditif *organic scale removal*.

- Matrik Pelaksanaan Kegiatan

Kegiatan penelitian sintesis aditif *organic scale removal* memiliki rincian waktu pelaksanaan seperti tercantum pada Tabel 1.1

Tabel 1.1
Waktu Pelaksanaan Penelitian Tahun 2020

No	Kegiatan	Tata Waktu - 2020							
		Mei	Juni	Juli	Agustus	September	Oktober	Nopember	Desember
1	Pengadaan bahan Baku dan peralatan Sintesa								
2	Percobaan Pendahuluan								
3	Sintesis Aditif <i>Organic Scale Removal</i>								
4	Optimasi Variabel Proses								
5	Uji Karakteristik Laju Korosi dan Karakteristik Aditif								
6	Didain Proses Mini <i>Upscaling</i>								
7	Uji Coba Injeksi Aditif Sekala Mini <i>Plant</i>								
8	Penyusunan Karya Tulis dan Patent Sederhana								
9	Laporan Akhir Hasil Kegiatan Penelitian								

BAB II

SINTESIS ADITIF *SCALE* REMOVAL BERBASIS ASAM ORGANIK NON KOROSIF UNTUK PENANGANAN *SCALE* SILIKA DAN KARBONAT DI SUMUR MIGAS DAN PANAS BUMI

A. Landasan Teori

A.1. Kerak (*Scaling*)

Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit dari senyawa-senyawa anorganik yang terendapkan dan membentuk timbunan kristal pada permukaan suatu substansi (Kemmer, 1979). Kerak terbentuk karena tercapainya keadaan larutan lewat jenuh. Dalam keadaan larutan lewat jenuh beberapa molekul akan bergabung membentuk inti kristal. Inti kristal ini akan terlarut kembali jika ukurannya lebih kecil dari ukuran partikel kritis sementara itu kristal-kristal akan berkembang bila ukurannya lebih besar dari partikel kritis. Apabila ukuran inti kristal menjadi lebih besar dari inti kritis, maka akan mulailah pertumbuhan kristal, dari kristal kecil membentuk kristal dengan ukuran yang lebih besar (penebalan lapisan kerak). Kristal-kristal yang terbentuk memiliki kemampuan untuk menghasilkan momen dipol dan cenderung untuk menggumpal sehingga terbentuk kerak (Suharso dan Buhani, 2015).

Kerak dapat terbentuk akibat rendahnya kompatibilitas pencampuran air. Campuran air tersebut tidak sesuai jika air berinteraksi secara kimia dan mineralnya mengendap jika dicampurkan. Tipikal air yang tidak sesuai adalah air laut dengan konsentrasi SO_4^{2-} tinggi dan konsentrasi Ca^{2+} rendah dan air formasi dengan konsentrasi SO_4^{2-} sangat rendah tetapi konsentrasi Ca^{2+} tinggi. Campuran air ini menyebabkan terbentuknya endapan garam CaSO_4 (Suharso dan Buhani, 2015).

Beberapa komponen khas kerak yang sering dijumpai terdiri dari (Suharso dan Buhani, 2015) : kalsium sulfat (CaSO_4), kalsium karbonat (CaCO_3), turunan dari kalsium bikarbonat, kalsium dan seng fosfat, kalsium fosfat, sejumlah besar kalsium, dan ortofosfat. Biasanya dikarenakan air telah mengalami proses *treatment* dengan aditif – aditif tertentu, maka kandungan silika menjadi lebih tinggi. Munculnya kandungan besi dioksida dapat berasal dari air yang kurang dikontrol laju korosi atau secara alami dapat berasal dari besi yang teroksidasi. Kemudian kandungan besi fosfat dapat berasal dari lapisan film inhibitor fosfat, dan mangan dioksida berasal dari mangan teroksidasi tingkat tinggi, sedangkan magnesium silika berasal dari silika dan magnesium yang bereaksi pada konsentrasi tinggi dengan pH tinggi. Senyawa magnesium karbonat dapat berasal dari magnesium dengan konsentrasi tinggi dan pH tinggi serta CO_2 tinggi.

A.2. Kristalisasi dan Faktor Pembentuk Kristal

Kristalisasi merupakan proses nukleasi bibit kristal dalam sebuah media larutan. Pertumbuhan kristal dapat terjadi bila konsentrasi suatu zat terlarut dalam pelarutnya melewati tingkat kejenuhan pada suhu tertentu. Kondisi kelarutan lewat jenuh biasa terjadi jika pada larutan pekat yang panas mengalami proses transfer panas ke lingkungan secara spontan, atau adanya penguapan larutan encer dan adanya penambahan zat lain untuk menurunkan kelarutannya.

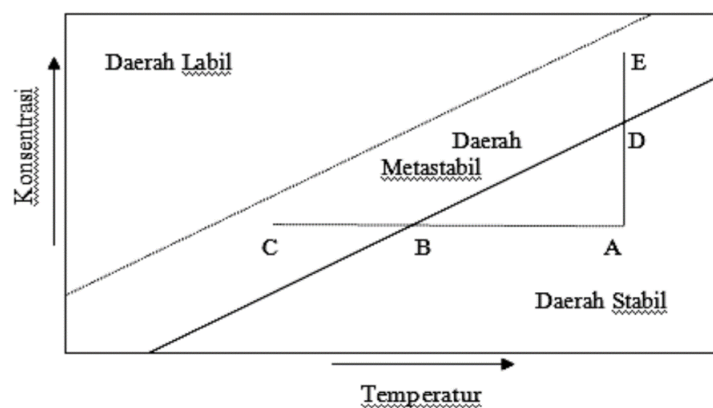
Dalam proses kristalisasi, terdapat dua tahapan, yaitu tahap pembentukan inti yang merupakan tahap mulai terbentuknya zat padat baru dan tahap pertumbuhan kristal yang merupakan tahap inti zat padat tumbuh menjadi kristal yang lebih besar (Brown, 1978; Foust, 1980 dalam Suharso & Buhani, 2015). Ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan, tergantung terutama pada dua faktor penting, yaitu laju pembentukan inti (nukleasi) dan laju pertumbuhan kristal. Laju pembentukan inti dapat dinyatakan dengan jumlah inti yang terbentuk dalam satuan waktu. Jika laju pembentukan inti tinggi, banyak sekali kristal yang akan terbentuk yang terdiri dari partikel-partikel kecil. Laju pembentukan inti tergantung pada derajat lewat

jenuh dari larutan. Semakin tinggi derajat lewat jenuh maka semakin besar kemungkinan untuk membentuk inti baru sehingga akan semakin besar laju pembentukan inti. Laju pertumbuhan kristal merupakan faktor penting lainnya yang akan mempengaruhi ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan berlangsung. Semakin tinggi laju pertumbuhan maka kristal yang akan terbentuk akan semakin besar. Laju pertumbuhan kristal juga tergantung pada derajat lewat jenuh (Svehla, 1990 dalam Suharso & Buhani, 2015).

A.3. Derajat Supersaturasi *Scale*

Larutan supersaturasi merupakan larutan dengan konsentrasi zat terlarut lebih besar daripada yang dibutuhkan pada suatu sistem koloid dengan kesetimbangan lewat jenuh. Kondisi kelarutan lewat jenuh dapat diperoleh dengan jalan pendinginan larutan pekat panas, penguapan larutan encer, kombinasi proses penguapan dan pendinginan serta dengan penambahan zat lain untuk menurunkan kelarutannya. Pada Gambar 2.1 ditunjukkan garis tebal yang merupakan kelarutan normal untuk zat terlarut dalam pelarut, sedangkan garis putus-putus menunjukkan kurva lewat jenuh, posisinya dalam diagram dipengaruhi oleh impuritis pada sistem koloid tersebut (Wafiroh, 1995).

Pada Gambar 2.1 ditunjukkan bahwa kondisi kelarutan terbagi menjadi tiga bagian yaitu daerah stabil, metastabil dan daerah labil. Daerah stabil adalah daerah larutan yang tidak mengalami kristalisasi. Daerah yang memungkinkan terjadinya kristalisasi tidak spontan adalah daerah metastabil, sedangkan daerah labil adalah daerah yang memungkinkan terjadinya kristalisasi secara spontan.



Gambar 2.1. Diagram Temperatur–Konsentrasi (Wafiroh, 1995)

Gambar 2.1 merupakan diagram temperatur–konsentrasi, jika suatu sistem koloid yang terletak pada titik A didinginkan tanpa kehilangan volume pelarut (garis ABC), maka pembentukan inti secara spontan tidak akan terjadi sampai kondisi C tercapai. Sistem koloid yang lewat jenuh dapat juga tercapai dengan mengurangi sejumlah volume pelarut dengan proses penguapan. Hal ini ditunjukkan dengan garis ADE, yaitu jika larutan pada titik A diuapkan pada temperatur konstan dan tekanan vakum (Wafiroh, 1995).

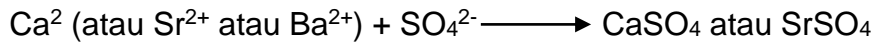
Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi timbulnya kerak antara lain (Suharso & Buhani, 2015) :

- a. **Kualitas Air.** Pembentukan kerak dipengaruhi oleh konsentrasi komponen-komponen pembentuk kerak (kesadahan kalsium, konsentrasi fosfat), pH dan konsentrasi bahan penghambat kerak dalam air.
- b. **Temperatur Air.** Pada umumnya komponen pembentuk kerak cenderung mengendap atau menempel sebagai kerak pada temperatur tinggi. Hal ini disebabkan karena kelarutannya menurun dengan naiknya temperatur. Laju pergerakan mulai meningkat pada temperatur air 50°C atau lebih dan kadang-kadang kerak terbentuk pada temperatur air diatas 60°C.
- c. **Laju Alir Air.** Laju pembentukan kerak akan meningkat dengan turunnya laju alir sistem. Dalam kondisi tanpa pemakaian penghambat kerak, pada sistem dengan laju alir 0,6 m/detik maka laju pembentukan kerak hanya seperlima dibanding pada laju alir air 0,2 m /detik.

Menurut Badr & Yassin (2007), ada tiga prinsip mekanisme pembentukan kerak, antara lain :

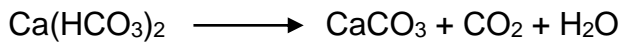
- a. Campuran dua air garam yang tidak sesuai (umumnya air formasi mengandung banyak kation seperti Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} bercampur dengan SO_4^{2-} yang banyak terdapat dalam air laut, menghasilkan kerak sulfat seperti CaSO_4).

Contoh Reaksi :



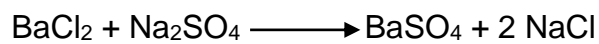
- b. Penurunan tekanan dan kenaikan temperatur air garam, yang akan menurunkan kelarutan garam (umumnya mineral yang paling banyak mengendap adalah kerak karbonat seperti CaCO_3).

Contoh Reaksi :



- c. Penguapan air garam, menghasilkan peningkatan konsentrasi garam melebihi batas kelarutan dan membentuk endapan garam.

Contoh Reaksi :



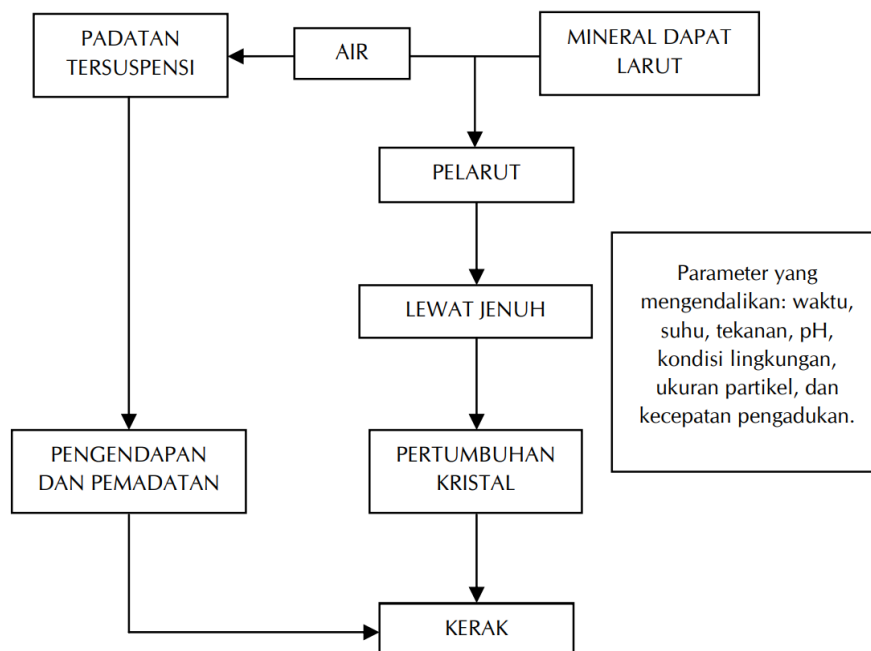
A.4. Tingkat Kelarutan Kerak (*Scale*)

Endapan kerak merupakan zat padat yang memisahkan diri dari larutan dalam suatu sistem koloid. Endapan mungkin berupa kristal atau koloid, dan dapat dikeluarkan dari larutan dengan penyaringan atau pemusingan. Endapan kerak terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat bersangkutan. Kelarutan_(s) suatu endapan, menurut definisi adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya. Kelarutan tergantung berbagai kondisi, seperti temperatur, tekanan, konsentrasi, bahan-bahan lain dalam larutan itu dan pada komposisi pelarutnya.

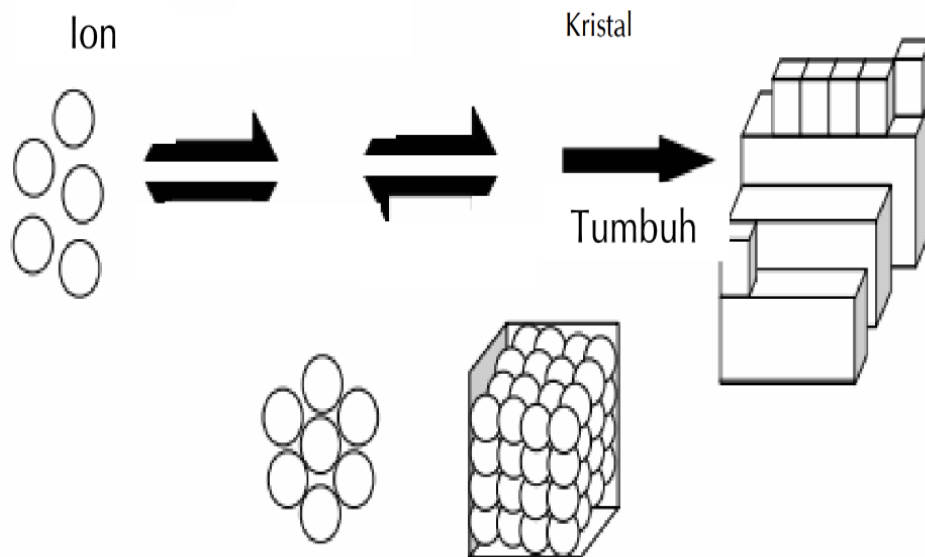
Kelarutan tergantung juga pada sifat dan konsentrasi zat-zat lain, terutama ion-ion dalam campuran itu. Ada perbedaan yang besar antara efek dari ion sejenis dan ion asing. Ion sejenis adalah suatu ion yang juga merupakan salah satu bahan endapan. Umumnya dapat dikatakan bahwa suatu endapan berkurang banyak sekali jika salah satu ion sejenis terdapat dalam jumlah berlebihan, meskipun efek ini mungkin diimbangi dengan pembentukan suatu penjebakan yang dapat larut dengan ion sejenis yang berlebihan itu. Dengan adanya ion asing, kelarutan endapan bertambah, tetapi pertambahan ini umumnya sedikit, kecuali jika terjadi reaksi kimia (seperti pembentukan penjebakan atau reaksi asam-basa) antara endapan dan ion asing, pertambahan kelarutannya menjadi lebih besar. Hasil kali kelarutan

memungkinkan kita untuk menerangkan dan juga memperkirakan reaksi-reaksi pengendapan. Hasil kali kelarutan dalam keadaan sebenarnya merupakan nilai akhir yang dicapai oleh hasil kali ion ketika kesetimbangan tercapai antara fase padat dari garam yang hanya sedikit larut dalam larutan itu. Jika hasil kali ion berbeda dengan hasil kali kelarutan, maka sistem itu akan berusaha menyesuaikan, sehingga hasil kali ion mencapai nilai hasil kali kelarutan. Jadi, jika hasil kali ion dengan sengaja dibuat lebih besar dari hasil kali kelarutan, penyesuaian oleh sistem mengakibatkan mengendapnya garam larutan (Kemmer, 1979; Mullin, 1993).

Sebaliknya, jika hasil kali ion dibuat lebih kecil dari hasil kali kelarutan, kesetimbangan dalam sistem dicapai kembali dengan melarutnya sebagian garam padat ke dalam larutan. Hasil kali kelarutan menentukan keadaan kesetimbangan, tetapi tidak memberikan informasi tentang laju ketika kesetimbangan itu terjadi. Sesungguhnya, kelebihan zat pengendap yang terlalu banyak dapat mengakibatkan sebagian endapan melarut kembali, sebagai akibat bertambahnya efek garam atau akibat pembentukan ion pengebakan (Svehla, 1990).



Gambar 2.2. Skema Umum Mekanisme Pembentukan Endapan *Scale* dalam Air (Salimin dan Gunandjar, 2007)



Gambar 2.3. Skema Umum Mekanisme Pembentukan Endapan *Scale* dalam Air (Salimin dan Gunandjar, 2007)

A.5. *Problem Scale Silica dan Carbonate* pada Lapangan Migas dan Panas Bumi

Endapan garam anorganik bisa terjadi pada peralatan produksi pada industri Migas maupun Panas Bumi yang memproduksi *brine* atau fluida formasi. Fluida formasi merupakan fluida yang dapat melarutkan ion-ion yang terdapat dalam reservoir. Air formasi yang terproduksi bersama minyak dan gas mengandung beberapa senyawa dalam bentuk ion-ion, yaitu kation (ion positif) dan anion (ion negatif). Unsur-unsur anorganik pembentuk kerak seperti logam Calcium (Ca^{2+}), Magnesium (Mg^{2+}), Ferrum (Fe^{3+}), Barium (Ba^{2+}), Natrium (Na^+), Strontium (Sr^{2+}), Chloride (Cl^-), Carbonat (CO_3^{2-}), Bicarbonat (HCO_3^-) dan sulfat (SO_4^{2-}). Jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan kesetimbangan akan mengakibatkan terakumulasinya endapan-endapan dari senyawa anorganik tersebut sehingga membentuk ligan kompleks yang disebut *scale* (Amjad, 1998; Maley, 1999).

Ion Ca^{2+} merupakan ion penyusun terbanyak dalam air formasi yang mencapai 30.000 mg/l, dimana apabila bereaksi dengan ion karbonat dan

sulfat akan membentuk padatan yang tersuspensi, ion Fe^{2+} biasanya mempunyai konsentrasi yang relatif rendah (kurang dari 1.000 mg/l), yang berupa ferric (Fe^{3+}) dan ferro (Fe^{2+}) ataupun dalam suatu suspensi yang berupa senyawa besi yang terendapkan (Gould, 1961). Ion besi dengan konsentrasi yang tinggi biasanya menunjukkan terjadinya korosi. Selain itu adanya endapan besi juga dapat mengakibatkan penyumbatan (Gould, 1961). Konsentrasi ion barium (Ba^{2+}) jumlahnya sedikit, namun apabila bereaksi dengan sulfat maka akan membentuk Barium Sulfat (BaSO_4) yang tak larut, yang bisa menyebabkan permasalahan serius. Ion *carbonate* (CO_3^{2-}) dan *bicarbonate* (HCO_3^-) *scale* yang tidak larut jika bereaksi dengan kalsium dan membentuk *scale* yang larut jika bereaksi dengan magnesium (Mg^{2+}). Kandungan ion bikarbonat juga berpengaruh terhadap derajat keasaman (pH) larutan (Patton, 1981; Kelland, 2014).

Kerak (*scale*) merupakan masalah yang cukup kompleks dan selalu terjadi diladang-ladang minyak. Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit dari senyawa-senyawa anorganik yang terendapkan dan membentuk timbunan kristal pada permukaan suatu substansi (Kemmer, 1979). Kerak yang terbentuk pada pipa-pipa akan memperkecil diameter dan menghambat aliran fluida pada sistem pipa tersebut (Shen et al., 2017). Terganggunya aliran fluida menyebabkan suhu semakin naik dan tekanan semakin tinggi maka kemungkinan pipa akan pecah dan rusak.

Pada lapangan Migas maupun Panas Bumi, jenis *scale* yang kerap muncul adalah *scale carbonate* dan *silica*. *Scale* tersebut muncul karena adanya perubahan temperatur, tekanan, pH dan pencampuran dua jenis air yang *incompatible* sehingga batas kelarutan senyawa yang terkandung dalam air formasi terproduksi terlampaui dan bereaksi membentuk padatan (Pranondo & Agusandi, 2017). Padatan ini akan mengendap pada jalur yang dilewati air terproduksi seperti perforasi, *gravel pack*, pompa, tubing, *choke*, *valve* hingga separator.

Terbentuknya *scale* dapat menyebabkan terjadinya penurunan produksi sumur karena terhambatnya aliran pada tubing dan *flowline* serta alat-alat

produksi lainnya, di samping itu juga dapat mengakibatkan peralatan produksi rusak (Lestari et al., 2017; Pranondo & Agusandi, 2017). Terbentuknya *scale calcium carbonate* dapat di perkirakan dari harga SI (*Stability Index*) dimana menggunakan perhitungan dengan metode Stiff dan Davis serta metode Oddo dan Thomson. *Scale calcium sulfate* (CaSO_4) dan *scale barium sulfate* (BaSO_4) dapat diperkirakan dari perbandingan besarnya nilai kelarutan CaSO_4 yang sebenarnya_(s) dengan perhitungan kelarutan gypsum_(s).

A.5.1. Kerak Kalsium Karbonat (CaCO_3)

Kalsium karbonat (CaCO_3) merupakan padatan putih yang hanya sedikit larut dalam air. Kalsium karbonat terurai bila dipanaskan menghasilkan kalsium oksida (kapur tohor) dan karbon dioksida. Senyawa ini dijumpai di alam sebagai mineral kalsit dan aragonit. Kalsit merupakan bentuk CaCO_3 yang lebih lazim, dapat dibedakan dengan aragonit berdasarkan kekerasan dan bobot jenisnya. Aragonit terbentuk pada tekanan yang lebih tinggi, dan tidak stabil pada kondisi-kondisinya. Bahkan aragonit didapati sebagai endapan utama. Lambat laun, aragonit akan mengalami rekristalisasi menjadi kalsit (Ramstad et al., 2020).

Kalsit merupakan salah satu mineral kalsium karbonat yang mengkristal dalam sistem rombohedral, biasanya tidak berwarna atau berwarna putih dan mempunyai kekerasan 3 pada skala Mohs dengan bobot jenis 2,71. Kalsit adalah mineral pembentuk batuan dan merupakan penyusun utama dalam batu gamping, marmer, dan karbonatit. Aragonit merupakan mineral anhidrat pembentuk batuan kalsium karbonat, yang mengkristal dalam sistem rombus dengan bobot jenis 2,93 dan mempunyai kekerasan 3,5 – 4 pada skala Mohs. Aragonit biasanya berwarna putih atau tidak berwarna bila murni, tetapi jika ada bahan asing dapat bercorak kelabu, biru, hijau, atau merah muda. Aragonit terjadi sebagai endapan di dalam gua kapur, di sekitar sumber air panas dan geyser, dan dalam batuan metamorf tekanan tinggi-suhu rendah, juga dijumpai dalam kerang sejumlah hewan moluska dan batu kerang serta merupakan penyusun utama mutiara (Sen, 2001; Broby et al., 2016).

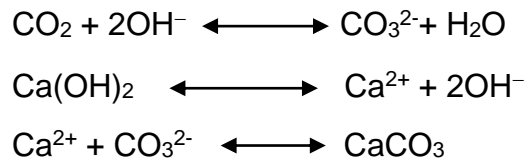


Gambar 2.4. Contoh *Scale Carbonate* yang terdapat di dalam *flowline* pipa produksi pada lapangan Migas

Sebagaimana disebutkan sebelumnya, kalsit dan aragonit adalah dua bentuk mineral dengan komposisi kimia yang sama yaitu CaCO_3 . Pada struktur-struktur atomnya, dengan semua karbonat paling kuat, ikatan kovalen parsial terjadi di antara atom karbon dan tiga oksigen tetangga terdekatnya. Setiap kompleks anion (CO_3^{2-}) mengikat secara ionik dengan dua kation Ca^{2+} pada kalsit dan tiga kation Ca^{2+} pada aragonite. Hasil geometri unit sel kalsit adalah rombohedral dan aragonit adalah ortorombik (Sen, 2001; Broby et al., 2016; Ramstad et al., 2020).

Kerak kalsium karbonat (CaCO_3) merupakan kerak yang paling umum terjadi pada dinding - dinding pipa produksi yang melibatkan aliran fluida. Kalsium karbonat bersama gas CO_2 yang terlarut dalam fluida formasi perlahan - lahan akan mengakibatkan kesadahan sementara. Kelarutan CaCO_3 yang sedikit dapat terbentuk jika larutan lewat jenuh dalam tempat pengolahannya terjadi kesetimbangan kimia dengan lingkungannya pada tekanan dan temperatur yang sebenarnya. Kesetimbangan CaCO_3 dapat diganggu dengan pengurangan gas terlarut CO_2 dari aliran selama proses

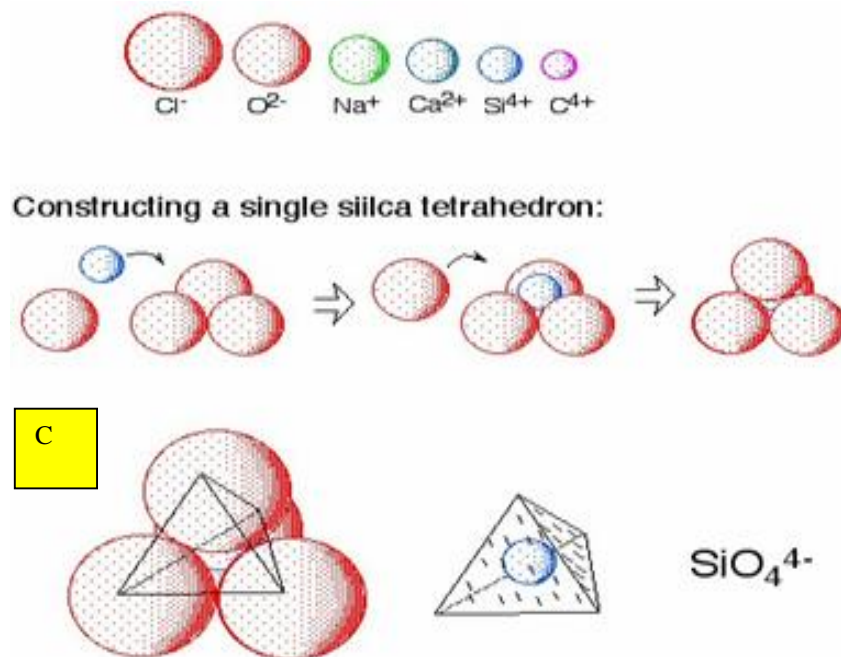
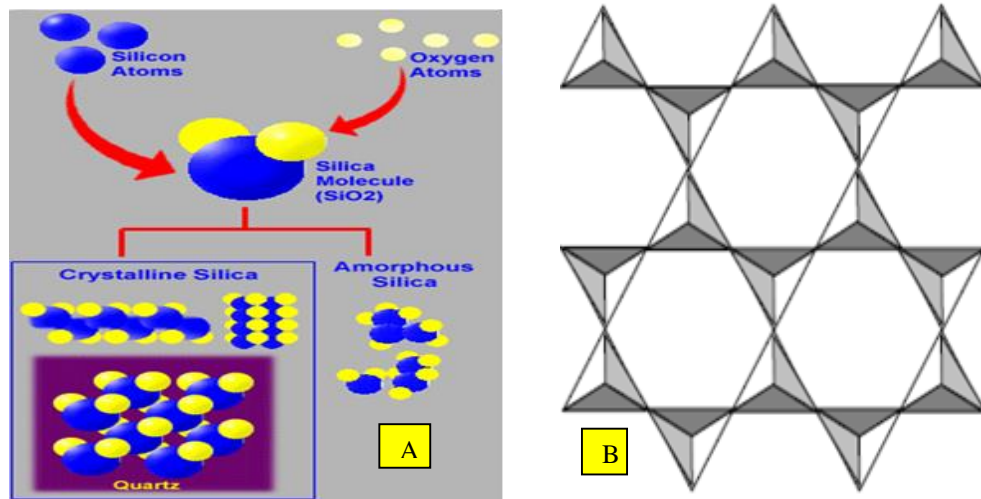
produksi berlangsung. Ini akan mengakibatkan pengendapan sehingga terbentuk kerak. Pengendapan CaCO_3 dapat dihasilkan dari reaksi sebagai berikut (Randhol, 2003; Zhang et al., 2010) :



Kerak CaCO_3 juga dikenal sebagai hasil dari pengendapan kapur, yang dapat dibuat dengan cara mengendapkan larutan kalsium klorida atau kalsium nitrat dengan larutan natrium karbonat atau natrium bikarbonat (Wallis, 1965 dalam Suharso & Buhani, 2015; Wang et al., 2018). Adanya pembentukan kerak ini menimbulkan banyak kerugian, antara lain menyebabkan gangguan transfer panas, korosi pada pipa aliran fluida, dan lain-lain.

