

SINTESIS NANOPARTIKEL PERAK REDUKTOR ASAM ORTO HIDROKSI BENZOAT DAN STUDI KEMUNGKINAN APLIKASINYA PADA ENHANCED OIL RECOVERY

Fadliah¹

¹Teknik Perminyakan Universitas Trisakti, Jalan Kyai Tapa No.1 Grogol-Jakarta Barat
Email : fadliah@trisakti.ac.id

ABSTRAK

Sintesis nanopartikel perak dengan mereduksi AgNO_3 dengan asam orto hidroksi benzoat sebagai reduktor telah dilakukan. Penelitian ini dilakukan untuk melihat efek dari gugus hidroksi terhadap ukuran, bentuk, dan stabilitas dari nanopartikel perak yang dihasilkan. *Surface Plasmon Resonance* (SPR) nanopartikel perak dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV/Vis, bentuk dan ukuran nanopartikel perak menggunakan *Transmission Electron Microscope* (TEM) dan juga dipelajari aplikasi nanopartikel pada *Enhanced Oil Recovery* (EOR).

Nanopartikel perak terbentuk pada pH basa dengan ukuran 70 ± 4.96 nm. Ukuran yang kecil dari nanopartikel perak yang telah dihasilkan diharapkan dapat diaplikasikan untuk meningkatkan jumlah minyak mentah yang dapat diekstrak.

Kata Kunci: Nanopartikel Perak, Reduksi Kimia, Gugus Hidroksi, *Enhanced Oil Recovery*

ABSTRACT

Synthesis of silver nanoparticles by reduction of AgNO_3 with orto hydroxy benzoic acid as reducing agents was investigated. This research was conducted to determine the effect of the hydroxyl toward the size, shape and stability of silver nanoparticles. Surface Plasmon Resonance (SPR) was characterized by UV/Vis spectrophotometer, the shape and size of silver nanoparticles using Transmission Electron Microscope (TEM) and also study the application of nanoparticle for Enhanced Oil Recovery (EOR).

The silver nanoparticles was formation an alkaline system with size 70 ± 4.96 nm. Silver nanoparticles with a small size that have been synthesized are expected can be applied to increase amount of crude oil that can be extracted.

Key words: Silver Nanoparticles, Chemical Reduction, Hydroxyl Group, Enhanced Oil Recovery

PENDAHULUAN

Minyak masih tetap menjadi sumber energi utama di dunia ini, untuk memenuhi permintaan energi maka sangat penting untuk mengeksplorasi dan memaksimalkan produksi dari ladang minyak yang ada. Namun hanya sepertiga dari jumlah total minyak mentah yang dapat diperoleh secara konvensional, oleh karena itu dilakukan *Enhanced Oil Recovery* untuk memulihkan sisa minyak dengan menambahkan bahan kimia atau injeksi termal dan gas. Salah satu bahan kimia yang dapat digunakan dalam EOR ini adalah nanopartikel.

Nanopartikel memiliki sifat yang unik, yang berbeda dengan partikel sama yang berukuran bulk. Sifat unik tersebut meliputi sifat konduktivitas, katalitik, kemampuan tahan api,

anti air dan anti karat (Haryono dkk., 2008). Salah satu logam yang memiliki banyak potensial dan manfaat dalam bentuk nanopartikelnya adalah perak.

Pembentukan perak dengan ukuran nano secara garis besar dapat dilakukan dengan metode fisika dan metode kimia, cara yang sangat populer karena alasan faktor kemudahan, biaya yang relative murah serta kemungkinannya untuk diproduksi dalam skala besar (Lu dan Chou, 2008). Pada penelitian ini digunakan asam o-hidroksi benzoat yang dalam strukturnya mengandung gugus hidroksi sehingga diharapkan mampu mereduksi Ag^+ menjadi Ag^0 dan adanya gugus karboksilat yang diharapkan dapat menstabilkan nanopartikel perak yang dihasilkan.

PERMASALAHAN

Permasalahan yang timbul dalam penelitian ini adalah dalam sintesis nanopartikel perak sering dijumpai ketidakstabilan dari nanopartikel perak yang dihasilkan dan ukuran dari nanopartikel perak yang besar. Untuk mengatasi permasalahan ini pada penelitian ini sintesis nanopartikel perak dilakukan dengan metode reduksi kimia dengan reduktor asam orto hidroksi benzoat dengan variasi pH, variasi konsentrasi dan lama waktu penyimpanan untuk melihat pengaruhnya terhadap kestabilan dan ukuran nanopartikel perak. Selain itu jika nanopartikel perak yang dihasilkan stabil dan ukurannya kecil maka dapat digunakan untuk meningkatkan jumlah minyak mentah yang dapat diekstrak dengan metode EOR.