A.5.2. Kerak Silika

Silika mempunyai bentuk kristalin dan amorphous. Silika gelas yang disebut juga vitreous adalah SiO_2 yang mempunyai struktur amorphous. Silika gelas tersebut mempunyai kerangka Si-O tetrahedron yang berikatan pada ujung dengan ujung. Karena banyaknya kemungkinan variasi yang terjadi dengan model tetrahedral yang berikatan di ujung, silika dapat memiliki berbagai macam bentuk struktur kristal, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5.



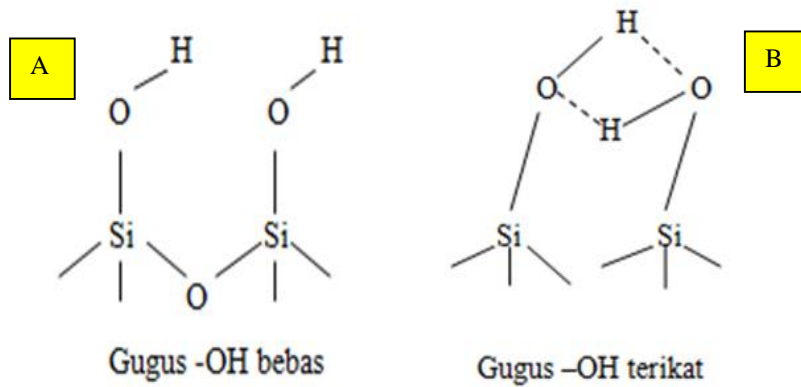
Gambar 2.5. (A) Struktur Silikat; (B) Ruang Polisilikat; (C) Struktur Tetrahedron Silika (Fournier et al., 1977)

Pada temperatur kamar, bentuk kristalin silika terdapat dalam tiga macam yaitu kwarsa (stabil hingga 870°C), tridimit (stabil 870°C - 1.470°C) dengan struktur kristal heksagonal, dan kristobalit (stabil 1.470°C - 1.710°C) dengan struktur kristal kubus (Edward, 1977). Setiap bentuk berada dalam modifikasi temperatur rendah (α) dan temperatur tinggi (β) dengan temperatur transisi kira-kira 573°C untuk kwarsa, 120 - 160°C untuk tridimit dan 200 -

275°C untuk kristobalit. Struktur kristal dari kwarsa - β adalah heksagonal, sedangkan kwarsa α struktur kristalnya trigonal (Edward, 1977). Perubahan kwarsa menjadi tridmit melibatkan perubahan ikatan - ikatan oleh karena itu merupakan proses yang lambat, sedangkan perubahan kwarsa - α menjadi kwarsa - β melibatkan hanya sedikit distorsi bentuk tanpa pemecahan ikatan dan konsekuensinya merupakan proses yang reversibel.

Bentuk umum silika (SiO_2) yaitu kwarsa, yang terdapat pada sebagian besar batuan - batuan sedimen alam dari batuan - batuan metamorfik. Kwarsa sangat stabil secara termodinamika dengan $\Delta H_{fo} = -910,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dan $\Delta G_{fo} = -856,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Edward, 1977). Pasir juga merupakan bentuk lain dari silika. Selain itu, terdapat juga gugus silika silanol dan siloksan yang tidak berbentuk amorf akibat bereaksi dengan asam anhidrat sehingga menjadi bermuatan. Gugus silanol dan siloksan berasal dari silika dengan muatan adsorpsi ion Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , dan Fe^{3+} . Saat berkontak dengan asam kuat maka terjadi proses organofungsionalisasi dengan cara pengimobilisasian senyawa organik yang memiliki afinitas tinggi terhadap atom Si maupun atom O. Gugus silanol bebas berfungsi sebagai donor maupun akseptor elektron, sedangkan gugus siloksan berperan dalam proses adsorpsi molekul.

Pengaruh asam kuat tersebut akan memberikan donor elektron yang tinggi, sehingga gugus SiO_2 dengan porositas tinggi akan melepaskan $-\text{O}_2$ dan menerima gugus $-\text{OH}$. Gugus $-\text{OH}$ yang dikenal sebagai gugus silanol inilah yang memberikan sifat polar dan larut dalam fluida formasi dengan temperatur tinggi dan selama proses pelarutan tersebut akan terjadi pula adsorpsi dengan kandungan mineral lain dalam air formasi. Menurunnya temperatur dan meningkatnya pH akan menghasilkan endapan silika lunak (bubur silika dalam lapangan panas bumi). Pada keadaan lingkungan asam, permukaan endapan bubuk silika memiliki muatan netto positif, pada keadaan lingkungan basa, permukaannya memiliki muatan netto negatif (Kaim dan Schwederski, 1994; Gabelich et al., 2007), sehingga secara bertahap akan membentuk endapan kerak yang padat saat kandungan air mulai berkurang.



Gambar 2.6. (A) Struktur Silanol; (B) Struktur Siloksan (Kaim dan Schwederski, 1994)

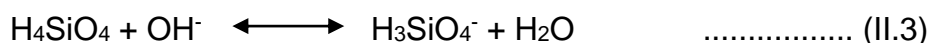


Gambar 2.7. Contoh *Scale Silica* yang dari beberapa lapangan Panas Bumi

Kesetimbangan asam silikat sangat bergantung pH, temperatur, tekanan, dan kation logam yang terdapat di dalam larutan. Monomer asam silikat dapat berubah menjadi poli asam silikat. Pada suasana asam, sebagian asam silikat akan berubah menjadi kation asam silikat yang bereaksi dengan asam silikat menjadi dimer atau polimer asam silikat. Kestabilan maksimum pada suasana asam terjadi pada pH 1 - 3 dimana laju polimerisasinya minimum. Hal ini terlihat dari reaksi kesetimbangannya (Edward, 1977) :



Laju maksimum polimerisasi terjadi pada pH netral yang disebabkan minimumnya kestabilan. Sedangkan pada pH basa, laju minimum polimerisasi dicapai pada pH diatas 10 dimana kestabilannya maksimum (Andhika, 2005). Hal ini sesuai dengan reaksi dibawah ini :



Kestabilan maksimum yang dimaksud disini adalah kemungkinan minimum terjadinya pengendapan pada larutan lewat jenuh asam silikat. Laju polimerisasi berdasarkan pH juga dapat dilihat dari energi aktivasinya pada temperatur 25°C. Pada pH asam, antara pH 4 - 5, energi aktivasinya lebih besar dari energi aktivasi pada pH 8. Hal ini menunjukkan bahwa agar terjadi polimerisasi memerlukan energi yang besar.

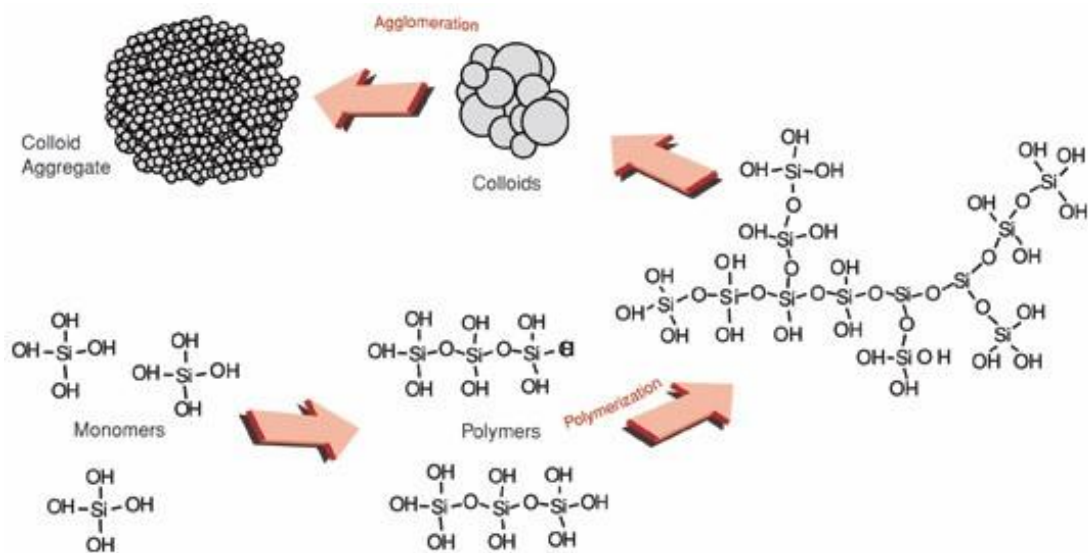
Pada pH sangat basa, diatas pH 10, energi aktivasinya juga lebih besar dari pH 8. Jadi laju polimerisasi lebih cepat terjadi pada pH 8 dibandingkan antara pH 4 - 5 dan pada pH diatas 10 (Andhika, 2005). Bentuk senyawa silika sangat kompleks dan sulit untuk diprediksi. Pada sistem air panasbumi silika dapat berada dalam tiga bentuk antara lain (Andhika, 2005) :

- Monomer silika atau asam silikat (H_4SiO_4).
- Polimer silika disamakan sebagai koloid silika yang tidak reaktif yang dihasilkan dari polimerisasi asam silikat.
- Granula atau partikulat silika (SiO_2).

Dalam kondisi lewat jenuh, asam silikat dapat terpolimerisasi melalui proses dehidrasi kemudian membentuk asam disilikat secara beruntun membentuk polimer yang lebih tinggi. Hingga saat ini belum ada metode yang tepat dalam memutus distribusi dan mengganggu kesetimbangan reaksi polimerisasi tersebut.

Laju kinetika reaksi polimerisasi asam silikat sangat dipengaruhi oleh pH dan temperatur. Laju reaksi akan meningkat seiring dengan naiknya

temperatur sehingga polimerisasi dan pengendapan akan berlangsung lebih cepat pada temperatur 90°C. Sedangkan karakteristik kelunakan silika sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Banyak peneliti telah menemukan bahwa pada kondisi asam, kestabilan maksimum dicapai pada rentang pH 2-5, untuk kondisi basa pH 10 ke atas. Kestabilan maksimum disini berarti kemungkinan terkecil terjadinya endapan larutan asam silika lewat jenuh.



Gambar 2.8. Mekanisme Polimerisasi Silika (Edward, 1977)

Parameter penting dalam hubungannya dengan pengendapan kerak karbonat maupun silika adalah *saturation index* (SI). Nilai SI merupakan perbandingan antara konsentrasi silika atau karbonat dalam larutan dengan kelarutan padatan kerak pada kondisi yang sama (Ciptadi & Patangke, 2001). Parameter SI dapat digunakan untuk memprakirakan kemungkinan terjadinya pembentukan kerak, yaitu dengan kriteria sebagai berikut :

- Bila $SI > 1$, fluida dalam kondisi supersaturated dan pengendapan silica dimungkinkan.
- Bila $SI = 1$, fluida dalam kondisi jenuh (*saturated*).
- Bila $SI < 1$, fluida dalam kondisi tidak jenuh (*undersaturated*), sehingga tidak mungkin terjadi pengendapan silica.

Pengendapan kerak yang diperoleh dari larutan lewat jenuh adalah proses yang kontinyu, dimana koloid silika ataupun karbonat yang terbentuk secara perlahan-lahan terkoagulasi menjadi endapan.

A.6. Aditif Inhibitor Kerak dan Korosi

Masalah *scaling* memang banyak terjadi di lapangan-lapangan minyak tua hampir di seluruh Indonesia. Jenis *scale* yang paling banyak dijumpai di Indonesia adalah CaCO_3 , dan ada beberapa kasus khusus di lapangan tertentu yang mengalami masalah dengan *scale* jenis barite (BaSO_4). Banyak metode injeksi *scale inhibitor* yang telah dilakukan seperti : *liquid squeeze*, *encapsulated*, *capillary tube*, dan metode DSST (*Downhole Scale Squeeze Treatment*) (Kemmer, 1979; Lestari et al., 2017). Metode injeksi *scale inhibitor* kedalam sumur produksi atau sumur injeksi sudah banyak dilakukan. Jika *scale* sudah terbentuk, maka perlu dilakukan *pre-treatment* terlebih dahulu dengan *remove solid scale* menggunakan teknik *acidizing*, kemudian dilakukan *scale inhibitor injection* secara berkala.

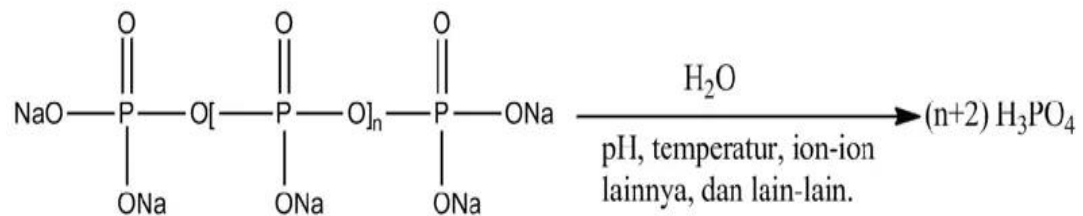
Acidizing adalah cara untuk menghilangkan *scale plugging* di sumur, tapi tidak mencegah terjadinya *scale carbonate* tersebut. Dibutuhkan teknik *placement cup packer* tersendiri untuk menentukan efektifitas dari *scale inhibitor*, terlebih lagi jika terdapat sumur produksi dari beberapa *flow unit* reservoir (Amjad, 1998). Metode injeksi *scale inhibitor treatment* secara *continous injection* dianggap cara yang paling efektif saat ini, dengan melihat *interval time* dari satu injeksi ke injeksi berikutnya, kemudian menganalisa *Polyphosphonate Residual Content* (PRC) dari *water production*. Bila PRC *content* dari *water analysis* sudah dibawah *cut off value*, maka *scale inhibitor* wajib diinjeksi kembali ke dalam sumur sesuai dengan kandungan *scale* yang terbentuk. Untuk metode *acidizing* sendiri biasa digunakan asam halida kuat, asam ini terdiri dari asam sulfat, asam klorida atau campuran asam klorida dan asam florida. Ketiga jenis asam kuat tersebut sering menyebabkan masalah baru, selain tidak ramah lingkungan asam tersebut juga mengakibatkan kerusakan pada peralatan dan pipa produksi.

Sementara itu, aditif *Polyphosphonate Acid* yang berfungsi sebagai *sequestering agent* dapat mempercepat pengendapan kerak namun tidak menimbulkan pertumbuhan kristal kerak yang memadat. Kekurangan dari aditif tersebut adalah tidak stabil bekerja pada temperatur tinggi seperti air formasi pada lapangan Panas Bumi, dan membutuhkan instalasi peralatan tambahan seperti *filter press* atau *centrifuge separator*. Namun pada kenyataannya, banyak variable yang tidak sesuai dan mengakibatkan kesalahan dalam menentukan konsentrasi inhibitor, jenis inhibitor, serta penentuan masa efektif. Terlebih untuk lapangan panas bumi, dimana *flowrate brine* yang mengalir tinggi (*brine dominated*), dan tidak ada tempat untuk mixing aditif secara sempurna, sehingga saat ini kebutuhan aditif dan air formasi terproduksi rasionya belum tepat.

Pada umumnya inhibitor kerak yang digunakan di ladang-ladang minyak atau pada peralatan industri dibagi menjadi dua macam yaitu inhibitor kerak anorganik dan inhibitor kerak organik. Senyawa anorganik fosfat yang umum digunakan sebagai inhibitor adalah kondesat fosfat dan dehidrat fosfat. Pada dasarnya bahan - bahan kimia ini mengandung grup P-O-P dan cenderung untuk melekat pada permukaan kristal. Sedangkan inhibitor kerak organik yang biasa digunakan adalah organofosfonat, organofosfat ester, dan polimer-polimer organik (Asnawati, 2001). Inhibitor kerak yang umum digunakan yaitu polimer-polimer yang larut dalam air dan senyawa fosfonat.

Salah satu inhibitor kerak dari polimer-polimer yang larut dalam air yaitu polifosfat. Polifosfat merupakan inhibitor kerak yang murah namun keefektifannya terbatas. Keunggulan polifosfat sebagai inhibitor kerak CaSO_4 antara lain karena kemampuannya untuk menyerap pada permukaan kristal yang mikroskopik, menghambat pertumbuhan kristal pada batas konsentrasi rendah dan strukturnya yang mampu merusak pada tan tersuspensi. Hal ini dapat mencegah pertumbuhan kristal lebih lanjut, atau setidaknya memperlambat proses pertumbuhan kerak. Namun, polifosfat memiliki kelemahan utama yaitu mudah terhidrolisis pada temperatur di atas 90°C menghasilkan ortofosfat (Al-Deffeeri, 2006 dalam Suharso & Buhani, 2015). Senyawa ortofosfat yang dihasilkan dari proses hidrolisis tersebut dapat

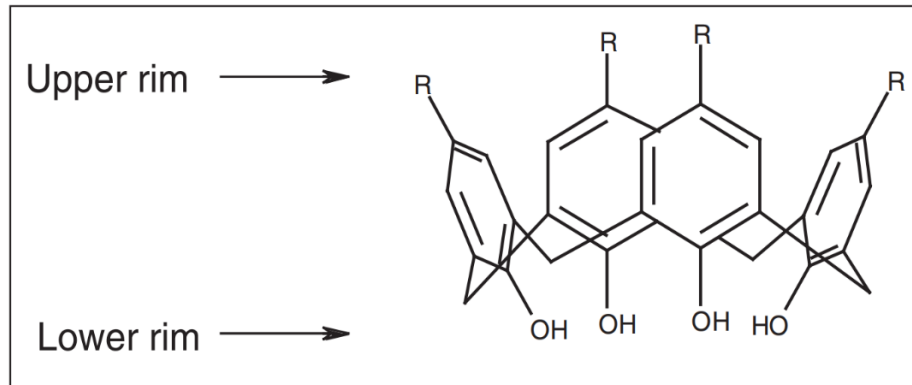
menyebabkan menurunnya kemampuan untuk menghambat pertumbuhan kerak dan menyebabkan terbentuknya kerak baru dari presipitasi kalsium fosfat, sehingga penggunaan polifosfat sebagai inhibitor kerak hanya efektif pada temperatur rendah (Gill, 1999).



Gambar 2.9. Struktur senyawa polifosfat (Gill, 1999)

Selain aditif polifosfat, terdapat juga aditif inhibitor kaliksarena. Aditif tersebut merupakan senyawa oligomer siklik yang terbentuk dari reaksi kondensasi antara formaldehid dan turunan fenol tersubstitusi para-. Kaliksarena memiliki rongga yang hidrofobik, dan dapat membentuk berbagai jenis penjebakan tipe inang-tamu (*host-guest*) (Arena et al., 2007). Struktur molekul kaliksarena mempunyai geometri molekul yang unik, berbentuk rongga silindris dan tajam seperti mangkuk, dimana sisi rongga yang lebih lebar pada bagian atas (*upper rim*) dan sisi rongga yang lebih sempit pada bagian bawah (*lower rim*) sehingga memungkinkan digunakan sebagai inang (*host*) untuk kation, anion, maupun molekul netral (*guest*). Sebagai inang (*host*) molekul kaliksarena mempunyai susunan yang unik meliputi gugus benzena, yang menghasilkan interaksi π - π , dan gugus hidroksil yang menghasilkan ikatan hidrogen (Bohmer, 1995; Ariga dan Kunitake, 2006).

Penjebakan yang terbentuk ketika berinteraksi dengan kation logam dapat berupa penjebakan ekso dan endo-kaliks. Pada penjebakan endokaliks, molekul atau ion terjebak berada di dalam molekul kaliksarena, sedangkan pada penjebakan eksokaliks, molekul atau ion terjebak berada di antara molekul-molekul kaliksarena (Nachtigall et al., 2002).



Gambar 2.10. Struktur senyawa kaliksarena (Da Silva et al., 2004)

Hingga saat ini, penanganan kerak baik di lapangan Migas maupun lapangan Panas Bumi masih menggunakan asam sulfat. Asam kuat yang diinjeksikan harus mampu menjaga pH fluida formasi di range pH 3 – 5 agar kestabilan koloidnya maksimum seperti yang dijelaskan sebelumnya.

A.6.1. Jenis Inhibitor Kerak

Inhibitor kerak adalah bahan kimia yang menghentikan atau mencegah terbentuknya kerak bila ditambahkan pada konsentrasi yang kecil pada air (Halimatuddahlia, 2003). Penggunaan bahan kimia ini sangat menarik, karena dengan dosis yang sangat rendah dapat mencukupi untuk mencegah kerak dalam periode yang lama (Cowan dan Weintritt 1976). Inhibitor kerak yang sering digunakan dibagi menjadi 2 jenis (Amjad, 1997) :

- Inhibitor berbasis gugus polimer, contohnya asam poliakrilat dan asam polimaleat.
- Inhibitor non polimer, contohnya asam borat dan asam-asam karboksilat, asam halida.

Salah satu prinsip kerja dari *scale* inhibitor yaitu pembentukan senyawa pengebakan (kelat) antara inhibitor kerak dengan unsur-unsur pembentuk kerak. Senyawa pengebakan yang terbentuk larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar (Patton, 1981). Biasanya, penggunaan bahan kimia tambahan untuk mencegah pembentukan kerak

didukung dengan penggunaan bola-bola spons untuk membersihkan secara mekanis permukaan bagian dalam pipa (Suharso & Buhani, 2015).

Sebelum digunakan, inhibitor harus diseleksi dan diuji berdasarkan keefektifan dan juga harganya. Keefektifan dan efisiensi inhibitor terhadap *brine* dapat diuji dan dievaluasi dilaboratorium. Beberapa faktor yang harus diperhatikan dalam memilih inhibitor kerak, yaitu :

- Inhibitor kerak harus menunjukkan kestabilan termal yang cukup dan efektif untuk mencegah terbentuknya air sadah dari pembentukan kerak.
- Inhibitor kerak harus dapat merusak struktur kristal dan padatan tersuspensi lain yang mungkin akan terbentuk.
- Inhibitor kerak juga harus memiliki tingkat keamanan yang tinggi dalam penggunaannya sehingga tidak menimbulkan efek samping yang berbahaya bagi lingkungan sekitar (Al-Deffeeri, 2006).

Sedangkan mekanisme kerja inhibitor kerak terbagi menjadi dua (Suharso et al., 2007) :

- Inhibitor kerak dapat teradsorpsi pada permukaan kristal kerak pada saat mulai terbentuk. Inhibitor merupakan kristal yang besar yang dapat menutupi kristal yang kecil dan menghalangi pertumbuhan selanjutnya.
- Dalam banyak hal bahan kimia dapat dengan mudah mencegah menempelnya suatu partikel-partikel pada permukaan padatan.

A.6.2. Aditif *Organic Scale Removal*

Dewasa ini banyak sekali penelitian mengenai pengembangan aditif berbasis nabati (*oleochemical*) untuk keperluan penghancur kerak. Beberapa penelitian tersebut memanfaatkan bahan dasar asam karboksilat dan senyawa poli-ester. Martinod et al. (2007) dan Li et al. (2019) telah melakukan penelitian mengenai aditif *scale* inhibitor berbasis *polymaleic acid* dengan konsentrasi 4 ppm dan mampu mengurangi pembentukan kerak CaCO_3 pada proses nukleasi dan pertumbuhannya.

Menurut Rabizadeh et al. (2014), asam organik seperti asam sitrat dapat berfungsi sebagai agen inhibitor yang merupakan asam lemah dan cukup efektif dalam mengurangi kerak yang terdeposit dalam pipa tetapi tidak merusak atau menyebabkan korosi pada pipa. Dalam mengurangi kerak, telah banyak penelitian yang merekomendasikan beberapa aditif anti-*scaling* misalnya senyawa anorganik sederhana seperti garam berbasis Mg^{2+} , sulfonat, fosfonat atau senyawa organik seperti asam karboksilat dan poli-ester (Shakkthivel & Vasudevan, 2006). Menurut Akyol et al. (2013) ada beberapa persyaratan untuk penggunaan aditif yang efektif, yaitu :

- Mudah tersedia;
- Efektif pada konsentrasi rendah;
- Murah dan penambahan yang tidak akan secara signifikan mempengaruhi biaya produksi;
- Idealnya adalah *biodegradable* dan tidak beracun ke lingkungan;
- Mampu menghambat pembentukan inti kristal dan tidak merusak peralatan.

Berdasarkan *review* artikel oleh Rani & Basu (2012), aditif inhibitor organik yang banyak dikembangkan adalah aditif berbasis asam karboksilat (asam sitrat, asam oksalat, dan asam laktat). Aditif inhibitor berbasis asam sitrat telah diuji dalam suhu tinggi, namun reaksi dari asam sitrat lambat, untuk itu masih perlu dilakukan pengembangan terhadap senyawa ester ataupun poli-hidroksil untuk meningkatkan kelarutannya dalam air formasi yang memiliki salinitas tinggi (Amjad & Koutsoukos, 2014 dalam Rahardjo, 2020).

Pemilihan *scale inhibitor* ini juga sangat erat hubungannya dengan *cost estimation*, karena jenis *scale* yang beragam dalam satu *flowline*, maka *scale inhibitor* yang digunakan juga lebih dari satu jenis. Saat ini masih minim publikasi yang membahas mitigasi *scale*. Umumnya, permasalahan *scale* ini diserahkan kepada *oilfield chemical company* seperti Nalco, Clariant, Champion, MIPC, Baker Petrolite, EON, Dukem, dan lainnya. Permasalahan utama dari *scale* ini ada pada kandungan *brine water* yang ada pada tiap zona reservoir, biasa *scale* mulai terjadi saat produksi fluida dari zona yang berbeda (*commingle zone*) yang mana dalam salah satu zona lebih banyak anion (CO_3 ,

HCO₃, Cl⁻, SO₄²⁻) sementara di zona yang lain banyak kationnya (Ca²⁺, Na⁺, Ba⁺) (Zhang et al., 2015).

Organic Scale Removal merupakan aditif yang bekerja untuk me-*remove scale* padat yang disintesis dari asam oleat dan etilen glikol membentuk poliester selanjutnya direaksikan dengan gula alkohol untuk membentuk gugus poli-hidroksil yang dapat larut dalam air. Aditif ini juga dapat berfungsi sebagai *chelating agent* maupun *corrosion inhibitor*. Bila *chelating agent* ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung ion logam maka senyawa kompleks akan terbentuk, pembentukan kerak tidak terjadi karena ion logam telah distabilkan kembali ikatannya dengan rantai panjang dari gugus poli-ester tersebut. Zat tambahan sebagai penstabilnya adalah asam karboksilat yang merupakan asam lemah dan tidak berbahaya, asam ini dapat menghambat pertumbuhan kristal kerak lanjutan (Rabizadeh et al., 2014; Sousa dan Bertran, 2014). Aditif ini juga mampu menstabilkan pH larutan, mengontrol impurity ion senyawa anorganik serta komposisi morfologi dan mencegah proses *nucleation*, pertumbuhan kristal (Wang et al., 2010 dalam Rahardjo, 2020).

Driouiche et al. (2015) telah melakukan penelitian terhadap pencegahan pertumbuhan kristal kerak dengan menggunakan aditif berbasis asam karboksilat yang dimodifikasi dengan bahan berbasis karbohidrat, hasilnya dapat mempengaruhi waktu induksi, morfologi, komposisi dan ukuran kristal. Rabizadeh et al. (2014) melakukan penelitian mengenai peluruhan kerak silika dan karbonat menggunakan aditif *scale removal* berbasis asam sitrat dengan kadar 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm. Pertumbuhan kerak terus-menerus diamati dengan mengukur konduktivitas larutan yang keluar dari pipa. Ditemukan bahwa dalam semua percobaan, konduktivitas menurun tiba-tiba setelah periode induksi tertentu.

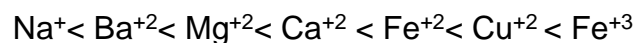
A.6.3. Aditif *Scale Removal* berbasis Nabati dan Karbohidrat

Scale inhibitor yang disintesis dari gugus poli-ester dan gula alkohol dimodifikasi dengan penambahan beberapa jenis asam karboksilat menghasilkan aditif *chelating agent* organik. Dari penelitian Driouiche et al.

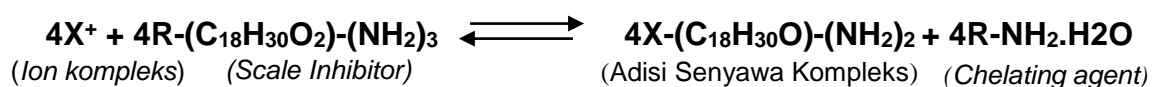
(2015), Rabizadeh et al. (2014), dan Rahardjo, (2020) diperoleh hasil bahwa aditif *chelating agent* ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung ion logam maka senyawa kompleks tidak akan terbentuk, pembentukan kerak tidak terjadi karena ion logam telah menjadi lebih stabil. Namun saat aditif ini direaksikan pada kerak padat yang telah terbentuk, maka senyawa itu akan bereaksi menghasilkan entalpi untuk meluruhkan padatan tersebut. Senyawa tersebut mempunyai nilai stabilitas tertentu, yang dinyatakan dalam konstante stabilitas kation yang terkomplekkan.

Bila ada dua atau lebih ion logam dalam larutan sebagaimana yang terjadi pada air alam, terdapat reaksi kompetisi terhadap *chelating agent*. Reaksi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dan *chelating agent* merupakan reaksi kesetimbangan fasa, dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain pH, temperatur, jenis dan konsentrasi padatan terlarut, dan lain-lain. Banyak kation dapat dikomplekkan pada suatu kondisi tetap (Zhang et al., 2015).

Beberapa penelitian sebelumnya telah menggunakan *chelating agent* berbasis ester propilen amina banyak digunakan secara khusus dalam *water treatment* untuk mencegah pertumbuhan senyawa kerak kompleks (koagulasi). Besaran afinitas ion kompleks terhadap pengaruh *scale inhibitor* berjenis ester propilen ini mempunyai nilai yang berbeda dan besarnya sesuai dengan urutan sebagai berikut (Yue et al., 2014) :



Jadi ester propilen amina akan memutus pembentukan senyawa kompleks lebih besar dengan ion kalsium daripada dengan ion magnesium, juga lebih besar dengan Fe^{2+} daripada dengan ion kalsium. Reaksi pembentukan kompleks ion logam dengan *scale inhibitor* ester propilen amina mengikuti persamaan sebagai berikut (Cowan & Weintritt, 1976) :

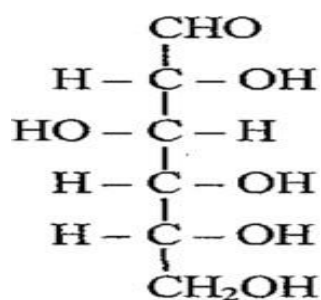


Berdasarkan hal tersebut, maka asam organik berbasis nabati seperti asam oleat, palmitat, miristat dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk menghasilkan aditif *organic scale removal* dan perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengukur sejauh mana aditif tersebut memiliki kemampuan dalam hal *preventif* pencegahan pembentukan kerak, serta meninjau dampak dari penggunaan aditif tersebut terhadap umur peralatan dan lingkungan. Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis aditif *organic scale removal* berbahan dasar asam oleat dan gula alkohol melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis p-TSA (*para-Toluen Sulfonic Acid*). Aditif *scale inhibitor* yang dihasilkan, diharapkan mampu mengatasi masalah *scale carbonate* atau *scale silica* yang terbentuk.

A.6.3.1. Karbohidrat

Karbohidrat merupakan senyawa organik yang mengandung atom Karbon, Hidrogen dan Oksigen, dan pada umumnya unsur hidrogen dan oksigen dalam komposisi menghasilkan H₂O. Karbohidrat memiliki rumus umum (CH₂O)_n. Secara biokimia, karbohidrat akan menghasilkan senyawa polihidroksil-aldehida atau polihidroksil-keton bila dihidrolisis. Oleh sebab itu, karbohidrat merupakan suatu polihidroksi aldehid (aldosa) atau polihidroksi keton (ketosa), atau turunan senyawa-senyawa tersebut (Engelking, 2014). Glukosa adalah suatu aldohexosa dan sering disebut dekstrosa karena memiliki sifat dapat memutar cahaya terpolarisasi ke arah kanan.

Bentuk alami (D-glukosa) disebut juga dekstrosa. Glukosa juga memiliki sifat yang dapat memutar cahaya terpolarisasi ke arah kanan. Kandungan Glukosa sangat bervariasi dalam sayuran dan buah - buahan (McMurry & John, 2012).

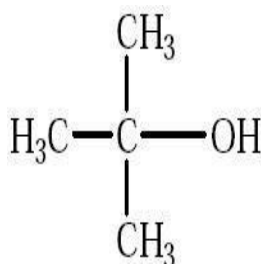


Gambar 2.11. Struktur D-Glukosa (McMurry & John, 2012)

A.6.3.2. Tert-Butanol

Tert-Butanol (TBA) merupakan produk industri yang bisa digunakan sebagai *solvent* dan *intermediate*. TBA juga digunakan untuk membuat *peroxides* seperti *peroxyketals*, *peresters* atau *dialkyl peroxides* yang memiliki sekurangnya satu kelompok gugus *butyl tertiary*. Senyawa ini digunakan sebagai oksidan dan inisiator untuk reaksi radikal bebas, seperti untuk polimerisasi olefin atau *crosslinking polymer*. Sebagai *intermediate*, tert-butanol berfungsi sebagai pengisolasi *isobutene* murni dari campuran yang lain. Lebih lanjut TBA adalah bahan untuk pembentukan kelompok *tertiary-butyl*.

Kegunaan utama tert-butanol adalah sebagai pelarut dalam pembuatan zat flotasi, penghilang cat, metakrilat, dan penyedap rasa, dapat pula digunakan sebagai denaturan untuk etanol, penggerak oktan pada bensin tanpa timbal, dan sebagai bahan pembersih. Tert-butanol juga digunakan sebagai pelarut non-reaktif pada reaksi kimia, sebagai kompatibeliser non-surfaktan untuk berbagai campuran pelarut, dan sebagai pelarut non-korosif (digunakan pada polimerisasi radikal bebas untuk melarutkan monomer).

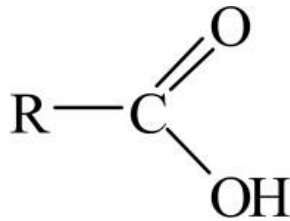


Gambar 2.12. Struktur Tert-Butanol (Kumoro, 2012)

A.6.3.3. Asam Lemak

Asam lemak merupakan asam alkanoat, dimana gugus alkilnya adalah rantai hidrokarbon yang memiliki atom C panjang dan tidak bercabang. Asam lemak adalah bagian dari molekul lemak. Asam lemak memiliki jumlah atom C genap termasuk atom C pada karboksil mulai dari atom C₄-C₂₄. Asam lemak terdiri dari rantai hidrokarbon yang berakhir dengan gugus asam

karboksilat, penyusunan ini memberikan ujung molekul yang polar (hidrofilik), dan ujung yang nonpolar (hidrofobik) yang tidak larut di dalam air (Ketaren, 1986). Struktur asam lemak merupakan salah satu kategori paling mendasar dari biolipid biologis dan digunakan sebagai gugus bangun dari lipid dengan struktur yang lebih kompleks. Secara umum struktur asam lemak dapat dilihat pada Gambar 12 sebagai berikut :










R= C_nH_{2n+1}= bersifat non polar; COOH = bersifat polar

Gambar 2.13. Struktur Asam Lemak

Asam lemak memiliki empat peranan utama. Pertama, asam lemak merupakan unit penyusun fosfolipida dan glikolipida. Molekul-molekul amfipatik ini merupakan komponen penting bagi membran biologi. Kedua, banyak protein dimodifikasi oleh ikatan kovalen asam lemak, yang menempatkan protein-protein tersebut ke lokasi-lokasinya pada membran. Ketiga, asam lemak merupakan molekul bahan bakar. Asam lemak disimpan dalam bentuk triasilgliserol, yang merupakan ester gliserol yang tidak bermuatan. Triasilgliserol disebut juga lemak netral atau trigliserida. Keempat, derivat asam lemak berperan sebagai hormon dan cakra intrasel (Rusdiana, 2004).

Tabel 2.1. Asam Lemak Jenuh dan Tak Jenuh

No	Asam lemak	Sifat	Struktur
A. Asam Lemak Jenuh			
1	Asam Palmitat	Rumus molekulnya $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ Pada T_{lebur} berwujud padat, berwarna putih Titik leburnya $63,1^\circ\text{C}$	
2	Asam Stearat	Rumus molekulnya $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ Pada T_{lebur} berwujud padat Titik leburnya $69,6^\circ\text{C}$ dan titik didihnya 361°C	
3	Asam Miristat	Rumus molekulnya $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ Pada T_{lebur} berwujud padat, berwarna putih, dan mudah mencair jika dipanaskan Titik leburnya 44°C , titik didihnya 225°C	
4	Asam Laurat	Rumus molekulnya $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ Pada T_{lebur} berwujud padatan putih, mudah mencair jika dipanaskan Titik lebur 44°C , titik didihnya 225°C Larut dalam pelarut polar	
B. Asam Lemak tak jenuh			
1	Asam Oleat	Rumus molekulnya $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Titik cairnya 63°C , titik leburnya $15,3^\circ\text{C}$, titik didihnya 360°C Memiliki aroma khas Tidak larut dalam air Pada T_{lebur} berupa cairan kental berwarna kuning pucat atau kuning kecoklatan	
2	Asam linoleat (cis- cis- oktadekadienoat)	Rumus molekulnya $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Titik cairnya -5°C	
3	Asam linolenat	Rumus molekulnya $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ Merupakan prekursor asam lemak Omega-3	

(Sumber : http://id.wikipedia.org/wiki/asam_lemak)

Asam-asam lemak yang ditemukan di alam biasanya merupakan asam-asam monokarboksilat dengan rantai yang tidak bercabang dan memiliki jumlah atom karbon genap. Asam lemak merupakan asam lemah, dan dalam air terdisosiasi sebagian. Umumnya berfase cair atau padat pada suhu ruang (27°C). Semakin panjang rantai C penyusunnya, semakin mudah membeku dan juga semakin sukar larut (Akoh et al., 2002). Berdasarkan strukturnya asam lemak dapat dibedakan menjadi :

- *Saturated fatty acids* yang merupakan asam lemak jenuh dimulai dari *methanoic acid* (methanoic, ethanoic, dan propanoic acid jarang ditemukan secara alami).
- *Unsaturated fatty acids*, asam lemak ini terbagi lagi menjadi *monounsaturated fatty acids* (contohnya: asam oleat) dan *polyunsaturated fatty acids* (PUFAs).

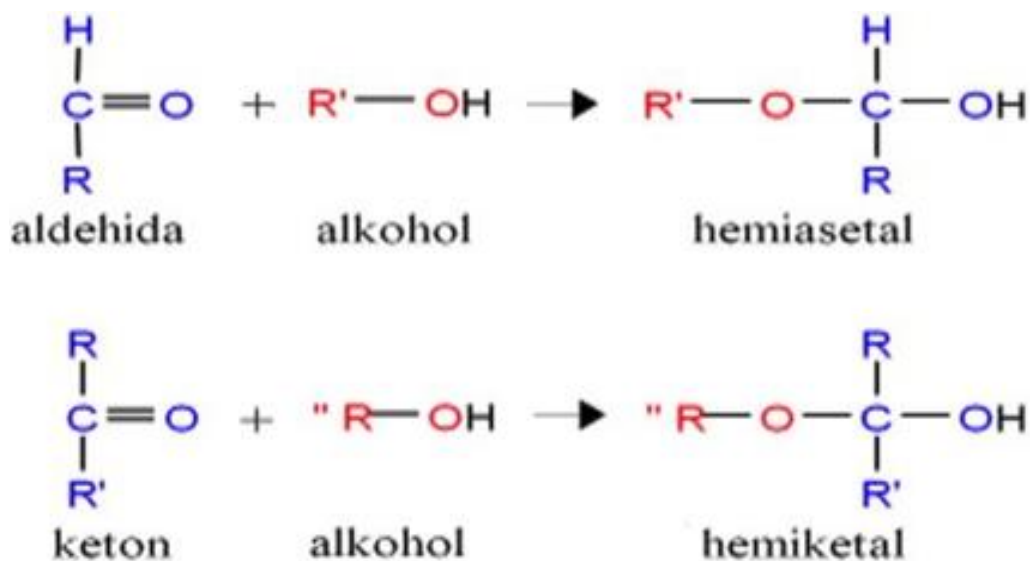
Asam lemak yang tidak memiliki ikatan rangkap atom C dengan C adalah lurus, sedangkan asam lemak yang memiliki ikatan rangkap akan membentuk ikatan atom C dengan C sedikit bengkok. Asam lemak jenuh memiliki titik lebur lebih tinggi daripada asam lemak tidak jenuh. Sebagai contoh asam stearat (18 karbon) merupakan asam lemak jenuh dengan titik lebur 71°C, asam oleat (18 karbon dengan satu ikatan rangkap cis) titik leburnya 13°C, dan asam linoleat (18 karbon dengan 2 ikatan rangkap) memiliki titik lebur -5°C. Pada **Tabel 2.1** dapat dilihat contoh dari asam lemak jenuh dan tak jenuh (Seager dan Slabaugh, 2000; Mayes, 2003).

A.7. Proses Sintesis Aditif *Organic Scale Removal*

Proses pembuatan Aditif *Organic Scale Removal* dilakukan dengan mereaksikan gula dan alcohol untuk membentuk gugus poli-hidroksil. Proses yang sering digunakan adalah proses asetalisasi karbohidrat dengan alcohol, kemudian dilanjutkan proses esterifikasi dengan asam lemak (Ware et al., 2007).

A.7.1. Reaksi Asetalisasi

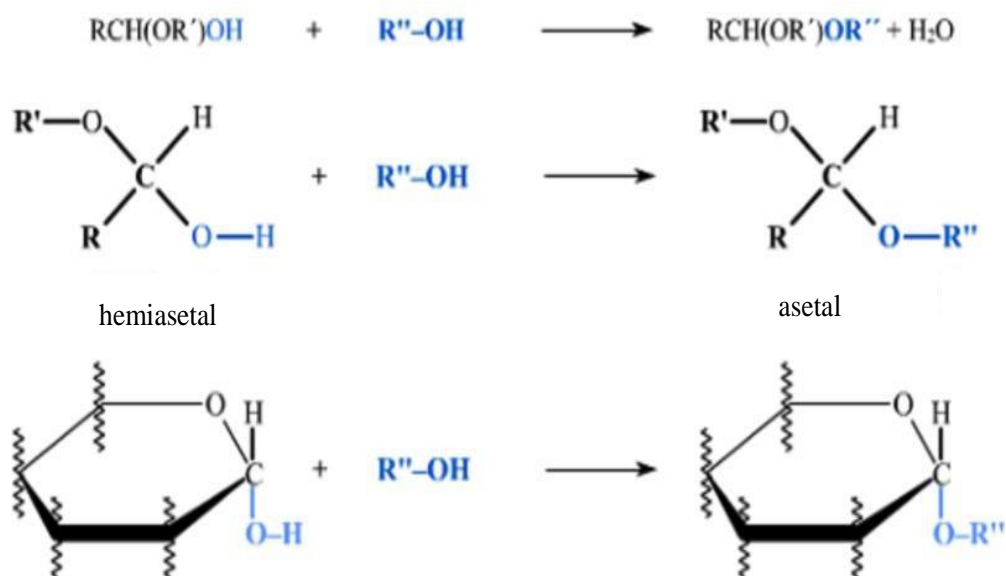
Reaksi antara gugus karbonil dan alkohol anhidrus akan membentuk asetal dengan bantuan katalis asam. Penambahan molekul yang mampu menyerap air akan membentuk asetal yang semakin baik. Asetal stabil terhadap nukleofilik, hidrogenase katalitik dan hidrida (Michael & Smith, 1994; Indrawanto, 2008). Produk adisi satu molekul alkohol pada suatu aldehida disebut hemiasetal, sedangkan produk adisi dua molekul alkohol (dengan hilangnya H₂O) disebut asetal. Aldehid dapat bereaksi dengan alkohol membentuk hemiasetal. Sedangkan Keton dapat bereaksi dengan alkohol membentuk hemiketal. Reaksi Pembentukan Hemiasetal dan Hemiketal dapat dilihat pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14. Reaksi Pembentukan Hemiasetal dan Hemiketal

Mekanisme pembentukan hemiasetal melibatkan tiga langkah. Pertama oksigen karbonil (C=O) diprotonasi oleh katalis asam, kemudian oksigen alkohol menyerang karbon karbonil, dan proton dilepaskan dari oksigen positif yang dihasilkan. Dengan kehadiran alkohol berlebih, hemiasetal/hemiketal bereaksi lebih lanjut membentuk asetal/ketal. Dimana gugus hidroksil (OH) dari hemiasetal digantikan oleh gugus alkoksil (O-R). Asetal memiliki dua fungsi eter (C-O-R) pada atom karbon yang sama. Reaksi pembentukan asetal

terjadi karena salah satu dari kedua oksigen hemiasetal dapat diprotonasi. Bila oksigen hidroksil diprotonasi, lepasnya air menghasilkan karbokation resonansi. Reaksi karbokation ini bereaksi dengan alkohol yang biasa sebagai pelarut dan berada dalam keadaan berlebih menghasilkan asetal (sesudah proton lepas). Reaksi pembentukan asetal dapat dilihat pada Gambar 14 (Fessenden, 1994; Benvegnu et al., 2008).



Gambar 2.15. Reaksi Pembentukan Hemiasetal dan Hemiketal

Reaksi asetalisasi tersebut dapat dimanfaatkan untuk pembuatan surfaktan yang bersifat kationik dari turunan karbohidrat. Hemiasetal yang terbentuk direaksikan dengan senyawa 3-kloro-1-propanol untuk menghasilkan senyawa 3- kloropropil-D-glukopiranosida. Dalam reaksi tersebut gugus hidroksil pada posisi C₁ akan bereaksi dengan gugus hidroksil dari kloropropanol untuk membentuk asetal dan tidak akan terjadi pembentukan ikatan ester pada posisi lain dari gugus hidroksil tersebut kecuali pada posisi C₁. Jika senyawa tersebut diesterkan dengan asam lemak, maka reaksi transesterifikasi terjadi pada gugus hidroksil C₆ yang merupakan alkohol primer (Kirk, 1998; Cuckovic, 2014).

A.7.2. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dan, karena ini, asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Soerawidjaja, 2006). Reaksi esterifikasi digunakan secara luas dalam oleokimia untuk menghasilkan berbagai turunan ester asam lemak yang biasanya digunakan sebagai bahan pelumas, surfaktan, dan sebagainya. Ester asam lemak dari oleokimia ini merupakan ester antara asam lemak dengan poliol seperti siol, gliserol, dan sorbitol. Reaksi asam lemak ini juga dapat berbentuk etoksilat dan ester mono alkohol yang berbentuk ester antara alkohol asam lemak dengan asam lemak seperti oleil oleat (Meffert, 1984; Tambun, 2006).

Ester asam lemak sering dimodifikasi baik untuk bahan makan maupun untuk bahan surfaktan, aditif, detergen dan lain sebagainya. Modifikasi ester asam lemak dapat dilakukan dengan beberapa cara (Gandhi, 1997) :

- Esterifikasi adalah suatu reaksi ionik, yang mana gabungan dari reaksi adisi dan reaksi penataan ulang eliminasi. Secara umum esterifikasi merupakan reaksi antara alkohol dengan asam lemak.

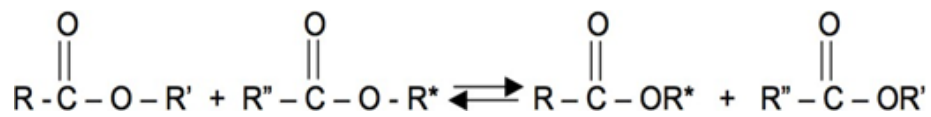


- Alkoholisis adalah reaksi asam karboksilat dengan alkohol untuk membentuk suatu ester, dimana reaksinya biasanya lambat namun dapat dipercepat dengan bantuan katalis, seperti HCl dan H₂SO₄.



- Interesterifikasi dapat digambarkan sebagai pertukaran gugusan antara dua buah ester dimana hal ini hanya dapat terjadi apabila terdapat katalis. Katalis yang sering digunakan untuk reaksi ini adalah logam natrium atau

kalium dalam bentuk metoksilat atau etoksilat. Dalam reaksi ini ion logam natrium atau kalium akan menyebabkan terbentuknya ion enolat yang selanjutnya diikuti dengan pertukaran gugus alkil.



Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi antara lain (Gerpen & Knothe, 2005) :

- Rasio Molar Rasio molar reaktan berpengaruh pada jumlah partikel reaktan yang bertumbukan. Rasio molar yang reaktan yang tepat akan mempercepat kecepatan reaksi.
- Temperatur Reaksi Sesuai dengan persamaan Archenius :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/R.T)$$

Semakin tinggi temperatur yang dioperasikan maka semakin besar konversi yang dihasilkan. Harga k akan meningkat apabila temperatur operasi naik, sehingga reaksi berjalan cepat dan konversi yang diperoleh tinggi.

- Waktu Reaksi yang lama memungkinkan kontak antar zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi telah tercapai maka bertambahnya waktu reaksi tidak akan mempengaruhi konversi tersebut.
- Katalisator berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi pada suatu reaksi, sehingga pada kondisi temperatur tertentu harga konstantan kecepatan reaksi semakin besar.

Salah satu faktor yang mendukung keberhasilan proses sintesis ini adalah jenis katalis asam yang digunakan. Katalis-katalis asam yang dapat digunakan pada tahapan sintesis aditif ini meliputi asam anorganik seperti asam fosfat, asam sulfat, asam klorida, asam organik seperti asam trifluoroasetat, asam p-toluena sulfonat, asam sulfosukinat, asam kumena

sulfonat, asam lemak tersulfonasi, kemudian asam dari surfaktan seperti asam alkil benzena sulfonat, alkohol lemak sulfat, alkoksilat alkohol lemak sulfat, alkil sulfonat rantai lurus, alkil ester dari asam sulfosukinat, alkil naphthalena sulfonat (Kjoniksen, 2008; Hambali et al., 2012).

Pada penelitian ini akan dilakukan penambahan *co-solvent* ke dalam proses esterifikasi. Pada dasarnya, esterifikasi pada temperatur rendah akan membentuk sebuah campuran dua fase yang tidak saling melarutkan. Untuk membentuk campuran dengan sistem satu fasa, maka reaksi esterifikasi tersebut harus dioperasikan pada temperatur tinggi. Hal tersebut akan mempengaruhi reaktan gula alkohol yang rentan terhadap temperatur tinggi. Penambahan *co-solvent* bertujuan untuk meningkatkan kelarutan antara gula alkohol dan asam oleat yang direaksikan pada temperatur rendah, sehingga dapat menghindari terbentuknya HMF (Hidro Metil Furfural) penyebab warna gelap.

Reaksi homogen secara keseluruhan dapat dicapai dengan penambahan *co-solvent* serta keterbatasan transfer massa dapat diatasi (Muyassaroh et al., 2012). *Co-solvent* yang digunakan dalam penelitian ini adalah *co-solvent* yang bersifat alkohol alifatis karena mampu membentuk larutan *pseudo-homogeneous* (Kumoro, 2012). Pemilihan *co-solvent* yang sesuai harus berdasarkan pada nilai log P dari *co-solvent* tersebut. *Co-solvent* dengan nilai log P kecil diindikasikan memiliki sifat hidrofil dan hidrofobik (Damstrup et al., 2005).

Pengujian terhadap penambahan *co-solvent tert*-butanol dan *tert*-pentanol dalam proses pembentukan DAG (Diasil Gliserol) menunjukkan bahwa pembentukan DAG tertinggi didapat dengan menambahkan *co-solvent tert*-butanol dalam sistem iradiasi *ultrasonic*, diikuti oleh *magnetic stirring* dan sistem pengadukan mekanis dengan nilai log P untuk *tert*-butanol adalah 0,35 (Zhong et al., 2010).

Berdasarkan hal tersebut, maka dalam penelitian ini digunakan *co-solvent tert*-butanol karena mampu meningkatkan transfer massa dan mempercepat laju reaksi. Selain itu, *tert*-butanol juga dapat meningkatkan

kelarutan reaktan dengan cepat pada temperatur rendah (Purba et al., 2014). Dengan adanya penambahan *co-solvent*, maka dapat disusun sebuah model kinetika reaksi baru yang sesuai dengan kondisi tersebut.

A.7.3. Optimalisasi Variabel Proses dengan Metode RSM (*Response Surface Methodology*)

Response Surface Methodology digunakan untuk mempelajari hubungan antara respons dengan beberapa faktor yang berpengaruh untuk memperoleh suatu kondisi yang optimum. Metode ini berfungsi untuk mengevaluasi pengaruh dari setiap variabel percobaan untuk proses sintesis aditif *organic scale removal*, serta mengamati pengaruh rasio molar reaktan, jumlah katalis dan temperatur operasi terhadap *yield* produk yang dihasilkan dengan menggunakan persamaan regresi *multiple* sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_2 X_3 + \beta_7 X_3 X_4 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_1 X_4 + \beta_{10} X_1^2 + \beta_{11} X_2^2 + \beta_{12} X_3^2 + \beta_{13} X_4^2 + \dots \quad (II.5)$$

Y merupakan variabel respon yang dihitung, β_0 - β_{13} merupakan konstanta linier kuadratik dan hasil regresi koefisien diagonal. Penyelesaian persamaan regresi *multiple* (2.5) di atas dapat diselesaikan menggunakan *Software Statistic 8*. Analisa pengaruh rasio molar reaktan, jumlah katalis dan temperatur operasi terhadap *yield* tert-butyl oleil glikosida menggunakan metode CCD (*Central Composite Design*) dengan rancangan orde 3. CCD dapat menampilkan pengaruh beberapa variabel yang signifikan dari respon, serta mampu menampilkan nilai optimasi dari variabel tersebut. Kemudian, dalam menganalisis efisiensi metode digunakan program ANOVA (*Analysis of Variance*) untuk pengujian semua sampel dan harga rata. Dasar dari ANOVA adalah metode aritmatika untuk memilih variabel yang berpengaruh secara signifikan dengan 2 prinsip partisi dari jumlah kuadrat.