METODOLOGI

Adapun metode yang dilakukan pada penelitian ini adalah:

Penentuan Potensial Reduksi dari Reduktor Asam Orto Hidroksi Benzoat

Dilakukan pengukuran menggunakan *electrochemical analyzer* dengan kecepatan pengukuran $0,01 \text{ V s}^{-1}$ dan potensial sebesar $0,0$ sampai dengan $-0,8 \text{ V}$. Data yang diperoleh dari *electrochemical analyzer* berupa voltamogram yang digunakan untuk mengetahui besarnya energi potensial reduksi dari asam orto hidroksi benzoat melalui persamaan 1 berikut ini:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1)$$

$E_{1/2}$ merupakan besarnya energy potensial dari reduktor asam orto hidroksi benzoat, E_{pa} merupakan besarnya nilai potensial yang terukur pada katoda dan E_{pc} merupakan besarnya nilai potensial pada anoda.

Sintesis Nanopartikel Perak

Sintesis nano partikel perak dilakukan dengan cara mereduksi AgNO_3 dengan reduktor pada pH yang bervariasi dari 1 sampai 12 dengan menambahkan larutan HNO_3 dan NaOH . Warna larutan yang terbentuk kemudian diamati secara visual dan jika terbentuk warna kuning menunjukkan nanopartikel perak telah terbentuk. Semua larutan yang diperoleh dianalisis menggunakan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang 200-800 nm dengan kecepatan pengukuran *fast*. Adanya serapan maksimum sinar tampak pada rentang panjang gelombang 400-500 nm menunjukkan terbentuknya nanopartikel perak.

Optimasi Konsentrasi Larutan AgNO_3

AgNO_3 dengan konsentrasi masing-masing 1×10^{-4} sampai $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dibandingkan dengan tanpa penambahan prekursor AgNO_3 , kemudian ke dalam masing-masing tabung reaksi ditambahkan reduktor yang telah diatur pada pH maksimum. Semua larutan dipanaskan pada *waterbath*. Larutan hasil pemanasan dianalisis menggunakan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang 200-800 nm dengan kecepatan pengukuran *fast*.

Studi Kestabilan Nanopartikel Perak

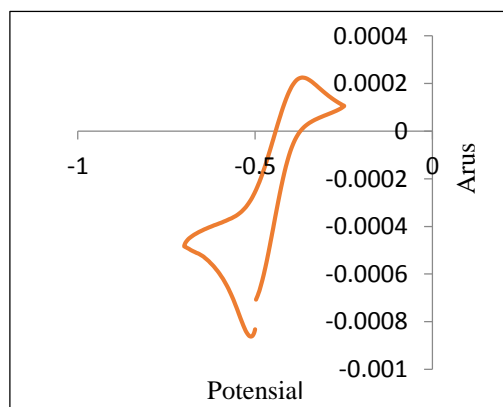
Pengamatan dilakukan terhadap perubahan absorbansi atau pergeseran serapan panjang gelombang maksimum dari nanopartikel perak selama selang waktu 0 jam, 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, 5 jam, 1hari, 2hari, 3hari, dan 5 hari, 1 minggu, 2 minggu, 3 minggu, 4 minggu, 5 minggu, dan 6 minggu.

Karakterisasi Nanopartikel Perak

koloid nanopartikel perak yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan TEM untuk mengetahui bentuk dan membuktikan adanya partikel yang berukuran nano.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Nilai potensial reduksi menggambarkan kemampuan reduktor dalam mereduksi ion perak. Pada penelitian ini potensial reduksi dari reduktor diukur menggunakan voltametri siklik.



Gambar 1. Voltamogram siklik senyawa reduktor asam o-hidroksi benzoat.