Hasil analisis ANOVA ditampilkan dalam bentuk tabel, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Contoh Tabel Hasil Analisis ANOVA

Anova: Single Factor

SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
Column 1	9	2.76	0.306666667	0.00655
Column 2	9	2.9602	0.328911111	0.003012029

ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	0.002227	1	0.002226669	0.465731484	0.504719	4.493998
Within Groups	0.076496	16	0.004781014			
Total	0.078723	17				

Dari contoh tabel hasil analisis ANOVA yang ditunjukkan pada Tabel 2.2 memberikan nilai F sebesar 0,46573, nilai F crit sebesar 4,49 serta nilai p-level sebesar 0,504. Nilai p-level > dari Alpha (0,05) dan nilai F < F crit, dengan demikian maka nilai pengkoreksian Y eksperimen terhadap Y hitung mendekati kebenarannya (hipotesis diterima). Namun, jika kondisinya berlawanan dengan pernyataan di atas maka hal tersebut tidak mengikuti normal distribusi atau ditolak.

A.8. Penelitian Terdahulu

Berikut adalah data mengenai penelitian-penelitian sebelumnya mengenai penanganan padatan kerak dengan menggunakan berbagai macam aditif dan metode *treatment*, dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Penelitian Terdahulu

No	Jurnal	Tahun	Hasil Penelitian
1	Hany Gamal; Khaled Abdelgawad; Salaheldin Elkatatny : "New Environmentally Friendly Solution for Iron Scale Removal"	2020	Jenis kerak dalam penelitian ini adalah Besi Sulfida pada lapangan Migas. Aditif yang digunakan adalah <i>diethylene triamine</i> (DTPA). Dengan melarutkan kerak dan korosi hingga 82% setelah 6 jam pada suhu 125 ° C untuk kondisi statis. Hasil kelarutan berkisar 77% setelah 2 jam hingga 81% setelah 24 jam. Kekurangan dari <i>treatment</i> ini hanya bisa digunakan untuk satu jenis kerak, yaitu FeS. Waktu reaksinya 6 jam dan dibutuhkan 100% aditif untuk memperoleh %pengurangan sebesar 82%.
2	Konstantinos D. Demadis : "Bioinspired "Green" Scale Inhibitors for Mitigation of Silica Scales"	2016	Jenis kerak yang ditreatment adalah asam silikat dan aditif yang digunakan adalah <i>phosphonomethylated chitosan</i> . Pencegahan pertumbuhan Asam Silikat dengan cara menetralkan dan mencegah pembentukan dua gugus Silika melalui penstabilan ion pada pH 8, selama 8 jam. Dosis aditif yang digunakan cukup tinggi, yaitu 200 ppm dan akan stabil jika pH-nya 8. Dibutuhkan banyak aditif tambahan untuk <i>treatment</i> -nya seperti PEG, Peptida, Poliamin.
3	O. Gorni-Pinkesfeld; D. Hasson; R. Semiat H. Shemer : "Silica Removal by a Novel Electrochemical System"	2016	Jenis kerak yang ditreatment adalah kerak silika, aditif yang digunakan adalah ion polivalen hidroksida dengan gelombang magnetik. Hasil penelitian diperoleh Rasio molar Mg mengikat SiO ₂ yang optimal adalah 4: 1 melalui reaksi redoks elektrokimia. Tingkat jenuh osmotik silika mencapai batas asimtotik 92%. Pada pH larutan 10,8, dan rapat arus 200 A/m ² . Kekurangan dari metode ini adalah batang katoda cepat habis dan arus yang dibutuhkan besar. Tidak bisa berjalan pada kondisi asam dan dapat menyebabkan <i>pitting</i> pada permukaan logam.

B. Metodologi Penelitian

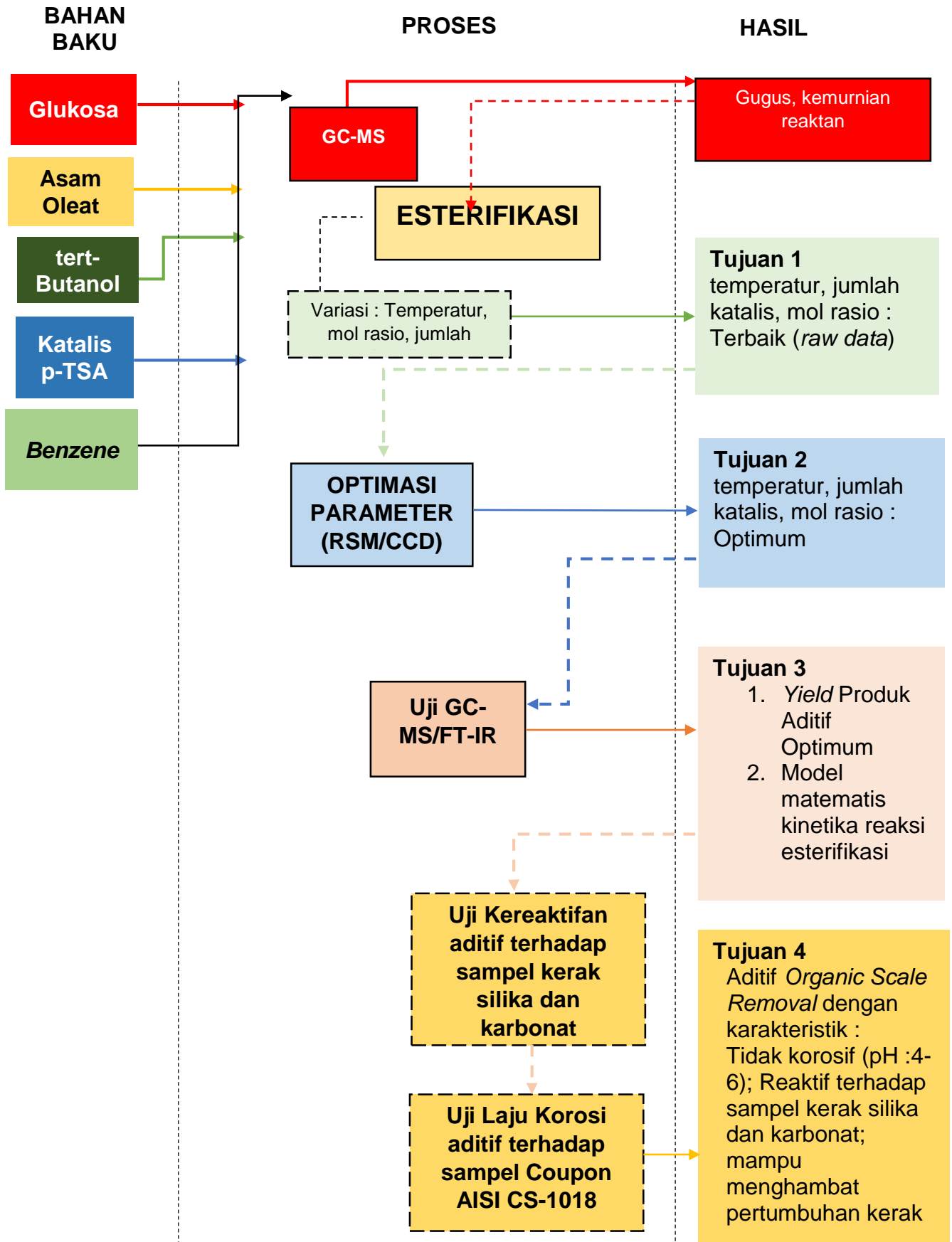
B.1. Rancangan Penelitian

Kegiatan penelitian dilakukan dan dikaji sesuai dengan tujuan penelitian, sedangkan alur pikir penelitian adalah langkah–langkah penelitian yang dilakukan dalam rangka menjawab tujuan penelitian. Sehubungan dengan hal tersebut maka penelitian yang dilakukan memiliki.

Tahap pertama proses asetalisasi melalui reaksi asetalisasi glukosa dengan tert-butanol menggunakan katalis p-TSA. Parameter prosesnya menggunakan parameter proses terbaik. Proses sintesis berlangsung pada temperatur 75 °C, selama 2 jam, jumlah katalis 2% dari berat glukosa dan jumlah tert-butanol dibuat berlebih (dengan rasio mol reaktan terbaik 1:5). Kemudian diuji kadar glukosa untuk mengetahui jumlah glukosa terduksi dan poli-hidroksil yang terbentuk.

Tahap kedua adalah sintesis aditif *organic scale removal* melalui proses esterifikasi antara poli-hidroksil dan asam oleat dengan katalis p-TSA berdasarkan parameter proses yang disajikan pada Tabel 2.5. Pada tahap ini akan mengkaji pengaruh temperatur reaksi, jumlah katalis, dan rasio molar reaktan. Respon hasil sintesis berupa *yield* produk yang terbentuk, Analisa FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), dan GC-MS untuk karakterisasi hasil sintesis.

Tahap ketiga Optimalisasi variabel proses esterifikasi dengan *raw data* yang diperoleh pada tahap kedua. Pada tahap ini akan dilakukan kajian variabel proses optimum pada proses esterifikasi tersebut. Kemudian dianalisis kadar hasil sintesis yang terbentuk per waktu. *Output* berupa data hasil optimalisasi yang dapat dikaji lebih lanjut guna keperluan desain proses untuk *upscaling*. Alur pikir dalam penelitian ini disajikan pada Gambar 2.16.



Gambar 2.16. Ruang Lingkup & Alur Pikir Penelitian

B.2. Perancangan Variabel

Perancangan variabel percobaan yang meliputi variabel bebas, variabel kendali, dan variabel tergantung (respon) disajikan pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Perancangan Variabel Percobaan

No	Proses	Variabel Bebas	Variabel Kendali	Analisis
1	Asetalisasi gula alkohol dengan katalis p-TSA membentuk poli-hidroksil	Temperatur : 65-85°C Jumlah katalis : 1-3% Rasio Mol : 1:1-1:5	Kecepatan pengadukan: 100 rpm Tekanan : 1 atm Waktu : 2 jam	Yield FT-IR GC-MS
2	Esterifikasi Poli-hidroksil dan asam oleat dengan katalis p-TSA	Temperatur : 80-120°C Jumlah katalis : 1-3% Rasio Mol : 1:1-1:5	Kecepatan pengadukan: 100 rpm Tekanan : 1 atm Waktu : 2 jam	Yield GC-MS
3	Optimasi Variabel Proses Esterifikasi	Temperatur : T_{terbaik} Jumlah katalis : E_{terbaik} Mol Rasio : R_{terbaik}	Kecepatan pengadukan: 100 rpm Tekanan : 1 atm Waktu : 2 jam	Temperatur : T_{optimum} Jumlah katalis : E_{optimum} Mol Rasio : R_{optimum} FTIR GC-MS

B.3. Definisi Konsep dan Operasional Variabel

B.3.1. Jumlah katalisator

Jumlah katalisator adalah berat katalisator p-TSA dalam gram yang digunakan pada proses esterifikasi. Jumlah katalisator p-TSA yang digunakan dinyatakan dalam % berat katalisator yaitu:

$$\% \text{ berat katalisator} = \frac{\text{berat katalisator}}{\text{berat katalisator} + \text{berat glukosa murni}} \times 100\%$$

B.3.2. Rasio Mol

Rasio mol (R) adalah perbandingan mol pereaksi-pereaksi yang digunakan pada proses esterifikasi. Dalam penelitian ini adalah perbandingan mol reaktan gula, tert-butanol terhadap mol asam oleat.

B.3.3. Temperatur

Temperatur adalah besaran yang menunjukkan derajat panas atau dinginnya suatu obyek, yang dapat dirasakan oleh indera perasa manusia. Tinggi rendahnya temperatur obyek ditentukan oleh kandungan kalor obyek tersebut setiap satuan massa. Secara umum obyek dikatakan tinggi temperaturnya (panas) kalau kandungan kalor per satuan massanya besar, demikian pula sebaliknya obyek dikatakan rendah temperaturnya (dingin) bila kandungan kalor per satuan massanya kecil. Jumlah kalor yang perlu ditambahkan/diambil untuk menaikkan/menurunkan satu satuan temperatur, tergantung pada sifat fisik dan kimia obyek tersebut. Satuan temperatur adalah : derajat Celcius ($^{\circ}\text{C}$), derajat Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) atau dalam satuan absolut : derajat Kelvin (K) , derajat Rankin (R).

Obyek yang akan ditentukan atau diukur temperaturnya adalah cairan di dalam reaktor pada posisi alat pengukur di tercelup cairan. Untuk mengukur temperatur digunakan alat *thermometer* yang berskala 0-100 $^{\circ}\text{C}$ yang sudah dikalibrasi. Pencatatan temperatur dilakukan saat kondisi tunak, yaitu temperatur tidak berubah lagi pada waktu tertentu. Indikator toleransi yang diijinkan adalah +/- 0,1 $^{\circ}\text{C}$. Penentuan temperatur yang dikehendaki dilakukan dengan memanaskan menggunakan pemanas.

B.3.4. Jenis Asam Lemak

Asam lemak adalah asam karboksilat atau asam alkanoat yang gugus alkilnya adalah rantai hidrokarbon yang mempunyai atom C panjang dan tidak bercabang. Asam lemak merupakan komponen dari molekul lemak dimana asam lemak tersebut mempunyai jumlah atom C genap termasuk atom C pada karboksil. Jenis asam lemak yang digunakan dalam penelitian ini adalah yang berbeda panjang rantai hidrofobiknya. Asam lemak digunakan pada proses

esterifikasi adalah asam lemak yang mempunyai panjang rantai karbon C₁₄, C₁₆, dan C₁₈, hal ini untuk mengetahui pengaruh panjang rantai karbon pada asam lemak terhadap kereaktifan aditif yang terbentuk.

B.4. Tempuhan Percobaan

Tempuhan percobaan dengan berbagai variabel yang telah dirancang untuk menjawab tujuan penelitian disajikan pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Matriks Tempuhan Percobaan Esterifikasi Poli-hidroksil dengan Asam Oleat Membentuk Aditif *Organic Scale Removal*

Run	VARIABEL			RESPONS
	Suhu (T °C)	Mole ratio (R)	Jumlah katalis E (% berat)	Yield (%)
1	80	1:4	1,5	T, R, dan %Katalis terbaik
2	90	1:4	1,5	
3	100	1:4	1,5	
4	110	1:4	1,5	
5	120	1:4	1,5	
6	T _{terbaik}	1:1	1,5	
7	T _{terbaik}	1:2	1,5	
8	T _{terbaik}	1:3	1,5	
9	T _{terbaik}	1:4	1,5	
10	T _{terbaik}	1:5	1,5	
11	T _{terbaik}	R _{terbaik}	1	E _{terbaik}
12	T _{terbaik}	R _{terbaik}	1,5	
13	T _{terbaik}	R _{terbaik}	2	
14	T _{terbaik}	R _{terbaik}	2,5	
15	T _{terbaik}	R _{terbaik}	3	

Variabel Kendali : 1. Tekanan : 1 atm
 2. Kecepatan pengadukan : 100 rpm
 3. Waktu reaksi : 2 jam

Dari Tabel 2.5 akan diperoleh data T_{terbaik}, R_{terbaik} dan E_{terbaik}. Data tersebut belum tentu kondisinya optimum, untuk mempertimbangkan interaksi variabel maka dilakukan optimasi dikisaran harga variabel terbaiknya. Optimasi variabel dilakukan dengan metode statistik yaitu

dengan RSM (*Response Surface Methodology*), menggunakan *software Statistic 8* terhadap variabel suhu, rasio mol, dan jumlah katalis. Pada optimasi ini menggunakan *Design of Experimental (DOE)*.

B.5. Bahan dan Peralatan Penelitian

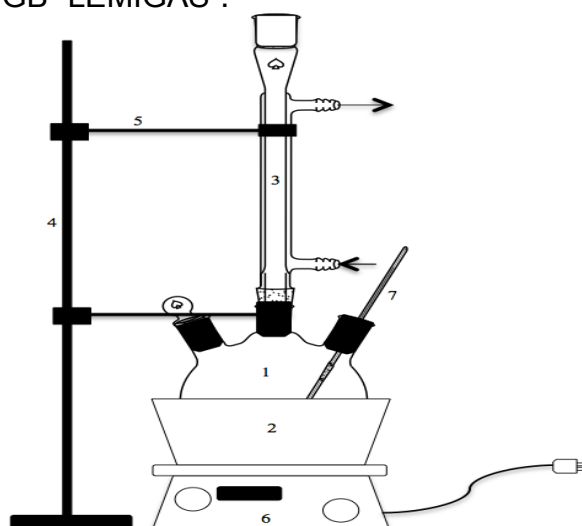
B.5.1. Bahan

Tabel 2.6. Bahan Penelitian yang digunakan

BAHAN	SPESIFIKASI/ KEMUNIRNIAN	FUNGSI
Glukosa	Teknis 95%	Reaktan
NaOH	Teknis 97%	Penetral
Ter-Butanol	Teknis 88%	Reaktan
Asam Oleat	Teknis 96%	Reaktan
Benzene	Teknis 80%	Pelarut
Citric Acid	Teknis 97%	Aditif tambahan
EDTA	Teknis 92%	Aditif tambahan
p-TSA	Teknis 98%	Katalisator
Cupri Sulfat Anhidrat		Penyerap air
Natrium Sulfat Anhidrat		Penyerap air
Aquadest		Pelarut Glukosa

B.5.2. Peralatan

Seperangkat alat esterifikasi yang disajikan pada Gambar 2.17. Kegiatan penelitian ini dilaksanakan di Lab. Pemboran & Produksi PPPTMGB “LEMIGAS”. Sedangkan analisa FT-IR dan GC-MS dilakukan di Lab. Proses PPPTMGB “LEMIGAS”.



Keterangan Gambar :

1. Labu leher tiga
2. Penangas minyak
3. Pendingin balik
4. Statif
5. Klem
6. *Hot Plate Magnetic Stirrer*
7. Termometer

Gambar 2.17. Rangkaian Alat Esterifikasi

B.6. Prosedur dan Langkah Pengerjaan

B.6.1. Asetalisasi Gula dan tert-Butanol

Sintesis gugus poli-hidroksil dari glukosa dan tert-butanol menggunakan parameter terbaik (rasio mol reaktan, temperatur, dan persen katalis terbaik). Glukosa dan tert-butanol dicampur dengan rasio mol 1:4 (R_{terbaik}) dalam labu leher tiga 250 ml yang dilengkapi dengan *Hot Plate Magnetic Stirrer*, termometer, penangas air, pendingin balik. Kemudian, 50 ml petroleum eter dimasukkan ke dalam labu leher tiga, lalu dipanaskan sampai mendekati temperatur 75°C (T_{terbaik}). Setelah temperatur operasi tercapai, 2% katalis p-TSA ditambahkan ke dalam campuran, lalu diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 2 jam. Setelah 2 jam, campuran diuapkan untuk memisahkan pelarut dan air dari hasil sintesis (kandungan air dalam pelarut diuji dengan cupri sulfat anhidrat). Hasil sintesis didinginkan pada temperatur kamar dan ditambahkan 0,2 gram natrium sulfat anhidrat, lalu disaring. Filtrat yang diperoleh diuapkan secara vakum hingga diperoleh berat konstan. Hasil sintesis yang diperoleh diuji kadar glukosa untuk mengetahui jumlah glukosa tereduksi dan gugus poli-hidroksil yang terbentuk serta dikarakterisasi menggunakan FT-IR.

B.6.2. Sintesis Pendahuluan Aditif *Organic Scale Removal*

Senyawa poli-hidroksil dicampur dengan asam oleat yang sudah dipanaskan sebelumnya dengan rasio mol 1:4 dalam labu leher tiga 250 ml yang dilengkapi *Hot Plate Magnetic Stirrer*, termometer, penangas minyak dan pendingin balik. Kemudian ditambahkan 100 ml *benzene* ke dalam campuran tersebut, lalu dipanaskan hingga mencapai temperatur 75°C . Setelah temperatur tercapai, 1,5% katalis p-TSA ditambahkan ke dalam labu leher tiga. Campuran dalam labu leher tiga direaksikan selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 100 rpm. Setelah 2 jam, campuran tersebut didinginkan dan terbentuk 2 lapisan, lalu ditambahkan 0,2 gram Natrium Sulfat Anhidrat, kemudian disaring. Lapisan tersebut selanjutnya dipisahkan melalui corong pemisah. Hasil bagian bawah corong pemisah adalah hasil sintesis yang selanjutnya diuji laju korosif serta kereaktifannya terhadap sampel kerak, lalu

dikarakterisasi menggunakan FT-IR dan GC-MS. Selanjutnya ditentukan kondisi operasi R_{terbaik} , T_{terbaik} , $\%Katalis_{\text{terbaik}}$.

B.6.3. Optimalisasi Variabel Proses

Berdasarkan data Tabel B.2 diperoleh harga R_{terbaik} , T_{terbaik} , E_{terbaik} , selanjutnya data tersebut dioptimasi pada kisaran harga variabel terbaiknya. Optimasi dilakukan dengan dengan metode statistik yaitu RSM, menggunakan *software Statistica 8.0* terhadap variabel R, T, dan $\%Katalis$. Optimasi tersebut didesain secara umum menggunakan CCD (*Central Composite Design*), untuk desain 3 variabel ditunjukkan pada Tabel 2.7.

$$Xi = \frac{X - \left(\frac{X_{(-)} + X_{(+)}}{2} \right)}{\frac{X_{(-)} - X_{(+)}}{2}}$$

$$\text{Centre point} = \frac{X_{(-)} + X_{(+)}}{2}$$

Dimana X_1 = Rasio Mol; X_2 = Jumlah katalis; X_3 = Temperatur

$X_{(-)}$ = Level rendah; $X_{(+)}$ = Level tinggi; $X_{(0)}$ = *Centre Point*

Dengan metode RSM maka hubungan antara Yield dengan variabel X_1 , X_2 , dan X_3 pada persamaan (II.5) dapat diketahui, dan harga konstanta β_0 sampai β_{13} serta ε dapat ditentukan.

Tabel 2.7. Perlakuan Terkode Pengaruh Rasio Mol, Katalis, dan Suhu Terhadap *Yield Aditif Organic Scale Removal* pada Proses Esterifikasi dengan *Design of Experimental (DOE)*.

RUN	Rasio(X1)	Katalis (X2)	Suhu (X3)
1	3,00	1,50	85,00
2	3,00	1,50	95,00
3	3,00	2,50	85,00
4	3,00	2,50	95,00
5	5,00	1,50	85,00
6	5,00	1,50	95,00
7	5,00	2,50	85,00
8	5,00	2,50	95,00
9	2,32	2,00	90,00
10	5,68	2,00	90,00
11	4,00	1,16	90,00
12	4,00	2,84	90,00
13	4,00	2,00	81,59
14	4,00	2,00	98,41
15 (C)	4,00	2,00	90,00
16 (C)	4,00	2,00	90,00
17 (C)	4,00	2,00	90,00
18 (C)	4,00	2,00	90,00
19 (C)	4,00	2,00	90,00

B.7. Analisis Hasil Percobaan

Hasil sintesis aditif *organic scale removal* dianalisa FT-IR, GC-MS, angka asam, angka penyabunan dan analisa XRD. Analisis tersebut dilakukan di Lab. PPPTMGB “LEMIGAS”.

B.7.1. Analisa Gugus Fungsi (FT-IR)

Suatu molekul dapat menyerap energi sinar inframerah (IR) apabila gerakan vibrasi dan rotasi dari molekul tersebut menghasilkan perubahan netto momen dwikutubnya, sehingga medan listrik bolak-balik dari sinar inframerah sama dengan fekruensi vibrasi alamiah dari molekul tersebut, maka sinar inframerah akan terserap molekul. Daerah sinar infra merah (IR) yang terpenting dalam penentuan struktur suatu senyawa berkisar antra $4000\text{ cm}^{-1} - 300\text{ cm}^{-1}$.

Interpretasi serapan inframerah (IR) dari beberapa vibrasi gugus – gugus fungsi senyawa organik (Sastrohamidjojo, 1991), yaitu : daerah ulur hidrogen ($3700 - 2700\text{ cm}^{-1}$), daerah ikatan rangkap dua ($1950 - 1550\text{ cm}^{-1}$), daerah sidik jari terletak pada ($1500 - 1700\text{ cm}^{-1}$).

B.7.2. Analisa GC-MS

Kromatografi gas-spektroskopi massa merupakan gabungan dari kromatografi gas yang menghasilkan pemisahan dari komponen-komponen dalam campuran dan spektroskopi massa yang merupakan alat untuk mengetahui erat senyawa dari setiap puncak kromatogram. Pada metode ini komponen-komponen dalam sampel dipisahkan oleh kromatografi gas dan hasil pemisahan dianalisis oleh spektroskopi massa. Metode ini digunakan untuk mengidentifikasi sampel campuran dari beberapa komponen.

Prinsip instrumen ini adalah menguapkan senyawa organik dan mengionkan uapnya. Dalam spektroskopi, molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif (*ion molecular*) yang dapat dipecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Molekul organik mengalami proses pelepasan satu elektron menghasilkan ion radikal yang mengandung satu elektron tidak berpasangan. Spektra massa biasanya

dibuat dari massa rendah ke massa tinggi. Cara penyajian yang jelas dari puncak-puncak utama dapat diperoleh dengan gambar membuat harga massa/muatan (m/e) terhadap kelimpahan relatif. Kelimpahan terbesar disebut puncak dasar (*base peak*) dari spektra dan dinyatakan sebagai 100%. Sebelum dilakukan pengujian, sampel harus dimurnikan terlebih dahulu menggunakan alat *rotary evaporator* untuk menghilangkan sisa pelarut serta reaktan. Sehingga gugus aditif hasil sintesis yang dianalisa benar-benar murni.

B.7.3. Uji Angka Asam dan Angka Penyabunan

Angka asam dinyatakan sebagai jumlah milligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak. Angka asam yang besar menunjukkan asam lemak bebas yang besar yang berasal dari hidrolisa minyak ataupun karena proses pengolahan yang kurang baik. Makin tinggi angka asam makin rendah kualitasnya, sebaliknya jika angka asamnya rendah maka kualitas minyak tersebut bagus dan layak untuk dikonsumsi. Parameter yang penting untuk mengetahui kualitas minyak adalah dari angka asam. Penentuan angka asam dilakukan dengan penambahan alkohol untuk melarutkan asam lemak (Sudarmadji, 2003 dalam Wijayanti et al., 2012).

Angka penyabunan adalah jumlah alkali yang diperlukan untuk menyabunkan sejumlah contoh minyak. Besarnya bilangan penyabunan tergantung pada berat molekul minyak. Minyak yang mempunyai berat molekul rendah akan mempunyai bilangan penyabunan yang tinggi daripada minyak yang mempunyai berat molekul yang tinggi (Ketaren, 2008). Angka penyabunan semakin besar, yang merupakan indikator bahwa minyak yang dihasilkan semakin baik. Selain itu minyak yang dihasilkan tanpa melalui proses pemanasan, kandungan asam lemaknya cenderung tidak mengalami perubahan (Setiaji & Prayugo, 2006; Fadlana, 2006).

Reaksi penyabunan terjadi apabila lemak, misalnya gliseril palmintat dipanaskan dengan adanya alkali (sodium hidroksida) yang dapat menyebabkan ester gliserin terkonversi menjadi garam Na-palmintat dan

gliserin. Garam asam lemak berantai panjang ini disebut sabun sehingga reaksinya disebut reaksi penyabunan (Kusnandar, 2010). Dalam penelitian ini, angka asam dan angka penyabunan perlu dilakukan untuk menguji kualitas asam lemak oleat yang digunakan, apakah benar memiliki rantai karbon panjang. Hal ini juga menjadi salah satu indikator untuk memastikan bahwa asam lemak tersebut tidak akan menghasilkan sabun saat direaksikan gula alkohol. Dimana :

$$S \text{ (angka Penyabunan)} = \frac{\text{ml blanko} - (\text{ml sampel} \times N \text{ HCl} \times \text{BM KOH})}{\text{berat sampel (gram)}} \dots\dots\dots (II.6)$$

$$A \text{ (angka asam)} = \frac{(\text{ml sampel} \times N \text{ HCl} \times \text{BM KOH})}{\text{berat sampel (gram)}} \dots\dots\dots (II.7)$$

Angka penyabunan menunjukkan jumlah KOH yang dibutuhkan untuk penyabunan sempurna 1 gram lemak/minyak. Sedangkan angka asam menunjukkan jumlah KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram lemak/minyak.