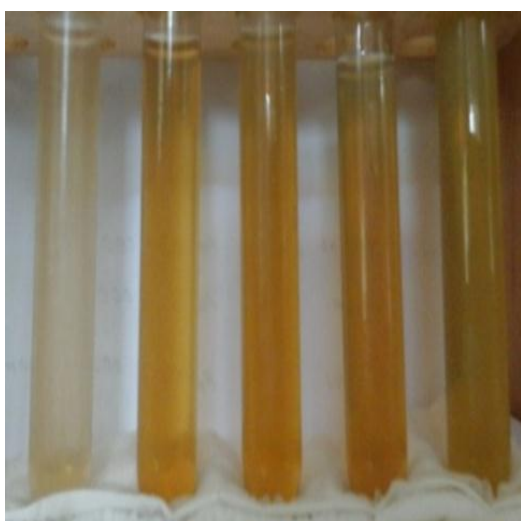
Dari hasil pengukuran voltamogram diketahui nilai potensial reduksi asam o-hidroksi benzoat lebih rendah dari perak yakni sebesar $-0,441135 \text{ V}$, nilai energi potensial dari ion perak sebesar $+0,7966 \text{ V}$ (Vanysek (2010), sehingga diketahui asam benzoat dapat digunakan dalam mereduksi ion perak. Selain itu, secara umum diketahui

suatu reaksi dapat berjalan spontan jika memiliki nilai E reaksi yang positif.

Nilai E reaksi untuk reaksi reduksi ion perak sebesar 0,355465 V. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi reduksi nanopartikel perak berlangsung secara spontan.

Pengaruh pH sistem terhadap absorbansi koloid nanopartikel perak

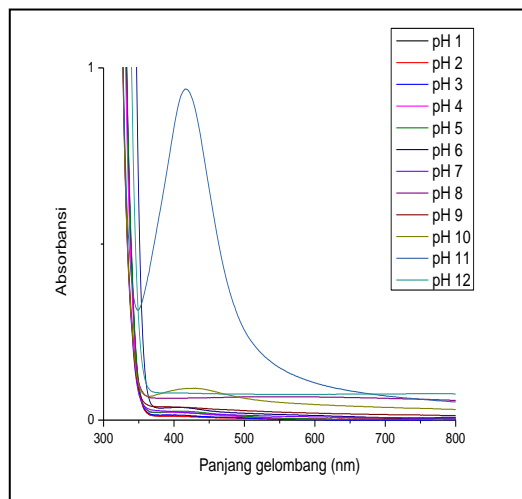
Larutan yang memiliki pH asam tidak mengalami perubahan warna sedangkan larutan yang memiliki pH basa menunjukkan perubahan warna dari bening menjadi warna kuning seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2



Gambar 2. Warna koloid nanopartikel perak hasil sintesis dengan prekursor AgNO_3 1×10^{-4} sampai 5×10^{-4} mol L^{-1} pada pH 11 dengan reduktor asam o-hidroksi benzoat.

Warna kuning pada larutan terbentuk karena adanya struktur nanopartikel dalam sampel yang memiliki *surface plasmon resonance* (SPR) tertentu. Nanopartikel perak terbentuk pada pH basa karena pada kondisi basa proton dari gugus hidroksi dan karboksilat (gugus aktif) pada turunan asam benzoat akan terdeprotonasi membentuk muatan negatif yang menyebabkan keaktifan gugus tersebut dalam mengikat kation logam akan meningkat.

Data spektra UV/Vis pada Gambar 3 menunjukkan hasil yang sama dengan pengamatan secara visual warna yang terbentuk pada larutan nanopartikel perak yakni nanopartikel perak hasil reduksi menggunakan reduktor asam o-hidroksi benzoate terbentuk pada pH basa dan SPR dari nanopartikel perak terletak pada kisaran panjang gelombang 400-450 nm.

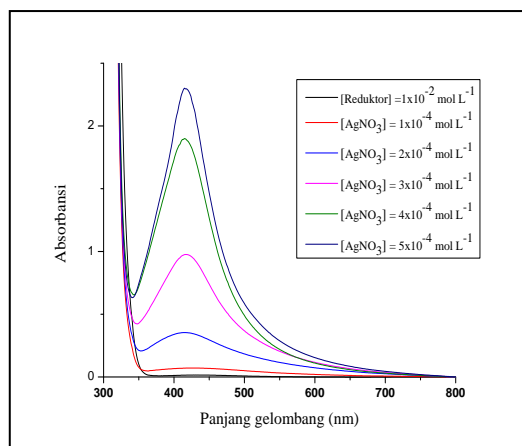


Gambar 3. Spektra UV/Vis nanopartikel perak dengan prekursor AgNO_3 3×10^{-4} mol L^{-1} pH 1 sampai pH 12 dengan reduktor asam o-hidroksi benzoat 1×10^{-2} mol L^{-1} .

Dari Gambar 3 diketahui pH maksimum reduktor adalah 11.

Pengaruh konsentrasi AgNO_3 terhadap absorbansi koloid nanopartikel perak

Konsentrasi prekursor AgNO_3 yang digunakan merupakan salah satu faktor yang berpengaruh dalam sintesis nanopartikel perak.