Cara analisis angka penyabunan adalah dengan menimbang 1,25 gram sampel, kemudian ditambahkan 25 ml KOH alkoholis, lalu dipanaskan selama 30 menit dan direfluks, ditetesi indikator pp dan dititrasi dengan HCl 0,5N sampai berubah warna menjadi merah jambu. Untuk analisis angka asam, sebanyak 5 gram sampel ditambahkan 50 ml alkohol netral 95%, dipanaskan dan diaduk kemudian didinginkan. Setelah dingin, ditambahkan indikator pp lalu dititrasi dengan KOH 0,1N sampai berubah warna merah jambu.

B.7.4. Yield

$$Yield \text{ produk} = \frac{\text{berat Aditif } \textit{Organic Scale Removal}}{\text{berat reaktan total}} \times 100\% \dots\dots\dots (II.8)$$

Yield produk diperoleh setelah proses esterifikasi dan pemurnian. Dalam hal ini, *yield* produk yang dihitung adalah massa Aditif *Organic Scale Removal* yang telah melalui tahap pemurnian.

B.7.5. Analisa Kecenderungan Pembentukan Kerak

Analisa kecenderungan pembentukan kerak dapat diramalkan dan ditentukan dengan melakukan analisa air formasi menggunakan metode *saturation scaling index*, yaitu metode Stiff dan Davis untuk perhitungan *Stability Index* dan metode Skillman, McDonald, dan Stiff untuk menghitung kelarutan ion pembentuk kerak.

B.7.5.1. Metode Stiff dan Davis

Model Langelier menggunakan penentuan *Index Saturation* untuk memperkirakan terjadinya *carbonate scale* dalam air. Metode tersebut dikembangkan oleh Stiff dan Davis untuk dapat di gunakan pada air formasi. Persamaan yang digunakan dalam Stiff dan Davis sebagai berikut :

$$SI = pH - K - pCa - pAlk \quad \dots\dots\dots (II.9)$$

Dimana :

- SI = *Stability Index*
- pH = pH air sebenarnya
- pCa = negatif logaritma dari konsentrasi Ca^{2+}
= $-\log (Ca^{2+})$
- pAlk = negatif logaritma dari konsentrasi total alkalinity
= $-\log (Alk)$
= $-\log [(CO_3^{2-} + HCO_3^-)]$
- K = Konstanta yang merupakan fungsi dari kadar garam, konsentrasi dan *temperature*

B.7.5.2. Metode Skillman, McDonald, dan Davis

Metode perkiraan pembentukan scale $CaSO_4$ dikembangkan oleh Skillman, McDonald dan Stiff, yang berlaku sampai temperatur 80°C. Metode ini menentukan kelarutan $CaSO_4$ dan $BaSO_4$ dengan persamaan sebagai berikut :

$$S = 1000 [(X^2 + 4Ksp)^{0,5} - X] \quad \dots\dots\dots (II.10)$$

Dimana :

- S = Kelarutan dari gypsum atau BaSO_4 (meq/l)
Ksp = Konstanta kelarutan
X = Selisih Konsentrasi dari Ca^{2+} dan SO_4^{2-} atau Ba^{2+} dan SO_4^{2-}

B.7.6. Uji Laju Degradasi sampel *scale* dari lapangan Migas dan Panas Bumi Terhadap Penambahan Aditif *Organic Scale Removal*

Pengujian laju kreatifan aditif terhadap sampel kerak silika maupun karbonat dengan metode *Acid Solubility* berdasarkan API RP 58 dalam kondisi statis. Pengaruh penambahan aditif diamati dengan cara melakukan percobaan dimana sampel *scale* yang diperoleh dari lapangan migas maupun panas bumi diuji laju pengurangan beratnya setelah ditambahkan aditif *organic scale removal* ke dalam setiap botol. Berat sampel mula-mula ditimbang, kemudian diberikan perlakuan tiga kondisi suhu uji yang berbeda, yaitu : suhu ruang, 50°C, dan 100°C.

Pada suhu uji 50°C dan 100°C, sampel kerak dan aditif dimasukkan ke dalam *aging cell* kemudian dipanaskan dalam *oven* secara statis dengan variasi waktu pengujian 1,2,3, dan 4 jam. Selanjutnya sampel yang telah diuji, dibersihkan dan dikeringkan, lalu ditimbang berat akhirnya. Kemudian dihitung berat sebelum dan setelah di-*treatment* dengan aditif untuk menentukan laju degradasi massa kerak tiap waktu.

B.7.7. Uji Laju Korosi

Pengujian laju korosi aditif terhadap sampel *coupon* AISI CS-1019 dilakukan dengan Metode API 18-B1 pada kondisi statis, dimana sampel *coupon* AISI CS-1019 diukur dimensi dan berat awal terlebih dahulu, kemudian dimaserasi dalam 200 ml aditif selama 7 hari di *aging cell* dengan suhu uji 100°C. Setelah 7 hari, *coupon* AISI CS-1019 di bersihkan, kemudian dikeringkan. Lalu ditimbang berat serta dimensi akhir *coupon* AISI CS-1019. Selanjutnya dihitung laju korosi *coupon* dengan cara *weight losses*. Metode kehilangan berat adalah perhitungan laju korosi dengan mengukur kekurangan berat akibat korosi yang terjadi. Metode ini menggunakan jangka waktu penelitian hingga mendapatkan jumlah kehilangan akibat korosi yang

terjadi. Untuk mendapatkan jumlah kehilangan berat akibat korosi digunakan rumus sebagai berikut :

$$CR = \frac{\Delta W}{D \times A_s \times T} \dots\dots\dots (II.11)$$

Dimana :

CR = Corrosion rate (mpy); ΔW = Weight Loss (g)

D = Density (g/cm³)

A_s = Surface Area (cm²); T = Exposure time (days)

B.7.8. Uji XRD (X - Ray Diffraction)

Analisis difraksi sinar-X (*X-Ray Diffractometer*, XRD) dilakukan untuk mengetahui sifat amorf pada sampel kerak silika dan karbonat baik sebelum *treatment* dan setelah *treatment*. Selain itu, XRD juga digunakan untuk mengetahui senyawa/fasa yang bereaksi dengan aditif. Pecahan sampel kerak dihaluskan kemudian diletakkan dalam cetakan yang tersedia. Radiasi monokromatis antara 20° dan 100° sehingga menyebabkan terjadinya variasi d-value (Å). Analisis difraksi XRD dilakukan di PPPTMGB “LEMIGAS”, KP3T Eksplorasi. Analisis dilakukan dengan menggunakan sampel kerak dari lapangan Migas dan Panas Bumi.

B.7.9. Uji Coba Injeksi Aditif *Organic Scale Removal* Sekala *Mini Plant*

Untuk mengetahui keefektifan aditif *organic scale removal* pada uji coba injeksi sekala mini plant dilakukan perhitungan kelarutan dan pengurangan kerak yang ada di pipa.

B.7.9.1. Perhitungan kelarutan kerak

Untuk menentukan konsentrasi kerak amorf dalam dinding pipa dapat ditentukan dengan pendekatan persamaan Fournier Potter berdasarkan besarnya suhu :

$$Kelarutan\ kerak\ (Sol) = \left(\frac{-731}{10(T^{\circ}C+273,15)} \right) + 452 \dots\dots\dots (II.12)$$

$$Laju\ kelarutan\ kerak\ dalam\ aditif\ (c) = \frac{Sol}{10^6} \times Q_{aditif} \dots\dots\dots (II.13)$$

B.7.9.2. Perhitungan Laju Pengurangan Kerak dalam Pipa

Laju pengurangan kerak dalam pipa dapat dihitung dan ditentukan estimasi waktu kerak dapat luruh hingga 25% dari diameter sampel pipa awal dengan persamaan berikut (Barnett dan Garcia, 1993) :

$$Sol_t = \frac{(Sol_1 - Sol_2)}{1.743 \times rho_{kerak\ padat}} \times 365 \dots\dots\dots (II.14)$$

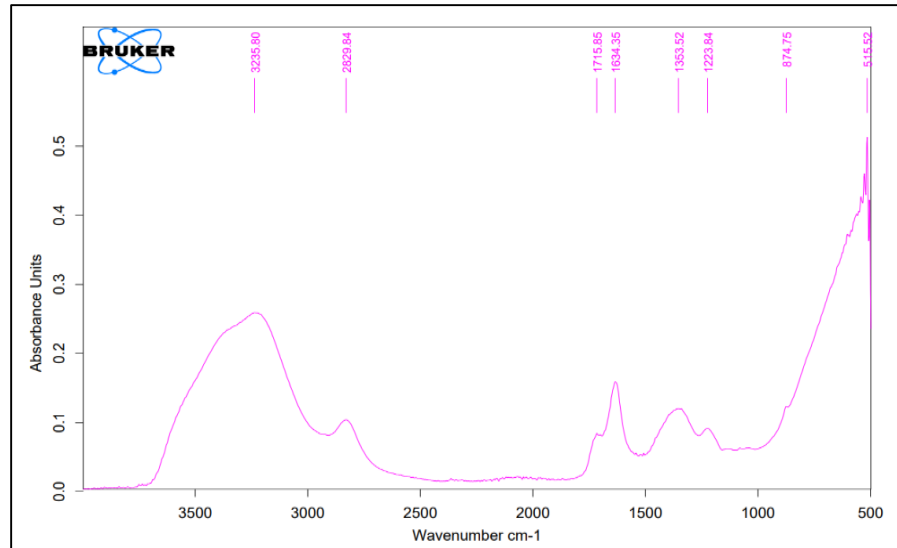
$$t_{25\%} = \frac{V_{st}}{4 \times Sol_t} \dots\dots\dots (II.15)$$

C. Hasil dan Pembahasan

C.1. Hasil Karakterisasi Gugus Aditif *Organic Scale Removal* dengan FTIR

Tujuan dari analisa FTIR adalah untuk konfirmasi struktur gugus fungsi Aditif *Organic Scale Removal* sebelum dan setelah direaksikan dengan sampel kerak silika maupun karbonat. Aditif *Organic Scale Removal* hasil sintesis antara gula alkohol dengan asam oleat. Spektrum FTIR hasil sintesis memiliki jumlah gelombang pada gugus fungsi eter dan gugus fungsi poli-hidroksil. Terbentuknya gugus eter (C-O-C) menandakan bahwa sintesis antara gugus poli-hidroksil dari gula alkohol dengan asam oleat baik pada proses asetalisasi maupun esterifikasi telah terbentuk. Terdapatnya gugus -OH menandakan gugus poli-hidroksil dan turunannya telah terbentuk. Kondisi terbaik untuk proses esterifikasi adalah pada rasio mol 1:4, 2% katalis, dan suhu 111°C dengan *yield* 93,88%. Hasil analisis kelompok struktur Aditif *Organic Scale Removal* menggunakan FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.18. Adanya korelasi antara panjang gelombang dan persen transmisi akan menunjukkan titik-titik puncak transmisi yang berbeda. Pada Tabel 2.7 menunjukkan bahwa panjang gelombang dalam molekul Aditif *Organic Scale Removal* yang terbentuk mengandung kelompok O-H, kelompok C-O-C, kelompok -CH₂, kelompok -CH₃, kelompok C=O, dan kelompok C=C. Selanjutnya aditif tersebut direaksikan dengan sampel kerak silika dan

karbonat, dan membentuk kelompok gugus baru yaitu kelompok serapan Si-O, Mg-OH, dan Al-OH. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa terjadi proses pengikatan kerak dalam sampel aditif setelah bereaksi (Gambar 2.19 dan Gambar 2.20).



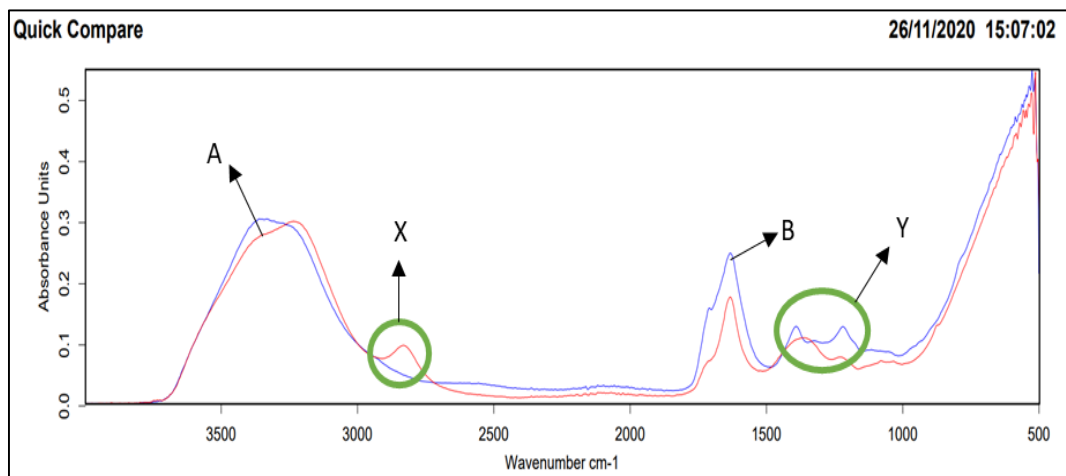
Gambar 2.18. Hubungan Antara Panjang Gelombang dan Persentase Transmisi FTIR Aditif *Organic Scale Removal*

Tabel 2.8. Karakterisasi Gugus Fungsi Aditif *Organic Scale Removal*

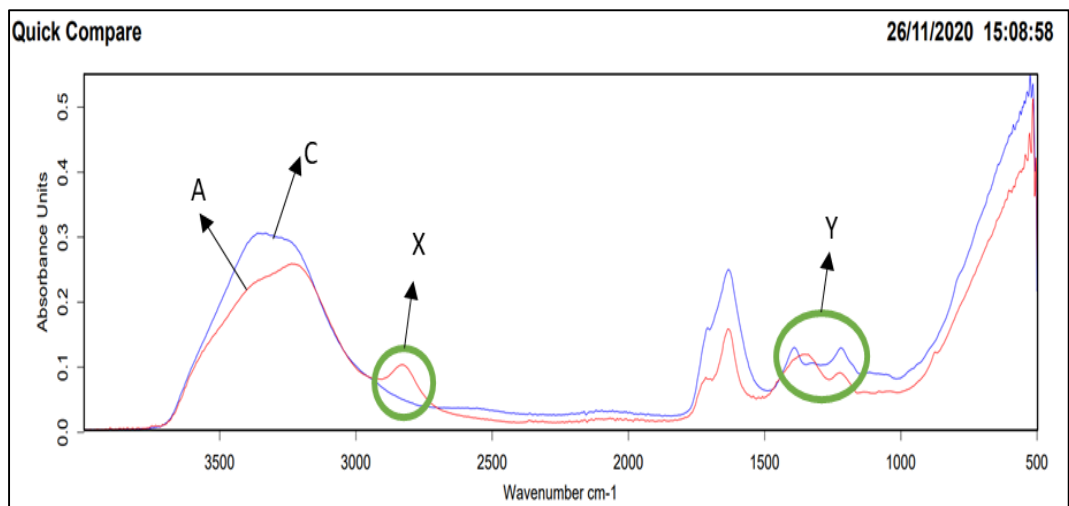
Gugus Fungsi	Panjang Gelombang (cm ⁻¹)	
	<i>Principles of instrumental analysis 6th Ed</i>	Aditif Hasil Sintesis
O-H	2.993,52 – 3.371,57	3.235,80
C-O-C	1.188,15 – 1.288,45	1.223,84
-CH ₂	1.328,75 – 1.435,04	1.353,52
-CH ₃	2.407,16 – 2.962,36	2.829,84
C-O	956,69 – 1.180,44	-
C=C	1.589,34 – 1.651,07	1.634,35
C=O	1.690 - 1.760	1.715,85



Gambar 2.19. Gugus Fungsi Aditif *Organic Scale Removal*



Gambar 2.20. Komparasi Absorbansi Gugus Aditif *Organic Scale Removal* Lemigas (A); Setelah kontak dengan Karbonat-A3 (B)



Gambar 2.21. Komparasi Absorbansi Gugus Aditif *Organic Scale Removal* Lemigas (A); Setelah kontak dengan Silika-07 (C)

Kereaktifan aditif *organic scale removal* terhadap beberapa sampel kerak memberikan respon yang berbeda-beda karena dipengaruhi oleh kandungan mineralogi dalam sampel kerak. Aditif *organic scale removal* ini bersifat selektif terhadap mineral yang diluruhkan, terutama mineral Silika dan Karbonat. Adanya gugus asam karboksilat dalam aditif dapat menjadi senyawa aktif yang berfungsi sebagai agen *cross-linking* untuk berdifusi secara regional pada area karbonat dan silika yang berikatan dengan oksigen.

Terlepasnya O₂ dari matriks silika ataupun karbonat mengakibatkan ikatannya menjadi tidak stabil karena tingginya aktifitas permeasi lipofilik dari gugus poli-ester aditif, sehingga gugus poli-hidroksil dari aditif dapat menjadi penetrasi untuk mempercepat oksidasi dari matriks kerak silika atau karbonat. Hal tersebut menghasilkan reaksi eksotermis dan merusak struktur kerak (terdegradasi).

Poin “Y” pada Gambar 2.20 dan 2.21 menunjukkan peningkatan peak tajam dari sebelumnya, peak tersebut berada pada absorbansi 1.400-800 cm⁻¹, serapan tersebut merupakan indikasi adanya getaran gugus Si-O atau Al-OH dan Mg-OH (Miller, 1960). Hal tersebut juga diperkuat dari peak poin “X” yang menghilang. Peak tersebut berada pada absorbansi 2.829,84 cm⁻¹ yang merupakan gugus metil (-CH₃). Gugus metil mengalami proses metilasi menggantikan gugus -OH pada senyawa poli-hidroksil (Rahmidar, et al., 2018). Kemudian gugus -OH akan mengikat ion bebas Si-O atau Al-OH, sehingga saat pembacaan FT-IR pada sampel aditif yang telah berkontak dengan sampel kerak akan memberikan pembacaan absorbansi untuk gugus Si-O atau Al-OH.

C.2. Pengaruh Variasi Rasio Mol Reaktan terhadap Yield

Proses esterifikasi dilakukan dengan berbagai variasi rasio mol (1:1 – 5), 2% katalis (w/w), pengadukan 100 rpm, waktu sintesis 2 jam dan suhu 111°C. Gambar 2.22 menunjukkan terjadi kenaikan hasil sintesis dari rasio mol 1:2 ke 1:4 (poli-hidroksil : asam oleat). Reaksi esterifikasi tersebut merupakan reaksi bolak-balik yang bersifat *pseudohomogen*, dimana salah satu reaktan dibuat berlebih (reaktan asam oleat), sehingga akan terjadi pergeseran reaksi ke

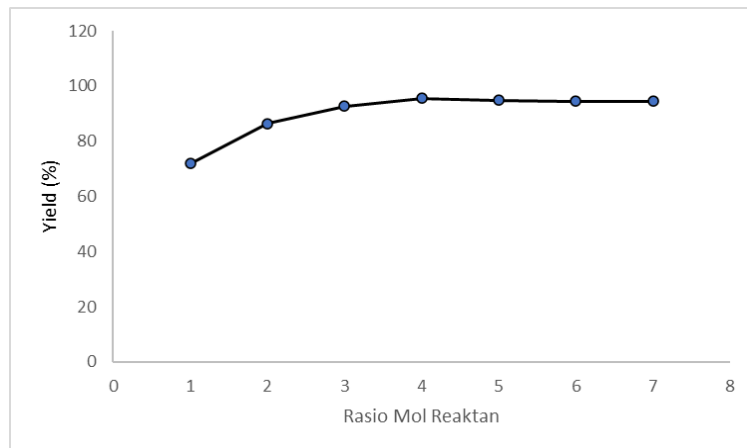
kanan lebih cepat. Oleh karena reaksinya bersifat *reversible*, maka dalam satu titik equilibrium akan mengalami kesetimbangan fasa ($K = k_1/k_2$), hal ini menyebabkan hasil sintesis yang diperoleh cenderung konstan setelah berada pada rasio mol 1:4 (Connors, 1990 dalam Pawignya et al., 2017).

C.3. Pengaruh Variasi Suhu terhadap Yield

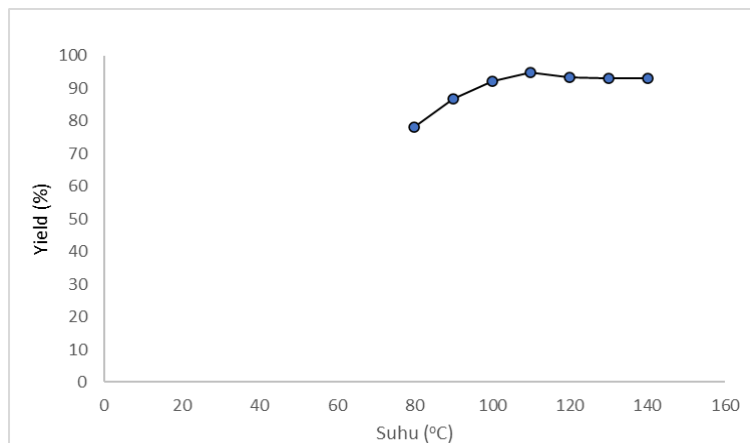
Proses esterifikasi dilakukan pada rasio mol 1:4, 2% katalis (w/w), pengadukan 100 rpm, waktu sintesis selama 2 jam dan variasi terhadap suhu sintesis. Pada Gambar 2.23 menunjukkan kenaikan hasil sintesis mulai dari suhu 80°C hingga 120°C. Hal tersebut disebabkan oleh kecepatan reaksi yang sangat dipengaruhi oleh kenaikan temperatur reaksi, tekanan uap murni komponen (P_o^{sat}), serta titik didih campuran dari komponen yang disintesis (Wang et al., 2018). Namun, setelah suhu melewati 110°C, terjadi penurunan hasil sintesis, karena setelah temperatur di atas 110°C, kondisi operasi berada di atas titik didih campuran dari komponen, dan terjadi karamelisasi terhadap glukosa, sehingga produk sintesis mulai rusak. Untuk proses esterifikasi diperoleh kondisi terbaik rasio mol 1:4, dan suhu 110°C dengan yield 95,49%.

C.4. Pengaruh Variasi Jumlah Katalis p-TSA terhadap Yield

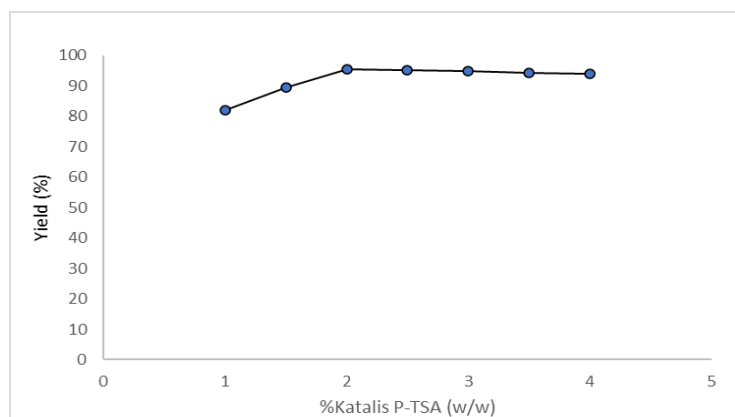
Proses esterifikasi dilakukan pada rasio mol 1:4, variasi jumlah katalis p-TSA, pengadukan 100 rpm, waktu sintesis 2 jam dan suhu 110°C. Gambar 2.24 menunjukkan variasi persen katalis dari 1% hingga 2%, memberikan peningkatan yield. Peningkatan persen katalis dapat menurunkan energi aktivasi pada reaksi esterifikasi, sehingga kecepatan reaksi meningkat beserta hasil sintesis. Saat persen katalis ditingkatkan lebih dari 2%, terjadi penurunan hasil sintesis karena penambahan persen katalis akan menurunkan pH dan menyebabkan reaksinya berada pada kondisi sangat asam. Hal ini ditunjukkan pada 2% katalis, reaktan memiliki pH antara 5 - 6. Sedangkan pada 2,5-3% katalis, reaktan berada pada pH 2 - 4. Penurunan pH ini sangat mempengaruhi reaktan, karena basis dari aditif ini adalah karbohidrat yang jika terkena asam pada temperatur tinggi akan mengalami degradasi hidrokarbon, sehingga produk sintesis akan rusak (Yeramian et al., 1968; Singh et al., 2013).



Gambar 2.22. Hubungan Antara Rasio Mol Reaktan dengan *Yield* Aditif *Organic Scale Removal*



Gambar 2.23. Hubungan Antara Suhu Reaksi dengan *Yield* Aditif *Organic Scale Removal*



Gambar 2.24. Hubungan Antara % Katalis P-TSA dengan *Yield* Aditif *Organic Scale Removal*

C.5. Optimasi Proses Sintesis Aditif *Organic Scale Removal* menggunakan Metodologi Permukaan Respon

Proses optimasi sintesis Aditif *Organic Scale Removal* dengan metode RSM (*Response Surface Method*) dari kondisi operasi terbaik yang diperoleh dari penelitian pendahuluan. *Central Composite Design* (CCD) ini adalah untuk menentukan *surface area* dan membantu mengoptimalkan parameter efektivitas dengan jumlah tes minimum, serta menganalisis interaksi antara parameter proses (Khuri dan Mukhopadhyay, 2010). Parameter proses yang dioptimalkan adalah rasio mol reaktan, %katalis p-TSA dan suhu, sehingga diperoleh kondisi operasi yang optimal untuk menghasilkan Aditif *Organic Scale Removal*. Desain eksperimen yang dilakukan adalah menentukan variabel dalam rentang level rendah (-1), level tengah (0), level atas (+1) serta nilai sumbu aksial yang memiliki dua nilai yaitu $-\alpha$ dan $+\alpha$ (Sembiring, 2007; Bezerra et al., 2008; Adisalamun et al., 2012). Pada penelitian ini, desain *variable*, experimental desain dan hasil optimalisasi variabel proses dapat dilihat pada Tabel 2.9; 2.10; 2.11.

Tabel 2.9. Desain Optimasi Variable dengan Metode RSM

Variabel	Kode Faktor	Level		
		Low	Center	High
		(-1)	0	(+1)
Suhu (°C)	X ₁	90	100	110
Katalis (%)	X ₂	1	2	3
Rasio Mol	X ₃	3	4	5

Tabel 2.10. Design of Experimental dengan Metode RSM

Standard Run	2**(3) central composite, nc=8 ns=6 n0=2 Runs=16 (Spreadsheet6) + 3 center points			
	Suhu (oC)	Katalis (%)	Rasio Mol	Yield (%)
1	100	1	3	68
2	100	1	5	71
3	100	3	3	76
4	100	3	5	84
5	120	1	3	70
6	120	1	5	77
7	120	3	3	78
8	120	3	5	86
9	93	2	4	68
10	127	2	4	74
11	110	0	4	68
12	110	4	4	87
13	110	2	2	85
14	110	2	6	90
15 (C)	110	2	4	96
16 (C)	110	2	4	98
17 (C)	110	2	4	96
18 (C)	110	2	4	95
19 (C)	110	2	4	97

Tabel 2.11. Critical Values of Variabel dengan Metode RSM

Critical values; Variable: Yield (%) (Sintesa Scale Removal.sta) Solution: maximum Predicted value at solution: 98.03736			
Factor	Observed Minimum	Critical Values	Observed Maximum
Suhu (oC)	93.18207	110.8806	126.8179
Katalis (%)	0.31821	2.3868	3.6818
Rasio Mol	2.31821	4.4157	5.6818

Berdasarkan hasil optimasi dari nilai variabel tersebut, diperoleh kondisi optimum pada rasio mol 1:4,4157, 2,3868% katalis, dan suhu operasi 110,8806°C. *Yield* aditif hasil sintesis yang diperoleh pada kondisi variable optimum di atas adalah 93,77%, dengan kemurnian 98,49%. Dari hasil ANOVA diperoleh nilai $R^2 = 0,98783$.

Tabel 2.12. Konstanta Multiple Kuadratik dari Regresi Koefisien RSM

Effect Estimates; Var.:Yield (%); R-sqr=.98783; Adj:.97566 (Sintesa Scale Removal.sta) 3 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=2.909934 DV: Yield (%)								
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.
Mean/Interc.	96.4519	0.761984	126.5800	0.000000	94.7282	98.1757	96.45194	0.761984
(1)Suhu (oC)(L)	3.2351	0.923201	3.5042	0.006679	1.1467	5.3235	1.61756	0.461600
Suhu (oC)(Q)	-18.5324	0.923426	-20.0691	0.000000	-20.6213	-16.4434	-9.26618	0.461713
(2)Katalis (%) (L)	10.2445	0.923201	11.0968	0.000001	8.1561	12.3330	5.12227	0.461600
Katalis (%) (Q)	-13.9362	0.923426	-15.0918	0.000000	-16.0251	-11.8472	-6.96808	0.461713
(3)Rasio Mol(L)	5.0391	0.923201	5.4583	0.000401	2.9507	7.1275	2.51954	0.461600
Rasio Mol(Q)	-6.8651	0.923426	-7.4344	0.000040	-8.9540	-4.7762	-3.43255	0.461713
1L by 2L	-1.0000	1.206220	-0.8290	0.428523	-3.7287	1.7287	-0.50000	0.603110
1L by 3L	1.0000	1.206220	0.8290	0.428523	-1.7287	3.7287	0.50000	0.603110
2L by 3L	1.5000	1.206220	1.2436	0.245080	-1.2287	4.2287	0.75000	0.603110

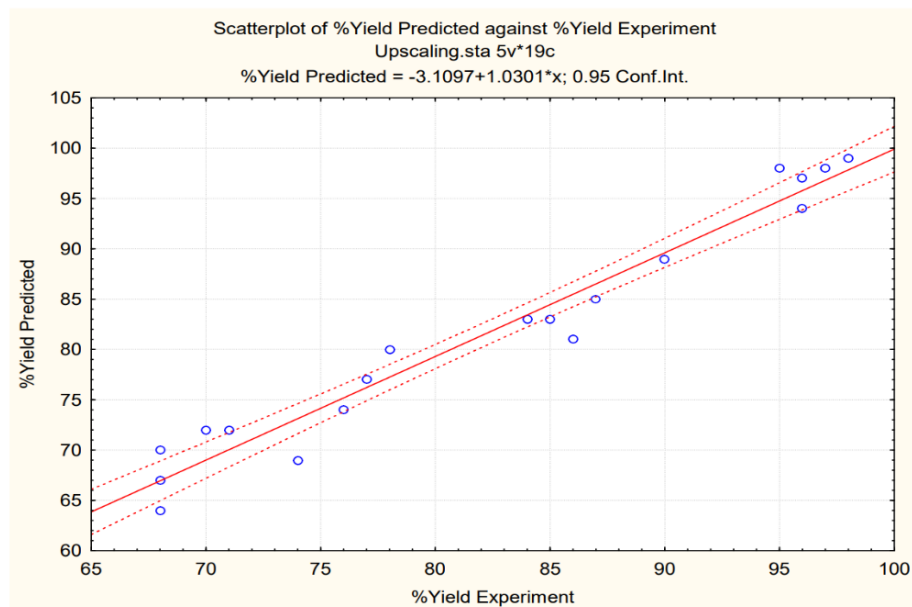
Berdasarkan Tabel 2.11, diperoleh hasil koefisien dari regresi multiple kuadratik untuk variabel respon yang telah ditentukan dalam persamaan 2.5 pada Bab 2.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_2 X_3 + \beta_7 X_3 X_4 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_1 X_4 + \beta_{10} X_1^2 + \beta_{11} X_2^2 + \beta_{12} X_3^2 + \beta_{13} X_4^2 + \dots \quad (II.5)$$

Sehingga Y merupakan variabel respon yang dihitung dengan koefisien β_0 - β_{13} yang diperoleh dari Tabel 2.11.

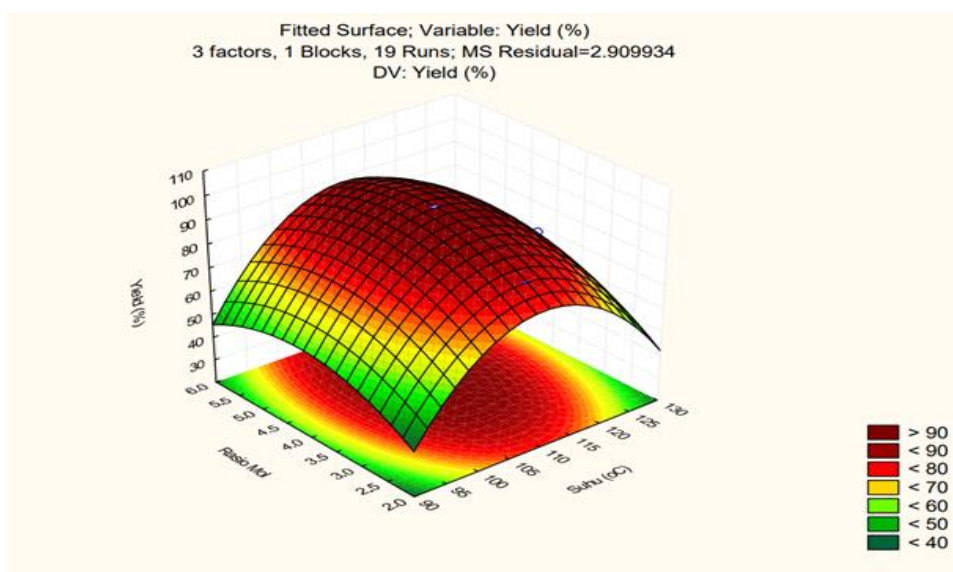
$$Y = 96,45194 + 1,61756(X_1) - 9,26618(X_2) + 5,12227(X_3) - 6,96808(X_1 X_2) + 2,51954(X_2 X_3) - 3,43255(X_1 X_3) - 0,50000(X_1^2) + 0,50000(X_2^2) + 0,75000(X_3^2) \dots \quad (II.16)$$

Persamaan (II.16) tersebut merupakan respon (*yield*) berbanding faktor variabel X_1 ; X_2 ; X_3 (Suhu, %Katalis, Rasio Mol). Persamaan (II.16) dapat dijadikan dasar untuk desain proses mini *up-scaling*.

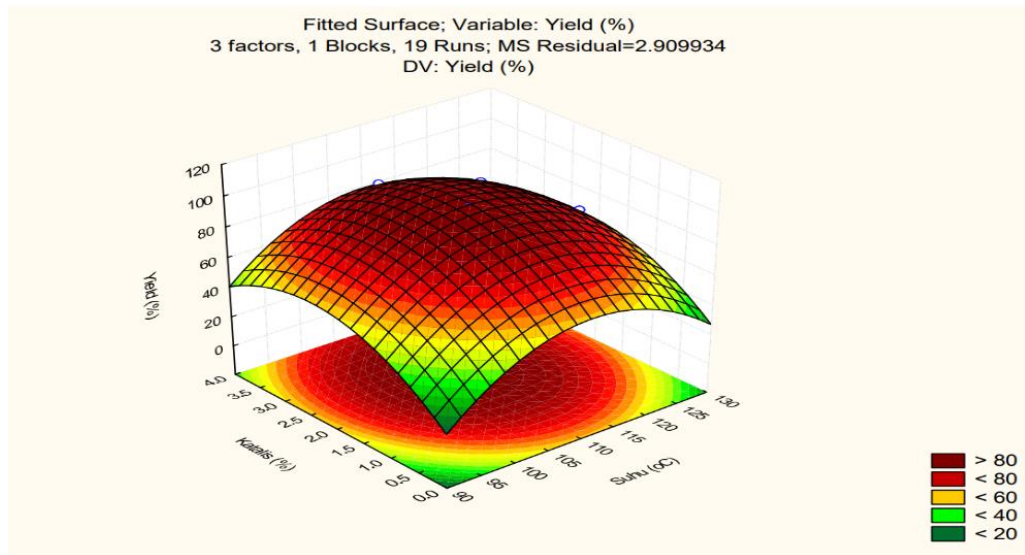


Gambar 2.25. Hubungan % *Yield* dari Model Perhitungan (prediksi) dengan Model Eksperimen pada Tahap Mini Up-Scaling 20 liter :
(-) % *Yield* Perhitungan berbanding % *Yield* Eksperimen;
(---) batas error

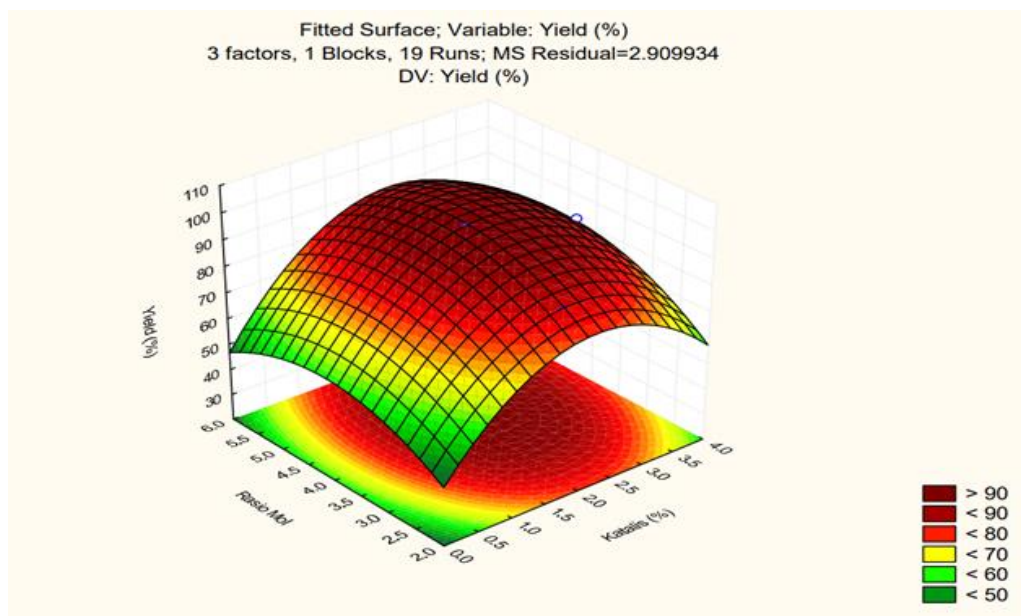
Dalam Gambar 2.25 menunjukkan nilai *Lack of Fit* hubungan %Yield dari model perhitungan (prediksi) dengan model eksperimen pada percobaan mini *up-scaling* 20 liter berdasarkan persamaan (II.16). Data diperoleh dari %Yield berdasarkan persamaan (II.16) serta data %yield yang diperoleh langsung dari hasil analisa GC-MS (hasil eksperimen). Data tersebut kemudian diolah menggunakan *software Statistica 8.0* untuk mencari korelasi terbaik antara model prediksi (perhitungan) dengan model eksperimen melalui *Residual Regression Design*. Hasil menunjukkan bahwa masih terdapat penyimpangan data yang berada di luar garis error (---), sehingga dalam proses mini *up-scaling* harus dipersempit lagi persebaran data variabel proses dengan metode *Central Composite Design* (CCD). Dari grafik tersebut diperoleh nilai $R^2 = 0,98783$ dengan $\text{Adjusted } R^2 = 0,97566$ (mendekati 1), sehingga model pada Persamaan (II.16) relevan dengan hasil eksperimen. Nilai korelasi tersebut menunjukkan kesesuaian hasil dari model yang diprediksi dengan hasil percobaan di laboratorium (de Jong et al., 2009). Garis putus-putus merupakan batas error yang diperoleh dari dua kali standar deviasi. Secara statistik dalam distribusi normal, sekitar 95% dari nilai akan berada di area ini. Dapat dilihat pada Gambar 2.25, hampir semua nilai berada dalam batas - batas ini.



Gambar 2.26. Surface Respons %Yield Terhadap Pengaruh Rasio vs Suhu



Gambar 2.27. Surface Respons %Yield Terhadap Pengaruh % Latalis vs Suhu



Gambar 2.28. Surface Respons %Yield Terhadap Pengaruh Rasio vs % Katalis

Gambar 2.26; 2.27; dan 2.28 merupakan respon permukaan % Yield sebagai fungsi dari persebaran data variable proses yakni suhu, %katalis, serta rasio mol reaktan. Dengan metode *surface respons* tersebut dapat diketahui penyimpangan data antara perlakuan sampel terhadap respons

yang diinginkan. % *Yield* tertinggi berada pada wilayah yang semakin gelap dan puncak tertinggi dari kontur tersebut. Dari grafik tersebut diperoleh respons % *Yield* tertinggi : 94,77% pada *upscaling* 20 liter aditif *organic scale removal*.

C.6. Uji Kereaktifan Aditif *Organic Scale Removal* pada Sampel Kerak Silika dan Karbonat (Variasi Konsentrasi dan Jenis Katalis Asam)

Dalam penelitian ini dilakukan berbagai macam percobaan untuk membuktikan kereaktifan aditif *organic scale removal* ini mampu mendelusi kerak padat secara efektif tanpa merusak peralatan.

Dalam proses sintesis aditif, telah dilakukan variasi konsentrasi dan jenis katalis asam yang digunakan, yaitu H₂SO₄, HCl, dan p-TSA dengan variasi konsentrasi (1,2, dan 3% (w/wt)). Jenis katalis asam tersebut digunakan karena katalis tersebut merupakan katalis homogen, mudah didapat, dan biasa digunakan sebagai *inhibit agent* untuk menghambat kerak di lapangan migas dan panas bumi, serta katalis tersebut sering digunakan dalam proses esterifikasi karena aktivitas dan selektivitasnya tinggi. Hasil sintesis dari ketiga jenis dan konsentrasi katalis asam tersebut memberikan respon yang berbeda terhadap sampel kerak silika maupun karbonat.

Proses sintesis dijalankan pada suhu 110°C dengan rasio mol 1:4, dan konsentrasi masing – masing katalis divariasi (1, 2, 3%). Selanjutnya produk dimurnikan dan dihitung %*yield*. Katalis H₂SO₄ memberikan hasil %*yield* yang paling rendah dari 2 katalis lainnya. H₂SO₄ merupakan salah satu katalis homogen yang paling banyak digunakan pada proses esterifikasi, namun katalis ini bersifat sangat polar pada salah satu reaktan, yaitu reaktan gula alkohol (poli-hidroksil). Katalis ini cenderung membentuk *lock and key* pada permukaan gula alkohol, sehingga terjadi reaksi sebagian. H₂SO₄ tidak stabil pada suhu tinggi, dan cenderung menghasilkan banyak air, sehingga dalam reaksinya, katalis ini lebih cenderung mempercepat reaksi hidrolisis gula alkohol dengan air sebagai produk sampingnya. Semakin banyaknya air yang terproduksi, maka akan meningkatkan polaritas larutan, sehingga tidak ada proses transfer massa dari gula alkohol menuju lapisan asam oleat.

Dengan demikian, %*yield* produk menjadi kecil. Selain itu, temperatur reaksi yang tinggi menyebabkan terjadinya denaturasi glukosa, sehingga terdapat endapan glukosa (Sartika et al., 2015).

Berbeda dengan katalis HCl dan p-TSA, kedua katalis ini memiliki sifat yang berbeda. HCl walaupun merupakan asam halida seperti H₂SO₄, namun katalis HCl bisa lebih stabil pada suhu tinggi dan mencegah reaksi hidrolisis lanjutan karena membentuk asam formiat (Muin et al., 2014). Namun, HCl yang berlebih justru dapat bersifat racun pada reaktan dan juga sangat korosif. HCl tidak larut dalam pelarut organik, sehingga dibutuhkan penyangga agar HCl dapat bekerja dengan baik sebagai katalis, namun hal tersebut akan menambah beban biaya produksi. Sementara katalis p-TSA memiliki keunggulan larut dalam air, alkohol, pelarut organik. Katalis p-TSA tidak menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis pada saat sintesis menggunakan glukosa cair karena termasuk dalam golongan asam lemah, selain itu katalis p-TSA tidak bersifat korosif dan sangat mudah dipisahkan dari produk melalui proses penetralan dan pemurnian produk (Hill, 2000).

Tabel 2.13. % *Yield* Aditif Hasil Sintesis pada Variasi Jenis dan Konsentrasi Katalis

Jenis Katalis	Konsentrasi (%)	Yield (%)
H₂SO₄	1	70,52
	2	73,44
	3	72,89
HCl	1	81,71
	2	82,46
	3	80,32
p-TSA	1	91,74
	2	95,49
	3	90,87

Tabel 2.14. Pengurangan Berat Sampel Kerak Silika pada Variasi Jenis dan Konsentrasi Katalis

Jenis Katalis	Konsentrasi (%)	Pengurangan berat kerak (%)
H ₂ SO ₄	1	0,38
	2	0,42
	3	0,29
HCl	1	0,99
	2	1,08
	3	1,01
p-TSA	1	1,37
	2	3,24
	3	2,08

Tabel 2.15. Pengurangan Berat Sampel Kerak Karbonat pada Variasi Jenis dan Konsentrasi Katalis

Jenis Katalis	Konsentrasi (%)	Pengurangan berat kerak (%)
H ₂ SO ₄	1	1,03
	2	2,05
	3	1,19
HCl	1	1,09
	2	1,16
	3	1,21
p-TSA	1	3,14
	2	3,34
	3	3,27

Pengujian kereaktifan aditif terhadap sampel kerak silika dan karbonat pada tahap awal dilakukan dengan menimbang berat kering mula – mula sampel kerak lalu dilakukan *soaking* sampel kerak ke dalam 60 ml aditif pada kondisi terbuka dan temperatur ruang. Proses *soaking* dilakukan selama 4 jam. Setelah 4 jam, sampel kerak dibersihkan lalu dikeringkan, kemudian ditimbang berat akhir sampel. Dari Tabel 2.13 dan 2.14 diperoleh hasil bahwa dari masing – masing katalis, konsentrasi terbaik untuk mendegradasi sampel kerak adalah 2%. Hal ini tentu saja berhubungan dengan %*yield* aditif yang dihasilkan. Banyaknya ion H⁺ yang terkandung dalam aditif akan menimbulkan endapan baru karena ion H⁺ bertindak sebagai radikal bebas yang mencari pasangan ion lain agar dapat stabil (Chew, 2009).

Tabel 2.16. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak terhadap Aditif *Organic Scale Removal* pada Variasi Suhu dan Konsentrasi Katalis P-TSA

Sampel Kerak	Suhu 50°C			Suhu 100°C		
	1% Katalis	2% Katalis	3% Katalis	1% Katalis	2% Katalis	3% Katalis
	%Pengurangan Berat					
Silikat - 07	5,086	7,825	10,023	5,951	12,884	4,520
Silikat - 29	0,324	3,823	0,191	0,431	0,631	0,225
Silikat - L 1	4,824	6,177	3,648	6,151	15,047	3,208
Silikat - KB 1	0,207	2,014	0,125	0,101	0,103	0,025
Karbonat - A3	4,827	8,211	3,216	10,097	32,909	8,673

Tabel 2.17. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak pada Variasi Suhu dan Jenis *Acid*

Sampel Kerak	Suhu 50°C			Suhu 100°C		
	2% H ₂ SO ₄	2% HCl	2% Aditif	2% H ₂ SO ₄	2% HCl	2% Aditif
	%Pengurangan Berat					
Silikat - 07	0,248	0,688	7,034	0,537	0,262	12,884
Silikat - 29	0,127	0,213	3,089	0,496	0,579	0,631
Silikat - L 1	0,175	0,568	4,927	0,064	0,349	15,047
Silikat - KB 1	0,060	0,234	0,042	0,213	0,338	0,103

Tabel 2.18. Laju Pengurangan Berat Sampel Kerak pada Variasi Suhu, pH, dan Konsentrasi Aditif *Organic Scale Removal*

Konsentrasi (%)	Suhu 50°C			Suhu 100°C		
	pH 5	pH 6	pH 7	pH 5	pH 6	pH 7
	%Pengurangan Berat					
20	4,210	2,150	2,120	17,410	14,280	9,410
40	4,770	2,730	2,190	18,220	14,320	9,830
80	5,290	2,890	2,280	18,860	14,340	9,880

Tabel 2.19. Pengaruh Penambahan Aditif *Organic Scale Removal* dalam Sampel *Brine* Terhadap % Residu Pengendapan Kerak

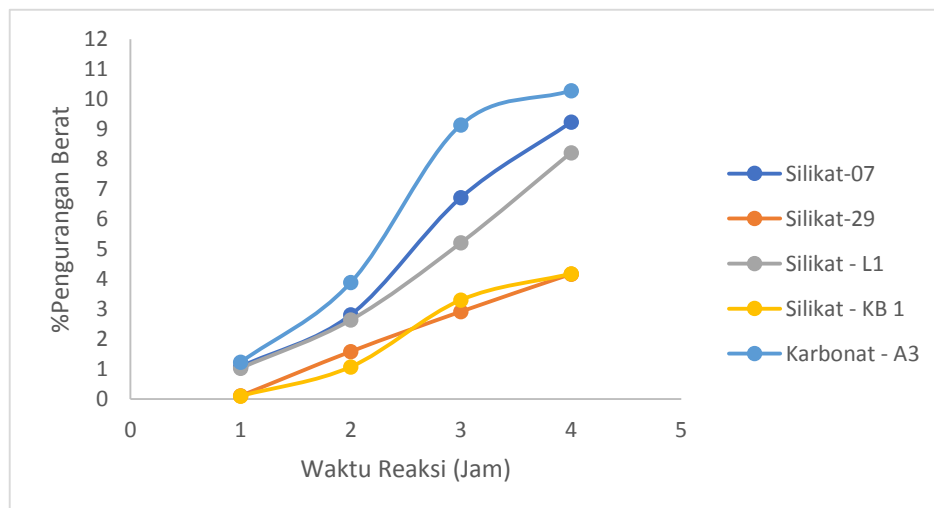
Campuran	Suhu Ruang			Suhu 100°C		
	3 Hari	7 Hari	14 Hari	3 Hari	7 Hari	14 Hari
	Residu Kerak (mg)					
15% + <i>Brine</i>	2,180	1,660	1,540	0,580	0,510	0,410
45% + <i>Brine</i>	1,440	1,230	1,170	0,320	0,300	0,292
85% + <i>Brine</i>	1,060	1,020	1,020	0,117	0,109	0,102

Tabel 2.20. Pengaruh Penambahan Aditif *Organic Scale Removal* dalam Sampel *Brine* terhadap Laju Pengurangan Sampel Kerak pada suhu ruang

Campuran	Suhu Ruang		
	10 menit	25 menit	45 menit
	%Pengurangan Berat		
25% + <i>Brine</i>	0,880	1,050	1,160
50% + <i>Brine</i>	1,140	1,190	2,110
75% + <i>Brine</i>	1,170	2,080	2,180

Tabel 2.21. Pengaruh Penambahan Aditif *Organic Scale Removal* dalam Sampel *Brine* terhadap Laju Pengurangan Sampel Kerak pada suhu 100°C

Campuran	Suhu 100°C		
	2 Jam	4 Jam	6 Jam
	%Pengurangan Berat		
25% + <i>Brine</i>	2,108	3,934	5,160
50% + <i>Brine</i>	3,110	6,721	8,943
75% + <i>Brine</i>	4,130	7,658	10,420



Gambar 2.29. Laju Pengurangan berat kerak yang bereaksi terhadap Aditif *Organic Scale Removal upscaling* 20 liter (suhu 50°C)

Konsentrasi katalis P-TSA yang digunakan dalam proses sintesis aditif *organic scale removal* berpengaruh terhadap laju kereaktifan aditif dalam meluruhkan sampel kerak silika maupun karbonat. Konsentrasi katalis berhubungan dengan seberapa besar *%yield* produk aditif yang bisa dihasilkan, dan hal tersebut juga berhubungan dengan kemurnian produk itu sendiri. Berdasarkan percobaan di Laboratorium, kemurnian produk hasil sintesis sangat mempengaruhi laju peluruhan scale silika dan karbonat, semakin sedikit produk samping yang dihasilkan (dalam hal ini air dan sisa reaktan), afinitas aditif dalam berkontak dengan sampel kerak menjadi tinggi karena proses reduksi (pengikatan elektron) tidak dihalangi oleh senyawa H₂O atau pelarut alifatik yang tidak bermuatan. Hasil sintesis aditif *organic scale removal* dengan 2% katalis P-TSA mampu berikan *%yield* dan *%pengurangan* berat sampel *scale* terbaik, hal itu juga bekerja untuk temperatur 50°C dan 100°C. Katalis P-TSA merupakan jenis katalis asam yang stabil pada temperature tinggi, sehingga memberikan hasil terbaik dari beberapa jenis katalis asam lainnya. Hasil pengujian tersebut ditampilkan pada Tabel 2.15.

Sementara, pengujian kereaktifan dengan variasi jenis aditif *scale removal* yang digunakan memberikan hasil terbaik pada aditif *organic scale removal* yang sedang dikembangkan LEMIGAS. H₂SO₄ dan HCl merupakan asam halida yang paling sering digunakan untuk *treatment* peluruhan kerak. Kedua asam tersebut sangat korosif dan berbahaya jika tercemar ke lingkungan. Telah dilakukan uji banding antara ketiga jenis aditif *scale removal* tersebut untuk meluruhkan kerak pada suhu 50 dan 100°C selama 24 jam dalam *aging cell* tertutup dengan konsentrasi masing-masing aditif 2% (4 ml aditif dalam 196 ml pelarut).

Dari hasil pengujian tersebut, diperoleh hasil bahwa 2% aditif HCl dan H₂SO₄ hanya kompatibel terhadap sampel Silikat – KB 1, sementara 2% aditif *organic scale removal* LEMIGAS kompatibel terhadap sampel Silikat – 07; 29; dan L 1. Setelah dilakukan uji XRD, dalam sampel Silikat – KB 1 terdapat mineral yang tidak terkandung dalam sampel *scale* lainnya, seperti Galena, Halite, dan Sylvine. Seperti yang diketahui bahwa HCl dan H₂SO₄ merupakan asam yang sering digunakan dalam proses pelindian unsur Pb atau sulfur Pb, sehingga HCl

dan H₂SO₄ kompatibel dengan sampel Silikat – KB 1. Hasil pengujian tersebut ditampilkan pada Tabel 2.16.

Kemudian dilakukan pengujian reaktifitas aditif *organic scale removal* dengan variasi pH 5; 6; dan 7 pada suhu 50 dan 100°C. Berdasarkan hasil pengujian, pH 5 aditif *organic scale removal* pada suhu 50 dan 100°C memberikan %pengurangan berat sampel yang terbesar. Namun untuk variasi konsentrasi tidak begitu signifikan pengaruhnya, hal ini dikarenakan aditif *organic scale removal* merupakan gugus poli-ester yang memiliki berat molekul besar, sehingga konsentrasi terbaik berada pada 40%. Sementara untuk pengaruh pH, aditif *organic scale removal* bekerja sangat reaktif pada range pH 3 sampai pH 5 karena jenis aditif inhibitor berbasis karboksilat bereaksi pada pH 5 dan suhu 80 hingga 110°C (He et al., 1994 dalam Zhang et al., 2017). Hasil pengujian dapat dilihat pada Tabel 2.17.