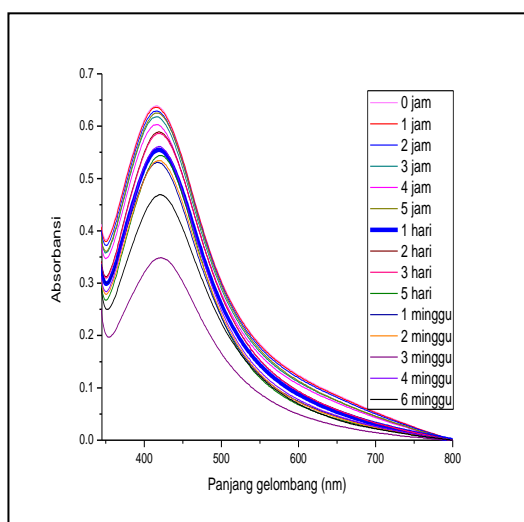
Gambar 4. Spektra UV/Vis nanopartikel perak dengan prekursor AgNO_3 1×10^{-4} sampai 5×10^{-4} mol L^{-1} .

Pengaruh konsentrasi AgNO_3 dapat dilihat dari absorbansi larutan yang terukur dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis yakni ketika konsentrasi AgNO_3 yang digunakan bertambah maka nilai absorbansi pada panjang gelombang serapan maksimum yang hampir berdekatan atau sama akan semakin meningkat, karena semakin banyak nanopartikel perak yang dihasilkan (Qin dkk., 2010).

Hasil pengukuran spektrofotometer UV/Vis untuk nanopartikel perak pada Gambar 4 menunjukkan bahwa dengan semakin besarnya konsentrasi garam prekursor yang digunakan maka absorbansi akan semakin besar.

Studi Kestabilan Nanopartikel Perak

Gambar 5 menunjukkan pergeseran absorbansi nanopartikel perak

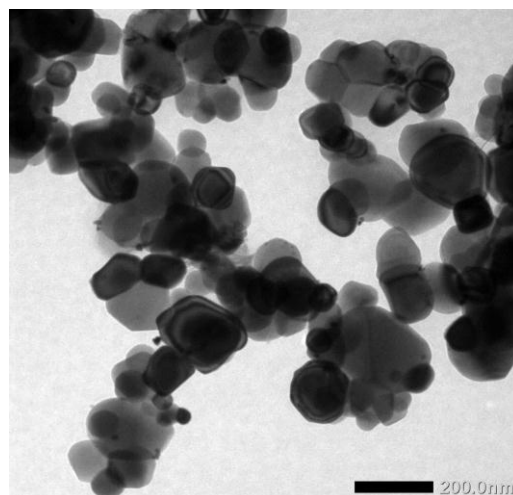


Gambar 5. Kestabilan nanopartikel perak hasil sintesis menggunakan prekursor AgNO_3 2×10^{-4} mol L^{-1} dengan reduktor asam o-hidroksi benzoat 1×10^{-2} mol L^{-1} pH 11.

Hasil pengukuran absorbansi menunjukkan bahwa nanopartikel perak yang dihasilkan cenderung stabil sampai minggu ke enam terlihat dari penurunan nilai absorbansi yang tidak terlalu signifikan. Pergeseran panjang gelombang maksimum untuk nanopartikel dengan reduktor AS cenderung tetap sampai pada minggu keenam yakni 415-419 nm hanya mengalami pergeseran panjang gelombang sebesar 6 nm

Karakterisasi Bentuk dan Ukuran Nanopartikel Perak

Hasil analisis TEM yang ditunjukkan pada Gambar 6 memperlihatkan bentuk morfologi yang kurang seragam dan ukuran partikel yang besar namun masih dalam skala nanometer. Hal ini dipengaruhi oleh terbentuknya agregat dari nanopartikel perak dan masih adanya ion Ag^+ yang belum tereduksi sempurna. Ukuran nanopartikel perak yang dihasilkan yakni $70 \pm 4,96$ nm.



Gambar 6. Bentuk nanopartikel perak hasil sintesis menggunakan prekursor AgNO_3 2×10^{-4} mol L^{-1} dan reduktor asam o-hidroksi benzoat 1×10^{-2} mol L^{-1} pH 11.

Ukuran dari nanopartikel perak dipengaruhi oleh jumlah electron besar yang dimiliki oleh Ag. Semakin stabil nanopartikel perak yang dihasilkan maka ukuran nanopartikel yang dihasilkan akan homogen dan tidak mudah membentuk agregat.