Telah dilakukan pengujian pengaruh penambahan aditif *organic scale removal* ke dalam 500 ml sampel *brine* (air terproduksi) yang diperoleh dari lapangan panas bumi. Pengamatan pembentukan endapan (TSS) dilakukan dengan filtrasi sampel *brine* menggunakan metode RPI untuk waktu 3 hari, 7 hari, dan 14 hari, kemudian berat kering residu kerak ditimbang. Semakin lama berat residu kerak semakin berkurang, berlaku untuk semua sampel yang ditambahkan variasi konsentrasi aditif *organic scale removal*, pada suhu 100°C pembentukan kerak cenderung kecil dan residu kerak berbentuk *briggling* lunak, tidak seperti pada temperatur ruang. Pada larutan blanko (sampel *brine* tanpa perlakuan) mulai terdapat endapan kerak dihari pertama percobaan.

Kombinasi *brine* dan aditif *organic scale removal* umum diformulasikan dan diuji kinerjanya dengan metode RPI. Hasil pengujian selama 3 hari, 7 hari, dan 14 hari menunjukkan bahwa aditif kompatibel terhadap sampel *brine*, selain itu campuran *brine* dan aditif memiliki turbiditas yang baik. Namun pada pengujian di suhu 100°C sulit dilakukan pengamatan fisik karena sampel berada dalam *aging cell* tertutup. Hasil pengujian juga menunjukkan bahwa meskipun variasi konsentrasi aditif *organic scale removal* yang ditambahkan ke dalam *brine* belum sesuai komposisinya, aditif *organic scale removal* dapat bekerja sebagai

dispersan dan masih dapat menjaga laju potensial pengendapan kerak dalam sistem (Soonne et al., 2012; Sazali et al., 2015).

Perlu dilakukan pengujian lebih lanjut untuk menentukan kombinasi yang tepat untuk memastikan bahwa aditif yang diinjeksikan tetap stabil selama proses. Konsentrasi silika dalam fasa air menunjukkan transpor silika stabil, dan silika tetap terlarut dalam air dan tidak mengendap sebagai kerak padat (Gallup & Hinrichsen 2008). Hasil pengujian dapat dilihat pada Tabel 2.18.

Sampel *brine* yang dicampur dengan variasi konsentrasi aditif *organic scale removal* diuji kereaktifannya terhadap sampel kerak padat pada suhu ruang dan 100°C. Sampel kerak padat dimaserasi dalam 60 ml larutan *brine* yang telah dicampur aditif *organic scale removal* (25%; 50%; dan 75%). Pada pengujian di suhu 100°C aditif sangat reaktif meluruhkan sampel kerak. Hasil pengujian dapat dilihat pada Tabel 2.19 dan 2.20. Hasil tersebut menunjukkan bahwa aditif *organic scale removal* kompatibel terhadap *brine* dari lapangan panas bumi dan masih efektif bekerja setelah di-*mixing* dengan *brine*. Sebelum di-*mixing* dengan aditif *organic scale removal*, warna sampel *brine* keruh dan terdapat padatan halus yang melayang. Namun setelah proses *mixing*, warna *brine* menjadi jernih dan partikel melayang mulai menghilang. Hal tersebut menunjukkan terdapat reaksi dengan aditif *organic scale removal* seiring lama waktu reaksi. Saat terjadi reaksi dengan unsur silika maupun karbonat, larutan akan menghasilkan panas, seperti larutan mendidih. Reaksi panas spontan yang dihasilkan merupakan reaksi penetralan *ion exchange* terhadap gugus -OH (Wang et al., 2016).

Telah dilakukan uji kereaktifan aditif *organic scale removal* hasil proses *upscaling* 20 liter terhadap beberapa sampel kerak silika dan karbonat. Aditif *organic scale removal* hasil *upscaling* juga memiliki kemampuan meluruhkan kerak cukup baik. Namun kendala yang dihadapkan saat desain proses *upscaling* adalah proses pemurnian produk hasil sintesis. Aditif hasil sintesis *upscaling* bereaksi setelah 40 menit pertama, berbeda dengan hasil sintesis sekala Laboratorium yang mampu bereaksi secara reaktif pada awal sampel kerak berkontak dengan aditif hingga 25 menit pertama. Kemudian dilakukan perbaikan dalam mekanisme pemurnian hasil sintesis dari *upscaling* 20 liter, dan

diperoleh waktu reaksi yang lebih singkat, yaitu 15 menit pertama untuk sampel kerak silika, lalu 5 menit pertama untuk sampel kerak karbonat. Laju kereaktifan untuk aditif *organic scale removal* hasil upscaling 20 liter dapat dilihat pada Gambar 2.29.

C.7. Uji Laju Korosi aditif *organic scale removal* pada Sampel Coupon AISI CS-1019

Mild Carbon Steel telah banyak digunakan secara luas di dalam industri, khususnya di industri perminyakan, baik digunakan sebagai tangki penyimpanan maupun sebagai pipa. *Mild Carbon Steel* memiliki sifat mekaniknya yang sangat baik, ketersediannya yang cukup tinggi, dan harganya murah (Al-Turkustani, 2013). *Mild Carbon Steel* memiliki kekuatan dan kekerasan yang dipengaruhi oleh pada mild steel 0,08% - 0,30% komposisi karbon dalam matriksnya (Sack & Olson, 1995). Namun *Coupon Mild Carbon Steel* sangat mudah teroksidasi terutama jika berkontak dengan gas CO₂ sehingga menyebabkan korosi (Olivo et al., 2019). Tiap tahunnya, masalah korosi ini telah mewakili sebagian besar dari total biaya untuk perusahaan penghasil minyak maupun panas bumi di seluruh dunia (Finsgar & Jackson, 2014). Korosi pada permukaan bagian dalam pipa juga menjadi masalah besar yang harus diperhatikan karena dapat menjadi masalah dalam proses produksi, maka dari itu dalam penelitian ini juga dilakukan pengujian laju korosi terhadap pengaruh penambahan aditif *organic scale removal* (Olivo et al., 2019).

Pada penelitian ini dilakukan uji korosi dengan menggunakan sampel Coupon AISI CS-1019 melalui Metode Perhitungan API 13-B1 dimana sampel Coupon AISI CS-1019 diukur dimensi dan berat awal terlebih dahulu, kemudian dimaserasi dalam 200 ml aditif *organic scale removal* 100% selama 7 hari di *aging cell* dengan suhu uji 100°C. Setelah 7 hari, AISI CS-1018 dibersihkan, kemudian dikeringkan. Lalu ditimbang berat serta dimensi akhir Coupon AISI CS-1019. Pengujian juga dilakukan dengan menggunakan aditif *scale removal* berbasis asam halida komersial sebagai pembanding.

Tabel 2.22. Hasil Pengujian Laju Korosi Aditif terhadap Sampel Coupon AISI CS-1018

pH	Aditif LEMIGAS		Aditif Acid X	
	Suhu 100°C	Suhu Ruang	Suhu 100°C	Suhu Ruang
	Korosi (mpy)	Korosi (mpy)	Korosi (mpy)	Korosi (mpy)
7	5,109	3,482	-	-
6	42,109	14,812	-	-
5	54,117	23,220	-	-
3	77,340	33,144	2.525,120	38,790

Aditif *organic scale removal* yang dikembangkan LEMIGAS memberikan hasil laju korosi sebesar 77,340 mpy (*mils per year*), sedangkan aditif komersial sebesar 2.525,120 mpy, kedua aditif tersebut berada pada pH 3.

C.8. Uji Coba Injeksi Aditif *Organic Scale Removal* Sekala *Mini Plant*

Pada percobaan ini dilakukan injeksi aditif *organic scale removal* dalam sampel potongan pipa yang telah mengalami *scaling* dari lapangan migas dan panas bumi. Potongan pipa tersebut mengalami pengecilan diameter, kemudian pada potongan pipa tersebut dipasang pompa, jalur injeksi dan sirkulasi. Selanjutnya dilakukan proses injeksi dan dilakukan pengamatan secara bertahap (1 jam; 2 jam; dan 3 jam) untuk mengamati pengaruh injeksi aditif *organic scale removal* terhadap kerak yang menyumbat pipa.

Berdasarkan hasil pengujian diperoleh data kelarutan silika sebesar 451,774 mg/l pada suhu 50°C, dan 451,804 mg/l pada suhu 100°C. Laju kelarutan kerak dalam aditif *organic scale removal* adalah 1,084 mg/menit untuk suhu 50°C dan 1,086 mg/menit untuk suhu 100°C. Sementara waktu luruh yang dibutuhkan untuk mendelusi 1.563,84 mg kerak dalam pipa hingga 25% pelebaran diameter pipa adalah 1 hari pada suhu 50°C. Untuk perhitungan setiap pengujian dapat dilihat dalam Lampiran.

D. Capaian Keluaran

D.1. Capaian

D.1.1. Tujuan yang tertulis di proposal

- Sintesis Aditif *Scale Removal* berbasis asam organik dan karbohidrat untuk mengatasi *scale silica* dan *carbonate* pada lapangan Migas dan Panas Bumi.
- Optimalisasi variabel proses sintesis aditif *organic scale removal* untuk menghasilkan aditif yang efektif dan reaktif terhadap *scale silica* maupun *carbonate* serta sebagai data dasar untuk desain proses *upscaling*.
- Melakukan pengujian kereaktifan dan waktu peluruhan dari aditif hasil sintesis (variasi konsentrasi dan jenis katalis) terhadap jenis endapan *scale* dari lapangan Migas maupun panas bumi.
- Melakukan pengujian laju korosi aditif hasil sintesis terhadap sampel Coupon AISI CS-1019 pada kondisi temperatur ruang dan reservoir.
- Melakukan uji coba tahap *mini plant* secara sirkulasi dalam potongan pipa yang diperoleh dari lapangan Migas dan Panas Bumi, kemudian menyusun model matematis laju pengurangan sampel kerak dalam pipa.

D.1.2. Tujuan yang telah dicapai

- Sintesis Aditif *Organic Scale Removal*.
- Optimalisasi variabel proses sintesis Aditif *Organic Scale Removal*.
- Pengujian Kereaktifan Aditif *Organic Scale Removal* dibandingkan dengan aditif *scale removal* komersial terhadap sampel kerak silika dan karbonat yang diperoleh dari beberapa lapangan migas dan panas bumi.
- Pengujian laju korosif Aditif *Organic Scale Removal*.
- Proses *upscaling* Aditif *Organic Scale Removal* kapasitas 20 liter.
- Uji coba kereaktifan Aditif *Organic Scale Removal* tahap *mini plant* tersirkulasi dalam potongan pipa yang terdapat kerak padat.

D.1.3. Tujuan yang belum dicapai

Karena keterbatasan waktu sintesis, dan pemurnian aditif yang belum bisa sampai tahap produksi besar, maka belum dilakukan *field trial* di lapangan migas dan panas bumi. Serta belum dapat dikaji secara rinci laju pengurangan kerak dalam pipa produksi di lapangan serta kebutuhan actual untuk *field trial*.

D.2. Produk Riset

Produk penelitian ini berupa Aditif *Organic Scale Removal* hasil sintesis berbasis asam oleat dan glukosa, yang telah diuji secara Laboratorium untuk kereaktifan terhadap sampel kerak padat dari lapangan migas dan panas bumi, serta uji laju korosif terhadap logam.

Yang dimuat dalam Proposal		Yang dihasilkan pada Penelitian	
Produk Aditif <i>Organic Scale Removal</i> Non-Korosif		Produk Aditif <i>Organic Scale Removal</i> Non-Korosif	
Publikasi	<ul style="list-style-type: none">• Laporan• Karya Tulis Ilmiah	Publikasi	<ul style="list-style-type: none">• Laporan Kegiatan Penelitian• Karya Tulis Ilmiah : Nasional & Internasional Terakreditasi
Usulan Patent	Patent Sederhana	Usulan Patent	Patent Sederhana

BAB III

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

1. Hasil analisa FTIR, menunjukkan bahwa proses esterifikasi antara gula alkohol dan asam oleat berhasil dilakukan yang ditandai dengan munculnya gugus O–H, gugus C–O–C, gugus -CH₂, gugus -CH₃, gugus C–O, dan gugus C=C. Gugus tersebut mewakili rumus empiris aditif *organic scale removal* yang dikembangkan LEMIGAS.
2. Aditif *organic scale removal* dihasilkan memiliki warna berkualitas baik yakni kuning cerah, kondisi terbaik yang dicapai adalah pada rasio mol 1:4, 2% katalis p-TSA, dan suhu 100°C, yield yang diperoleh sebesar 93,77%.
3. Hasil optimasi dengan metode RSM (*Respon Surface Method*) menunjukkan kondisi optimal proses esterifikasi gula alkohol dan asam oleat adalah pada rasio mol 1:4,4157, 2,3868% katalis, dan suhu operasi 110,8806°C. *Yield* aditif hasil sintesis yang diperoleh pada kondisi variable optimum di atas adalah 94,81%, dengan kemurnian 98,49%. Dari hasil ANOVA diperoleh nilai $R^2 = 0,98783$.
4. Aditif *organic scale removal* sangat reaktif terhadap sampel Silikat 07; Silikat – L1; dan Karbonat – A3 dengan %pengurangan berat masing-masing adalah 12,884%; 15,047%; dan 31,909% pada suhu pengujian 100°C. Dimana aditif *organic scale removal* hasil sintesis dengan katalis p-TSA 2% memberikan laju pengurangan terbaik baik pada suhu pengujian 50 dan 100°C.
5. Laju korosif aditif *organic scale removal* terhadap sampel Coupon AISI CS-1019 yang diuji pada suhu 100oC pada aging cell static selama 7 hari memberikan hasil sebesar 77,34 mpy. Hasil ini jauh lebih rendah dibanding laju korosif aditif komersial, yakni sebesar 2.525, 120 mpy.

6. Reaksi esterifikasi antara gula alkohol dengan asam oleat tahap desain *upscaling* 20 liter diperoleh respons % *Yield* tertinggi sebesar 94,77% aditif *organic scale removal*. Dengan %pengurangan berat untuk sampel Silikat 07; Silikat – L1; dan Karbonat – A3 dengan %pengurangan berat masing-masing adalah 9,229%; 8,213% dan 10,283% pada suhu pengujian 50°C. Sementara pengujian laju korosif memberikan hasil sebesar 66,51 mpy.
7. Aditif *organic scale removal* dengan pH 6 dan konsentrasi 40% memberikan hasil %pengurangan berat sebesar 4,770% pada suhu uji 50°C, dan 18,220% pada suhu 100°C. Hasil pengujian kereaktifan aditif *organic scale removal* berbanding aditif lain dalam mendegradasi sampel kerak silikat – 07 adalah 0,537%; 0,262%; dan 12,884% untuk 2% aditif H₂SO₄; 2% HCl; dan 2% aditif *organic scale removal* yang diuji pada suhu 100°C.
8. Uji coba pada pipa *flowline* yang mengalami *scale* telah dilaksanakan pada lapangan panas bumi. Diameter pipa *flowline* sebesar 7” dengan debit *brine* rata-rata 75 ton/jam dan suhu 91°C. Sebanyak 10 liter aditif *organic scale removal* diinjeksikan ke dalam pipa *flowline*. Pengamatan setelah 4 hari pada *pound* ditemukan serpihan kerak yang terbawa oleh aliran *brine*. Waktu peluruhan kerak dari dinding *flowline* ini lebih cepat dibandingkan dngan menggunakan aditif komersial yang memerlukan waktu sekitr 3 bulan.
9. Skala ekonomi penggunaan aditif *scale removal* relatif besar. Untuk suatu lapangan panas bumi yang mengalami *scale problem* dibutuhkan aditif sebanyak 27.000 liter dalam satu kali treatment. Biaya maintenance dapat mencapai 4 juta USD per tahun.

B. Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lanjutan mengenai optimasi penggunaan jenis *co-solvent* organik yang diharapkan dapat menurunkan tegangan antar muka antara gula alkohol dengan asam oleat, dimana *co-solvent organic* tersebut mampu menurunkan viskositas asam oleat sehingga

proses transfer massa dari asam oleat menuju gula alkohol dapat berlangsung dengan baik, serta *co-solvent* mampu mengurangi waktu reaksi esterifikasi dan mampu meningkatkan %*yield* aditif *organic scale removal*.

2. Kegiatan selanjutnya adalah *upscaling* desain proses produksi, dalam tahap tersebut perlu dilakukan uji coba di beberapa lapangan migas dan panas bumi, serta tinjauan kelayakan ekonomi.

LAMPIRAN

- **Perhitungan Mol Reaktan**

BM Glukosa ($C_6H_{12}O_6$)_n = 180,16 g/mol

BM tert-Butanol ($C_4H_{10}O$) = 74,12 g/mol

BM Asam Oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) = 282,47 g/mol

Mol Reaktan tahap Asetalisasi :

Massa reaktan / BM reaktan , maka :

Mol Glukosa ($C_6H_{12}O_6$)_n = 40 g / 180,16 g/mol = 0,222 mol

Mol tert-Butanol ($C_4H_{10}O$) = 80 g / 74,12 g/mol = 1,097 mol

Mol Asam Oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) = 36 g / 282,47 g/mol = 0,127 mol

Bahan Pendukung :

Massa katalis p-TSA ($CH_3C_6H_4SO_3H$) = 2% x berat glukosa

Massa Asam Sitrat ($C_6H_8O_7$) = 177 gram

Massa Pelarut Benzene (C_6H_6) = 120 gram

- **Kelarutan kerak pada suhu 50°C dan 100°C**

$$\text{Kelarutan kerak (Sol)} = \left(\frac{-731}{10(T^{\circ}C + 273,15)} \right) + 452$$

- Suhu 50°C :

$$\text{Kelarutan kerak (Sol)} = \left(\frac{-731}{10(50^{\circ}C + 273,15)} \right) + 452 = 451,774 \text{ mg/l}$$

- Suhu 100°C :

$$\text{Kelarutan kerak (Sol)} = \left(\frac{-731}{10(100^{\circ}C + 273,15)} \right) + 452 = 451,804 \text{ mg/l}$$

- **Laju Kelarutan Kerak dalam Aditif *Organic Scale Removal* LEMIGAS**

$$\text{Laju kelarutan kerak dalam aditif (c)} = \frac{\text{Sol}}{10^3} \times Q_{\text{aditif}}$$

- Suhu 50°C :

$$c = \frac{451,774 \text{ mg}}{1.000 \text{ ml}} \times 60 \frac{\text{ml}}{25} \text{ menit} = 1,084 \text{ mg/menit.}$$

- Suhu 100°C :

$$c = \frac{451,804 \text{ mg}}{1.000 \text{ ml}} \times 60 \frac{\text{ml}}{25} \text{ menit} = 1,086 \text{ mg/menit.}$$

- **Laju Kelarutan Kerak dalam Sampel Potongan Pipa**

$$Sol_t = \frac{(Sol_1 - Sol_2)}{1.743 \times rho_{kerak \text{ padat}}} \times 365 \text{ hari/tahun}$$

Diketahui :

- Densitas kerak : 2,65 mg/l
- $Sol_{50^\circ C} = 1,084 \text{ mg/menit} = 1,084 \text{ mg/menit} \times 60 \text{ menit/jam} \times 24 \text{ jam/hari}$
 $= 1.560,96 \text{ mg/hari.}$
- $Sol_{100^\circ C} = 1,086 \text{ mg/menit} = 1,086 \text{ mg/menit} \times 60 \text{ menit/jam} \times 24 \text{ jam/hari}$
 $= 1.563,84 \text{ mg/hari.}$

Maka :

Laju kelarutan kerak pada pipa (50°C) :

$$Sol_t = \frac{1.560,96 \text{ mg/hari}}{1.743 \times 2,65 \text{ mg/l}} \times 365 \text{ hari/tahun} = 123,351 \text{ L/tahun.}$$

Laju kelarutan kerak pada pipa (100°C) :

$$Sol_t = \frac{1.563,84 \text{ mg/hari}}{1.743 \times 2,65 \text{ mg/l}} \times 365 \text{ hari/tahun} = 123,578 \text{ L/tahun.}$$

- Waktu luruh kerak dalam pipa ($t_{25\%}$) =

Diameter kerak dalam pipa (D_s) = 15 cm

Diameter pipa mula – mual (D_o) = 17,5 cm

Diameter akhir pipa (D_t) = 4 cm

Diameter aktual kerak dalam pipa (D_{st}) = 15 cm – 4 cm = 11 cm

Volume kerak (V_{st}) = 1.520,531 cm³

Maka :

$$t_{25\%} = \frac{V_{st}}{4 \times Sol_t}$$

$$t_{25\%} = \frac{1520,531 \text{ cm}^3}{4 \times 123.351 \text{ cm}^3/\text{tahun}} = 0,0031 \text{ tahun} = 1,12 \text{ hari (suhu } 50^\circ\text{C)}$$

dan,

$$t_{25\%} = \frac{1520,531 \text{ cm}^3}{4 \times 123.578 \text{ cm}^3/\text{tahun}} = 1,08 \text{ hari (suhu } 100^\circ\text{C)}$$

- **Perhitungan Yield Produk Hasil Sintesis :**

$$Yield = \frac{\text{berat Aditif } Organic \text{ Scale Removal}}{\text{berat reaktan total}} \times 100\%$$

Contoh :

- Berat Reaktan total : 127 gram
- Berat Aditif setelah pemurnian : 116,509 gram

Maka *Yield* : (116,509 gram / 127 gram) x 100% = 91,74%

- **Perhitungan Pengurangan Berat Sampel Kerak :**

$$\%Pengurangan = \frac{\text{berat awal sampel} - \text{berat akhir sampel}}{\text{berat awal sampel}} \times 100\%$$

Contoh :

- Berat awal sampel kerak : 2,831 gram
- Berat akhir sampel kerak : 2,792 gram

Maka :

%pengurangan : (2,831-2792 gram / 2,831 gram) x 100% = 1,37%.

- **Perhitungan Laju Korosi Logam Coupon :**

$$CR \text{ (mpy)} = \frac{\Delta W}{D \times A_s \times T}$$

Diketahui :

$$\text{Berat awal (W}_1\text{)} = 39,290 \text{ g}$$

$$\text{Berat akhir (W}_2\text{)} = 38,504 \text{ g}$$

$$\Delta W = W_1 - W_2 = 0,786 \text{ g}$$

$$SG_{\text{coupon}} = 6,822 \text{ g/cm}^3$$

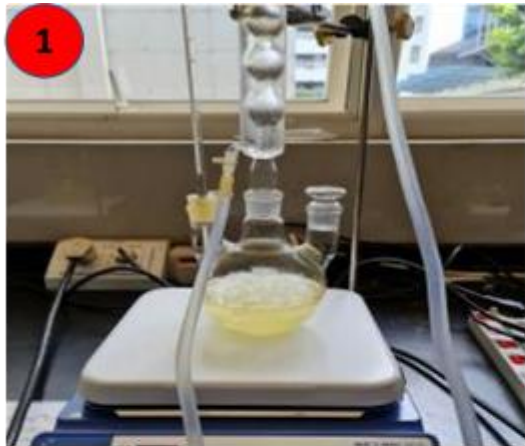
$$\text{Surface Area} = 30,577 \text{ cm}^2$$

$$T = 7 \text{ days}$$

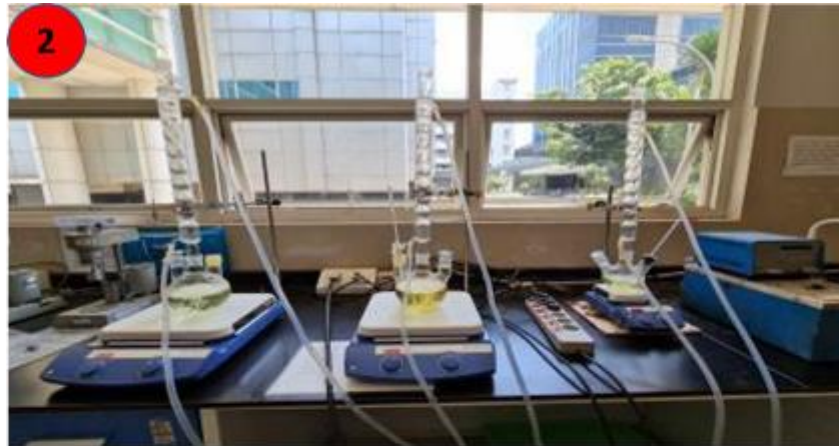
Maka :

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{0,786 \text{ g}}{6,822 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 30,577 \text{ cm}^2 \times 7 \text{ days} \times \frac{\text{year}}{365 \text{ days}}} = 77,353 \text{ mpy.}$$

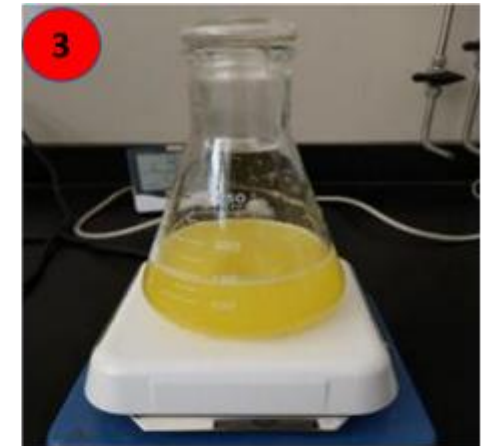
- Dokumentasi proses sintesis *aditif organic scale removal*



1
Proses Asetalisasi untuk membentuk gugus polyhidroksil-tertiary butyl



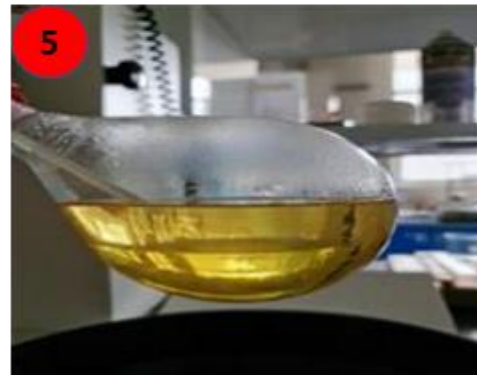
2
Proses Esterifikasi Membentuk Senyawa Ester Etoksilat
Menggabungkan senyawa organik



3
Tahap separasi produk aditif dari katalis dan bafer kesetabilan pH



4
Tahap pemurnian Produk Aditif



5
Produk Aditif Hasil Pemurnian



6
Produk Aditif Organic Scale Removal

- Dokumentasi Uji Kereaktifan Aditif Organic Scale Removal skala Laboratorium

Percobaan di
Laboratorium



Sampel Kerak Silika-Pet 7



Reaksi menit ke-26



Berat sisa sampel

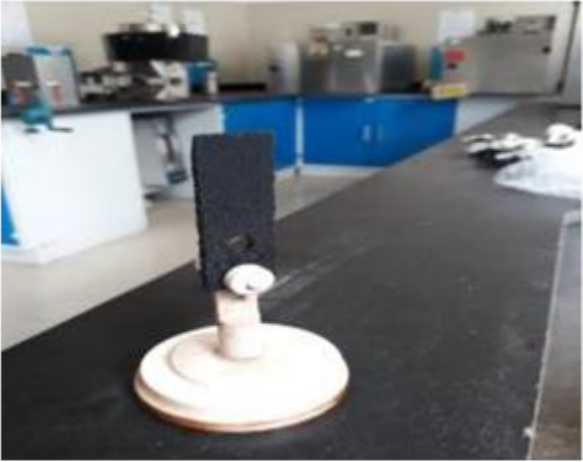


- Dokumentasi Uji Laju Korosi Aditif Organic Scale Removal skala Laboratorium

Hasil Uji Sifat Korosif Aditif *Organic Scale Removal*



Gambar 4. Kondisi Sampel Coupon AISI CS-1018 setelah Pengujian Laju Korosi pada Temperature 100 °C



Gambar 5. Kondisi Sampel Coupon AISI CS-1018 setelah kontak dengan Asam HCl-HF



Gambar 6. Kondisi Sampel Coupon AISI CS-1018 setelah Kontak dengan OCA @ temperatur ruang

- Dokumentasi Uji Coba Injeksi Aditif Organic Scale Removal dalam Potongan Pipa yang terdapat kerak

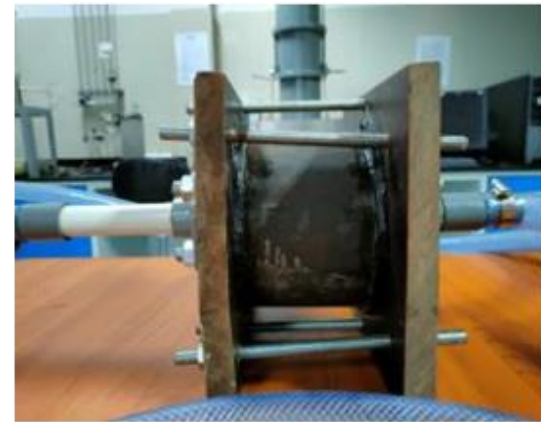
Percobaan Mini Plant di Laboratorium



Rangkaian Alat Injeksi Aditif Mini Plant



Potongan Sampel Pipa yang terdapat kerak



Sampel Potongan pipa yang telah buntuk oleh kerak di Plug dan diinjeksikan Aditif Organic Scale Removal



Sampel serpihan kerak dalam pipa yang keluar bersama aliran aditif setelah 2 jam penginjeksian



Pengamatan terhadap serpihan-serpihan sampel kerak yang mulai terlepas dari dalam pipa

- Dokumentasi Skema/ Rencana Uji Coba Injeksi Aditif Organic Scale Removal *Field Trial*

Skema Alir Injeksi Aditif di Lapangan



- Dokumentasi Uji Coba Aditif dalam Laboratorium Pemboran & Produksi LEMIGAS



Bahan Baku Sintesis *Aditif Organic Scale Removal*



Hasil Sintesis Aditif Organik Scale Removal dengan Katalis H₂SO₄



Hasil Sintesis Aditif Organik Scale Removal dengan Katalis HCl



Hasil Sintesis Aditif Organik Scale Removal dengan Katalis P-TSA



**Hasil Sintesis Aditif Organik Scale
Removal Variasi pH**



Contoh Scale Karbonat dalam Pipa



Contoh Scale Silika dalam Pipa



**Uji Coba Kereaktifan 1% Aditif
(HCl; H₂SO₄; P-TSA)**



**Uji Coba Kereaktifan 2% Aditif
(HCl; H₂SO₄; P-TSA)**



**Uji Coba Kereaktifan 3% Aditif
(HCl; H₂SO₄; P-TSA)**



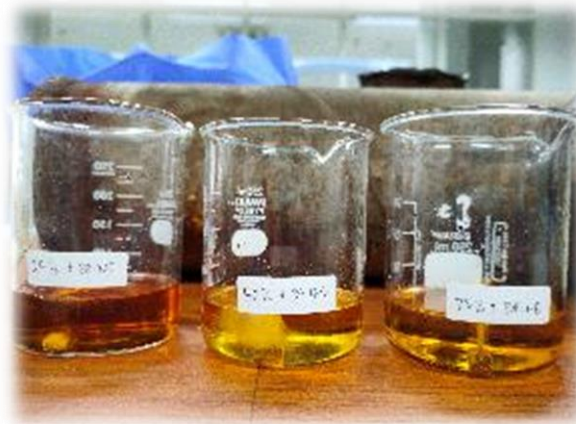
Uji Coba Kereaktifan Aditif *Organic Scale Removal* (pH : 7;6;5)



Uji Coba Kereaktifan Aditif *Organic Scale Removal* hasil upscaling 20 liter



Uji Coba Pengaruh Penambahan Konsentrasi Aditif *Organic Scale Removal* dalam sampel *Brine*



Uji Coba Kereaktifan Penambahan Konsentrasi Aditif *Organic Scale Removal* dalam sampel *Brine* terhadap laju degradasi kerak padat

DAFTAR PUSTAKA

- Abuah, N.L., Olugbenga, D., Adam, S.M., Chiejina, L., Bamidele, T., Onuigbo, N.C., Stella, E., Florence, I.O., Onyedikachi, O., Bassey, I., Noah, E., Igbani, K. 2017. Identification and Cost Effective Mitigation of Calcium Carbonate Scaling in Gas Field - A Typical Case Study in Niger Delta. Society of Petroleum Engineers : The Nigeria Annual International Conference and Exhibition held in Lagos, Nigeria, 31 July – 2 August 2017.
- Adisalamun, Mangunwidjaja, D., Suryani, A., Sunarti, T.C., Arkeman, Y. 2012. Optimasi Proses Produksi Surfaktan Nonionik Poliglikosida (APG) dengan Metode Permukaan Respon. Jurnal Teknologi Industri Pertanian. 22 (1) : 51-57.
- Akoh, C.C. 2002. Structured Lipids dalam : Akoh, C.C. dan Min, D.B. Editor : Food lipids. Chemistry. Nutrition and Biotechnology. Second edition. Revised Expanded. Marcel Dekker. New York. Basel : 877-908.
- Akyol, E., Aras, Ö., Öner, M. 2013. Control of barium sulfate crystallization in the presence of additives. Desalination and Water Treatment, 52 (31-33), 5965–5973.
- Al-Deffeeri, N.S. 2006. Heat transfer measurement as a criterion for performance evaluation of scale inhibition in MSF plants in Kuwait. Desalination, Vol. 204, pp. 423-436.
- Al-Turkustani, A.M. 2013. Thermodynamic, chemical and electrochemical investigation of pandanus tectorius extract as corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid solutions. European Journal of Chemistry 4 (3) : 303-310.
- Amjad, Z. 1998. Water soluble polymers : solution properties and applications. Plenum Press. New York, pp. 117-129.
- Amjad, Z., & Koutsoukos, P.G. 2014. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. Desalination, 335(1), 55–63.
- Andhika, M. 2005. Studi Pengaruh pH dan Penggunaan inhibitor terhadap pembentukan kerak silika pada Sampel Air Panas Bumi Lahendong. Departemen Kimia. Universitas Indonesia : Depok.

- Arena, G., Contino, A., Maccarrone, G. 2007. Rendering a calixarene having dipyridyl pendants soluble in water results in different species with smaller binding constants. *Tetrahedron Letters*. Vol. 48, pp. 8274-8276.
- Ariga, K., Kunitake, T. 2006. *Supramolecular-Chemistry Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag Heidelberg : Germany.
- Asnawati. 2001. Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Fosfonat dalam Inhibitor Kerak pada Sumur Minyak. *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 2 (1), pp. 20-26.
- Azari, V., Al Badi, M., Vazquez, O., Al-Kalbani, M., Mackay, E. 2020. Scale Treatment Optimization in Geothermal Wells. Society of Petroleum Engineers. Conference: SPE Europec featured at 82nd EAGE Conference and Exhibition.
- Badr, A., Yassin, A.A.M. 2007. Barium sulfate scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium formation water. *Journal of Applied Sciences*, Vol. 7 (17), pp. 2393- 2403.
- Benvegnu, T., Plusquellec, D., Lemiègre, L. 2008. *Surfactants from Renewable Sources: Synthesis and Applications*. Chemistry and Technology of Surfactants. Blackwell Publishing.
- Bezerraa, M.A., Santelli, R.E., Oliveiraa, E.P., Villar, L.S., Escalera, L.A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry : *Talanta*, 76(5), 965–977.
- Bohmer, V. 1995. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities. *Angewandte Chemie, International Edition English*, Vol. 34, pp. 713-745.
- Broby, M., Neteland, M., Ma, X. 2016. Scaling of Calcium Carbonate on Heated Surfaces - Crystallization or Particulate Fouling. Presented at the SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Aberdeen, Scotland, UK. 11-12 May. SPE-179901-MS.
- Brown, G.G. 1978. 'Unit Operation'. John Willey & Sons : Tokyo.
- Cowan, J. C., Weintritt, D.J., 1976. *Water-Formed Scale Deposit*. Gulf Publishing Co : Houston-Texas.
- Chew, T.L. 2009. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking. *J Bioresource Technology* 100 : 2540–2545

- Ciptadi, S., Patangke, S. 2001. Evaluasi Potensi Silica Scalling Pada Pipa Produksi Lapangan Panasbumi Lahendong – Sulawesi Utara. PROCEEDING OF THE 5th INAGA ANNUAL SCIENTIFIC CONFERENCE & EXHIBITIONS Yogyakarta.
- Cuckovic, Bojana. 2014. International patent protection of Alkyl Polyglucosides. University of Belgrade : Serbia.
- Connors, K.A. 1990. Chemical Kinetics : The Study of Reaction Rates in Solution. VCH Publisher : New York, N.Y.
- Cowan, J.C. & Weintritt, D.J. 1976. Water-Formed Scale Deposit. GulfPub.Co : Huston.Texas.
- Damstrup, M.L., Jensen, T., Sparso, F.V., Jensen A.D., Xu., X. 2005. Solvent Optimization for Efficient Enzymatic Monoacylglycerol Production Based on a Glycerolysis Reaction. JAOCS. 82 (8) : 559-564.
- Da Silva, E., Lazar, A.N., Coleman, A.W. 2004. Biopharmaceutical applications of calixarenes. J. DRUG DEL. SCI. TECH., 14 (1) 3-20.
- de Jong, M.C., Feijt, R., Zondervan, E., Nijhuis, T.A., de Haan, A.B. 2009. Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n-propanol using p-toluene sulphonic acid as catalyst. Journal of Applied Catalysis A. General. 365 : 141–147.
- Demadis, K. D., & Preari, M. 2014. “Green” scale inhibitors in water treatment processes: the case of silica scale inhibition. Desalination and Water Treatment, 55(3), 749–755.
- Douglas A.S., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2007. Principles of Instrumental Analysis 6th Ed. Cole Publishing Co. : Brooks.
- Driouiche, A. Naima, H. Belaatar¹, M. S Ben-Aazza¹, A Hadfi¹, M Ezahr. 2015. Characterization of Scale Formed in Drinking Water and Hot Water Pipes in the Taliouine Downtown-Morocco. American Journal of Analytical Chemistry, Vol 6, pp: 677-686.
- Edward, F.W. 1977. Geothermal Energy Utilization. Wiley : New York.
- Engelking, L.R. 2014. Textbook of Veterinary Physiological Chemistry, 3rd Ed. Academic Press. USA : 461.
- Fadlana, M.H. 2006. Pengaruh Suhu Penyimpanan dan Cara Ekstraksi Virgin Coconut Oil (VCO) terhadap Mutu Minyak yang Dihasilkan Selama Penyimpanan. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. 1994. Kimia Organik. 3rd ed. Erlangga : Jakarta.

- Finsgar, M. & Jackson, J. 2014. Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: A Review. *Corrosion Science*, 86, 17-41.
- Frigo, D.M., Graham, G.M., Littlehales, I.J., James, J.S. 2005. Design and laboratory testing of a hybrid scale-inhibitor package for an HTHP gas-condensate reservoir. In: SPE international symposium on oilfield scale; 11–12 May.
- Fournier, R.O. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics Volume 5, Issues 1–4, 1977, Pages 41-50.*
- Foust, A.S. 1980. 'Principle of Unit Operation'. John Willey & Sons : New York.
- Gabelich, C.J., Williams, M.D., Rahardianto, A., Franklin, J.C., Cohen, Y., 2007. High recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. *J. Membr. Sci.* 301.
- Gallup, D.L. & Hinrichsen, C.J. 2008. Control of silicate scales in steam flood operation. SPE : JOUR - 10.2118/114042-MS
- Gandhi, N.N. 1997. Application of Lipase. *J.Am.Oil Chem.Soc.* 74 (6) : 621 – 634.
- Gerpen, J.V., Knothe, G. 2005. Basics of Transesterification Reaction. In : Knothe, G., J.V. Gerpen, and J. Krahl, (ed). *The Biodiesel Handbook*. AOCS PRESS. Champaign : Illinois.
- Gill, J.S. 1999. A novel inhibitor for scale control in water desalination. *Desalination*. Vol. 124, pp. 43-50.
- Gould E.S. 1961. *Inorganic Reactions and Structure*. Hold Rinehart & Winston, New York, 246-253.
- Haklidira, F.T., Haklidir, M. 2017. Fuzzy control of calcium carbonate and silica scales in geothermal systems. *Geothermics* 70 (2017) 230–238.
- Halimatuddahlia. 2003. Pencegahan Korosi Dan Scale Pada Proses Produksi Minyak Bumi". *Teknik Kimia USU*.
- Hambali, E., Permadi, P., Astuti, Y., Suryani, A., Rivai, M., Padil, Prihartono, C. 2012. Pemilihan Konsentrasi Katalis p-TSA untuk Sintesis Surfaktan Alkil Poliglikosida dari Palm Fatty Alcohol (C16) dan Glukosa cair 85% dari Singkong untuk Aplikasi EOR. *Prosiding InSINas*, EN : 136-140.
- Harberg, T., Granbakken, D.B. 1992. Scale Formation in Reservoir and Production Equipment During Oil Recovery. *SPE Production Engineering*.

- He, S.L., Oddo, J.E., and Tomson, M.B. 1994. The Inhibition of Gypsum and Barite Nucleation in NaCl Brines at Temperatures from 25 °C to 90 °C. *Appl. Geochem.*, **9**(5), 561–567.
- Hill, K. 2009. Alkyl Polyglycosides-Where green meets performance. *SOFT Journal*. 2 : 6-14.
- Indrawanto, R. 2008. Optimasi Nisbah Mol Glukosa-Fatty Alcohol C₁₂ Dan Suhu Asetalisasi Pada Proses Pembuatan Surfaktan Nonionik Alkyl Polyglycosides (APG). Fakultas Teknologi Pertanian. IPB : Bogor.
- Kaim, W., Schwederski, B. 1994. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, 1. John Wiley & Sons Ltd. Chichester. ISBN 0471-94-369 X
- Kelland, M. A. 2014. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry* 2nd Ed. CRC Press : U.S
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Universitas Indonesia : Jakarta : 61-143.
- Kemmer F.N.1979. *The Nalco Water Hand Book*. Nalco Chemical Co. Mc Graw Hill Book Co. New York.
- Kirk, O., Pedersen, F.D., Fuglsang, C.C. 1998. Preparation and properties of new type of carbohydrate-based cationic surfactant. *Journal of Surfactant and Detergents* 1 (1) : 37-40.
- Kjoniksen, A.L., Behesti, N., Kotiar, H.K., Zem, K., Nystrom, B. 2008. Modified polysaccharides for use in enhanced oil recovery application. *European Polymer Journal*. 44 (4) : 959-967.
- Kuang, H., Xia, Y., Liang, J., Yang, B., Wang, Q., Sun, Y. (2011). Fast classification and compositional analysis of polysaccharides from TCMs by ultra-performance liquid chromatography coupled with multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*. 84 (4): 1258–1266.
- Kumoro, A.C. 2012. Experimental and Modeling Studies of the Reaction Kinetics of Alkaline-Catalyzed used Frying Oil Glycerolysis using Isopropyl Alcohol as a Reaction Solvent. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. 4 (8) : 869 - 870.
- Kusnandar, F. 2010. *Kimia pangan Komponen Pangan*. Jakarta: PT. Dian Rakyat.
- Khuri, A.I. & Mukhopadhyay, S. 2010. Response surface methodology. *WIREs Computational Statistics*.

- Lake, L. 2007. Petroleum Engineering Handbook. Production Problem : University of Texas at Austin.
- Lestari, Wahyuni, S., dan Sitaresmi, R. 2017. Problema scale di beberapa lapangan migas. Proc. IATMI symposium.
- Li, C., Zhang, C., Wuping, Z. 2019. The inhibition effect mechanisms of four scale inhibitors on the formation and crystal growth of CaCO_3 in solution. Scientific Reports 9:13366.
- Lu, H., Brooks, J., Legan, R., Fritz, S. 2018. Novel Laboratory Test Method and Field Applications for Silica/Silicate and Other Problematic Scale Control. SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 20-21 June 2018.
- Maley, M. 1999. Inhibition of Calcite Nucleation dan Growth Using Phosphonate. Thesis, Curtin University of Technology Western Australia : Australia.
- Martinod, A., Euvrard, M., Foissy, A., Neville, A. 2008. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors. Desalination, Vol. 220, pp. 345-352.
- Mayes, P.A. 2003. Biosintesis Asam Lemak, in Muray RK, Granner DK, Rodwell vw, editors. Biokimia : Jakarta.
- McMurry, E.J & John. 2012. Organic Chemistry 8th Ed. Cornell University : Brooks/Cole : 1033, ISBN 978-0-8400-5444-9.
- Meffert, A. 1984. Technical uses of fatty acid esters. Journal of the American Oil Chemists' Society. 61 (2) : 255-258.
- Michael & B.Smith. 1994. Organic Synthesis. Mc. Graw-Hill, Inc. New York : 630-632.
- Muffler, L.J.P. 1979. Assessment of Geothermal Resources of the United States :1978. Geological Survey Circular : United States Department of the Interior.
- Muin, R., Lestari, D., Sari, T.W., 2014. Pengaruh konsentrasi asam sulfat dan waktu fermentasi terhadap kadar bioetanol yang dihasilkan dari biji alpukat. J. Tek. Kim. 20, 1–7.
- Mullin, J.W. 1993. Crystallization, 3rd Edition. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.
- Muyassaroh, Daryono, E.D., Hudha, M.I. 2012. Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar dengan Variasi Penambahan co-solvent dan Waktu Reaksi. Jurnal Teknik Kimia. 7 (1) : 8-11.

- Moeck, I.S. 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37 : 867–882.
- Nachtigall, F. F., Lazzarotto, M., Nome, F. 2002. Interaction of calix[4]arene and aliphatic amines: a combined NMR, spectrophotometric and conductimetric investigation. *Journal of Brazilian Chemical Society*, Vol. 13(30), pp. 295-299.
- Noerdin, M. (2008). Perancangan Proses Produksi Surfaktan Non Ionik Alkil Poliglikosida (APG) Berbasis Pati Sagu dan Dodekanol serta Karakterisasinya pada Formulasi Herbisida. Master Thesis. Pascasarjana Fakultas Teknologi Industri Pertanian IPB : Bogor.
- Olivo, D., Juan, M., Brown, B., Young, D., Nestic, S. 2020. Electrochemical Model of Carbon Dioxide Corrosion in the Presence of Organic Corrosion Inhibitors. NACE International, Publications Division, 15835 Park Ten Place, Houston, Texas 77084.
- Patton, C. 1981. *Oilfield Water System*, 2nd Ed. Cambridge Petroleum Series : Oklahoma. pp. 49-79.
- Pawignya, H., Kusworo, T.D., Pramudono, B. 2017. Synthesis Tert-Butyl Oleyl Glycosides Surfactant from Esterification Tert-Butyl Glycosides with Oleic Acids. *Advanced Science Letters*, Volume 23, pp. 5716-5719(4).
- Pranondo, D., Agusandi, S. 2017. Evaluasi permasalahan scale sumur SA-33, SA-101, SA-104 dan SA-108 di PT. Pertamina EP Asset 1 field Ramba, *Jurnal Teknik Patra Akademika*, vol 8, 11-21.
- Purba, R.D.L., Nainggolan, M., Ritonga, Y. 2014. Pengaruh Rasio Pelarut Tert-butanol Terhadap Minyak dan Suhu Reaksi Gliserolisis pada Pembuatan Mono dan Diasilgliserol (MDAG) Menggunakan Katalis Abu Cangkang Telur Ayam. *Jurnal Teknik Kimia: USU*. 3 (4) : 44-50.
- Rabizadeh, T., Caroline., Reacock, Liane G.B. 2014. Carboxylic acid : Effective for Calcium Sulfate Precipitation. *Mineralogical Magazine*, 78(6) : 1465 - 1472.
- Ramstad, K., Sandengen, K., Mitchell, A.F., Moldrheim, E. 2020. Correlating Calcium Carbonate Scale Risk with Field Experience Data. SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 24-25 June, Virtual.

- Rani B. E. A. & Basu B.B.J. 2012. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys : An Overview. Review Article. International Journal of Corrosion Volume 12, Article ID 380217.
- Rusdiana. 2004. Metabolisme Asam Lemak. Universitas Sumatra Utara. Usu Repository.
- Sack, D.A. & Olson, L.D. 1995. Advanced NDT methods for evaluating concrete bridges and other structures. NDT&E international. Vol. 28, No. 6, pp 349–357.
- Salimin, Z., Gundanjar. 2007. Penggunaan EDTA sebagai pencegah timbulnya kerak pada evaporasi limbah radioaktif cair. Prosiding HALI – PDIPTN. Pustek Akselerator dan Proses Bahan – BATAN : Yogyakarta.
- Sari, R.P. 2011. Studi Penanggulangan Problem Scale dari Near-Wellbore Hingga Flowline di Lapangan Minyak Limau. Skripsi : Universitas Indonesia.
- Sartika, A., Nurhayati, Muhdarina. 2015. Esterifikasi Minyak Goreng Bekas dengan Katalis H_2SO_4 dan Transesterifikasi dengan Katalis CaO dari Cangkang Kerang Darah: Variasi Kondisi Esterifikasi. Jom Fmipa, 2(1): pp. 178–185.
- Sazali, R.A., Sorbie, K.S., Boak, L.S. 2015. The Effect of pH on Silicate Scaling. the SPE European Formation Damage Conference and Exhibition held in Budapest : Hungary.
- Seager, S.L., Slabaugh, M.R. 2000. Organic Biochemistry for Today. Australia. United Kingdom : Brooks/Cole.
- Sembiring, H. 2007. Pembuatan Surfaktan tert-Butil Galaktosida Melalui Reaksi Asetalisasi Galaktosa dengan tert-Butanol. Jurnal Penelitian MIPA (1).
- Sen, G. 2001. Earth's Materials Minerals and Rock'. Prentice-Hall : New Jersey, pp. 150-153.
- Setiaji, B. & Prayugo, S. 2006. Membuat VCO Berkualitas tinggi. Penebar Swadaya : Depok
- Shakkthivel, P. & Vasudevan, T. 2006. Acrylic acid-diphenylamine sulphonic acid copolymer threshold inhibitor for sulphate and carbonate scales in cooling water systems. Desalination, 197(1-3), 179–189.
- Shen, D., Bhaduri, S., Vo, M., Carman, P., Gupta, D., Pandey, Y. 2017. The Application of Solid Inhibitor for Calcium Sulfate Scale Control Under High Pressure and Temperature Conditions. SPE-183778-

MS, The SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference held in Manama : Kingdom of Bahrain.

- Singh, N., Kumar, R., Sachan, P.K. 2013. Kinetic Study of Catalytic Esterification of Butyric Acid and Ethanol over Amberlyst 15. Research Article. Hindawi Publishing Corporation : ISRN Chemical Engineering.
- Soerawidjaja, T.H. 2006. Raw Material Aspects of Biodiesel Production in Indonesia. Seminar "Business Opportunities of Biodiesel into the Fuel Market in Indonesia". BPPT : Jakarta.
- Sonne, J., Miner, K., Kerr, S. 2012. Potential For Inhibitor Squeeze Application For Silicate Scale Control In ASP Flood. Paper SPE 154331 presented at the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscate, Oman.
- Sousa, M.F., Bertran, C.A. 2014. New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk crystallization. Journal of Colloid and Interface Science, pp: 57-64.
- Sudarmadji., S. Bambang. H., Suhadi. 2003. Analisa Bahan Makanan dan Pertanian. Liberty : Yogyakarta.
- Suharso & Buhani. 2015. Penanggulangan Kerak Edisi 2. Graha Ilmu : Yogyakarta.
- Suharso, Buhani, Tati, S., Liza, A. 2007. Sintesis C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliksarena dan peranannya sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO₃). Laporan Akhir Program Insentif Lembaga Penelitian : Unila.
- Svehla, G. 1990. Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro. Alih Bahasa Oleh L. Setiono dan A. H pudjaatmaka, PT. Kalman Media Pustaka : Jakarta.
- Tambun, R. 2006. Buku Ajar Teknologi Oleokimia (TKK 322). Fakultas Teknik Universitas Negeri Medan.
- Tarcan, G., Ozen, T., Gemici, U., Colak, M., Karamanderesi, I.H. 2016. Geochemical assessment of mineral scaling in Kizildere geothermal field, Turkey. Environ Earth Sci (2016) 75:1317.
- Vazquez, O., Mackay, E., Ross, G. & Baskoro, A., 2017. Automatic optimisation of oilfield scale inhibitor squeeze treatment delivered by DSV. SPE-184535-MS.
- Wafiroh, S. 1995. Pemurnian garam rakyat dengan kristalisasi bertingkat. Laporan Penelitian, Universitas Airlangga : Surabaya.

- Wang, W. and Wei, W. 2016. Silica and Silicate Scale Formation and Control: Scale Modeling, Lab Testing, Scale Characterization, and Field Observation. Society of Petroleum Engineers : The SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 11–12 May 2016.
- Wang, Q., Liang, F., Al Nasser, W., Al-Dawood, F., Al-Shafai, T., Al-Badairy, H. 2018. Laboratory study on efficiency of three calcium carbonate scale inhibitors in the presence of EOR chemicals. *Petroleum* 4 (2018) 375-384.
- Wang, Y., Moo, Y. X., Chen, C., Gunawan, P., Xu, R. 2010. Fast precipitation of uniform CaCO₃ nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres. *Journal of colloid and interface science*, Vol 352 (2), pp: 393-400.
- Wallis, T. E. 1965. *Analytical Microscopy*. 3rd Ed. Little, Brown and Company : Boston. pp. 136-137.
- Ware, A.M., Waghmare J.T., Momin S.A. 2007. Alkylpolyglycoside: carbohydrate based surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 28 : 437- 444 .
- Wijayanti, H., Nora H., Amelia, R. 2012. Pemanfaatan Arang Aktif dari Serbuk Gergaji Kayu Ulin Untuk Meningkatkan Kualitas Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Teknik Konversi*.1(1):27-33.
- Williams, C.F., Reed, M., Anderson, A.F. 2011. Updating The Classification of Geothermal Resources. *Proceedings, Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California*
- Yeramian, A.A., Gottifredi, J.C., Cunningham, R.E. 1968. Vapor-phase reactions catalyzed by ion exchange resins: II. Isopropanol-acetic acid esterification. *Journal of Catalysis* Volume 12, Issue 3, Pages 257-262.
- Yue, Z., Fu, Q., Lang, N., Fan, C. 2014. Liquid scale inhibitors for metallic-crosslinked gel fracturing systems. SPE 169806. Paper presented at SPE international oilfield scale conference and exhibition, Aberdeen, UK.
- Zhang, F., Zhang, Z.D.Z., Al-Saiari, H., Yan, F., Bhandari, N., Ruan, G., Liu, Y., Lu, Y.T., Deng, G., Amy, T. K., Tomson, M.B. 2017. Scaling Risk and Inhibition Prediction of Carbonate Scale at High Temperature. *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*

Zhang, P., Allan, K., Bourne, H. 2015. Selection of Calcium Carbonate Scale Critical Values for Deepwater Production. SPE 173747, The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands : Texas - USA.

Zhang, Y., Samuelsen, E. H., Frederiksen, R. A. 2010. Calcite Scale Prediction & Management in a Chalk Reservoir - A Field Case. Presented at the SPE International Conference on Oilfield Scale, Aberdeen, UK. 26-27 May. SPE-130410-MS.

Zhong, N., Li, L., Xu, X., Cheong, L.Z., Zhao, X., Li, B. 2010. Production of Diacylglycerols through Low-Temperature Chemical Glycerolysis. Food Chemistry : Elsevier. 122 : 228-232.

http://id.wikipedia.org/wiki/asam_lemak. Jenis Asam Lemak Jenuh dan Tidak Jenuh. (accessed on 16/11/20).

[http://ik.pom.go.id/T-Butil Alkohol](http://ik.pom.go.id/T-Butil_Alkohol). T-Butil Alkohol. Badan POM RI (2012). (accessed on 18/11/2020).