APLIKASI NANOPARTIKEL PERAK UNTUK ENHANCED OIL RECOVERY

Nanopartikel yang digunakan dalam proses EOR berfungsi untuk meningkatkan mobilitas, menurut penelitian Ershadi dkk, ukuran dari nanopartikel yang kecil dapat mengubah sifat tertentu dalam formasi dan mengurangi interaksi antar partikel sehingga rasio mobilitasnya dapat meningkat. Nanopartikel perak yang dihasilkan memiliki ukuran $70 \pm 4,96$ nm sehingga dapat digunakan untuk meningkatkan mobilitas minyak.

Nanopartikel juga dapat digunakan untuk mengurangi tegangan antar muka. Lan dkk, telah melakukan penelitian tentang efek dari nanopartikel SiO_2 yang merupakan surfaktan kationik terhadap IFT dan diperoleh hasil bahwa nilai IFT menurun karena nanopartikel mampu mengubah permukaan NP dari hidrofilik sepenuhnya menjadi sebagian hidrofobik. Nanopartikel perak yang dihasilkan dari penelitian ini bersifat kationik dan terdapat penambahan reduktor asam orto hidroksi benzoat yang bersifat polar sehingga diharapkan dapat menurunkan nilai IFT.

Esmailzadeh dkk, mempelajari dampak ZrO_2 pada sifat antarmuka dari surfaktan anionik. Mereka menemukan bahwa NP meningkatkan aktivitas permukaan surfaktan anionik dan menurunkan IFT antara air dan minyak. Joonaki

dan Ghanaatian menyelidiki efek oksida aluminium, oksida besi, dan silikon oksida pada IFT dan menemukan bahwa meningkatkan konsentrasi NP mengurangi IFT. Silikon oksida lebih efisien dalam mengurangi tegangan antar muka antara air dan minyak (Joonaki dan Ghanaatian, 2014).

KESIMPULAN

Reduksi ion Ag(I) dengan reduktor asam o-hidroksi benzoat yang juga berfungsi sebagai *stabilizer* dapat menghasilkan nanopartikel perak terbentuk pada pH basa. Nanopartikel perak stabil selama 6 minggu dengan ukuran $70 \pm 4,96$ nm. Nanopartikel perak yang berukuran nano dan stabilitasnya yang tinggi diharapkan dapat diaplikasikan untuk meningkatkan perolehan minyak mentah dengan cara meningkatkan mobilitas minyak dan mengurangi tegangan antar muka.

DAFTAR PUSTAKA

- E. Joonaki dan S.Ghanaatian, "The application of nanofluids for enhanced oil recovery: Effects on interfacial tension and coreflooding process," *Petroleum Science and Technology*, vol. 32, no. 21, pp. 2599–2607, 2014.
- Lu, Y.C., dan Chou K. S., A Simple and Effective Route for Synthesis of NanoSilver Colloidal Dispersions, *J.Chin. Ins.Chem. Eng.*, 39,673-678, 2008.
- Lva, Y., Liua, H., Wang, Z., Liu, S., Hao, L., Sang, Y., Lua, J., Wang, J., Boughton, R.I., Silver Nanoparticle-Decorated Porous Ceramic Composite for Water Treatment, *J. Membr. Sci.*, 331, 50, 2009.
- M. Ershadi, M. Alaei, A. Rashidi, A. Ramazani, and S. Khosravani, "Carbonate and sandstone reservoirs wettability improvement without using surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR)," *Fuel*, vol.153, articleno. 9007, pp.408–415, 2015.
- P. Esmailzadeh, N. Hosseinpour, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, and S. Arya, "Effect of ZrO₂ nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air-water and n-heptane-water interfaces," *Fluid Phase Equilibria*, vol I. 361, pp. 289–295, 2014.
- Q. Lan, F. Yang, S. Zhang, S. Liu, J. Xu, and D. Sun, "Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 302, no.1-3, pp.126–135, 2007.
- Qin, Y., Ji, X., Jing, J., Liu, H., Wu, H., dan Yang, W., Size Control Of Spherical Silver Nanoparticles by Ascorbic Acid Reduction, *Colloids. Surf. A.*, 375,172, 2010.
- Renteria, V.M., dan Macedo, G., Modelling of Optical Absorption of Silver Nanoparticles Embedded in Sol-Gel Glasses, *Chem. Phys*, 91, 88-93, 2005.
- Vanýsek, P., *Electrochemical Series, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.
- Wahyudi, T., dan Rismayani, S., Aplikasi Nanoteknologi pada Bidang Tekstil, *Arena Tekstil*, 23(2), 59-109, 2008.