



Adsorpsi Surfaktan Nonionik Alkil Poliglikosida pada Antarmuka Fluida-Fluida

Adisalamun¹, Djumali Mangunwidjaja², Ani Suryani², Titi Candra Sunarti², Yandra Arkeman²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh

²Departemen Teknologi Industri Pertanian, FATETA, Institut Pertanian Bogor

E-mail: adisalamun@yahoo.com

Abstract

Nonionic surfactants have been used extensively in various industrial applications such as cleaning, personal care, crop protection, paint and coating, textile finishing, emulsion stabilization, food and leather processing. In this study, we have studied the adsorption of three nonionic surfactants of alkyl polyglycoside, namely commercial APG from Cognis and APG produced from glucose as well as APG synthesized from sago starch, at fluid-fluid interfaces. The variation of surface and interfacial tension with the concentration of surfactant in the bulk was studied, and the data were fitted using a surface equation of state derived from the Langmuir isotherm. The agreement between $\gamma(c)$ data and Langmuir isotherm model was very good.

Keywords: adsorption, air/water interface, interfacial tension, surface tension

1. Pendahuluan

Surfaktan nonionik merupakan bahan yang penting dalam berbagai produk industri seperti pada proses pembuatan sabun (Ivanov dkk., 2010), sebagai pembersih, *personal care*, proteksi tanaman, cat dan *coating*, stabilitas emulsi, pangan dan pengolahan kulit (Giribabu dan Ghosh, 2007). Pengaruh beberapa surfaktan nonionik terhadap tegangan permukaan dan tegangan antarmuka pada antarmuka air-udara dan air-minyak telah dipelajari (Ferrari dkk., 1997; Campanelli dan Wang, 1997). Dari pengeplotan tegangan antarmuka (γ) versus konsentrasi surfaktan dalam badan larutan (c), jumlah surfaktan yang teradsorpsi pada antarmuka dapat ditentukan. Persamaan keadaan permukaan yang diturunkan dari isotherm Langmuir atau Frumkin dapat digunakan untuk mencocokkan data-data ini.

Perilaku tegangan permukaan dari larutan surfaktan encer penting di berbagai bidang aplikasi, dan di dalam proses biologi dan biokimia. Ini mempengaruhi *foamability* dan stabilitas busa, *wettability*, aliran *coating*, dan pembentukan busa-sabun (Chang dan Franses, 1995). Misalnya, jika buih pestisida memiliki tegangan permukaan rendah, buih pestisida dapat tersebar menjadi tetesan-tetesan kecil, yang akan menyebar lebih mudah pada daun (Knoche dkk., 1991). Karena alasan ini, surfaktan digunakan sebagai bahan tambahan dalam pestisida. Dalam *enhanced oil recovery*, sering digunakan busa encer untuk meningkatkan efisiensi penyapuan dalam proses pendesakan

(*flooding*) karbon dioksida. Aliran dalam kapiler dan media berpori dipengaruhi oleh tegangan permukaan. Dalam sistem bioproses, tegangan permukaan mempengaruhi tingkat oksigenasi air dengan mempengaruhi koefisien perpindahan massa. Tegangan permukaan juga penting dalam pemrosesan metal dan tekstil, produksi pulp dan kertas, dan formulasi farmasi (Chang dan Franses, 1995).

Dalam penelitian ini diteliti adsorpsi tiga surfaktan nonionik alkil poliglikosida (APG) (APG komersial dan APG hasil penelitian baik dari glukosa maupun dari pati sagu) pada antarmuka air-udara. Tegangan permukaan dan tegangan antarmuka diukur dan datanya dicocokkan dengan persamaan keadaan permukaan yang diturunkan dari isotherm Langmuir. Persamaan keadaan mencirikan adsorpsi dan memberikan informasi mengenai cakupan (*coverage*) permukaan, laju adsorpsi dan desorpsi, dan luas yang ditempati oleh molekul surfaktan pada antarmuka.

Untuk konsentrasi surfaktan di bawah *critical micelle concentration* (CMC), konsentrasi permukaan Γ pada antarmuka ditentukan dari *slope* grafik γ vs $\ln c$ pada temperatur konstan, berdasarkan persamaan adsorpsi Gibbs dengan asumsi larutan encer ideal:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right) \quad (1)$$

dimana γ adalah tegangan permukaan atau tegangan antarmuka dan c adalah konsentrasi surfaktan dalam badan larutan,

R adalah konstanta gas, dan T adalah temperatur absolut. Isoterm non-linier yang paling umum digunakan adalah isoterm Langmuir, dimana konsentrasi permukaan dapat dihubungkan dengan konsentrasi surfaktan dalam badan larutan dengan:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K_L c}{1 + K_L c} \quad (2)$$

Disini Γ_{∞} adalah kapasitas adsorpsi atau konsentrasi permukaan maksimum. Nilainya tergantung pada luas permukaan minimum yang diduduki oleh molekul surfaktan yang teradsorpsi. Tetapan adsorpsi kesetimbangan Langmuir, K_L , adalah rasio konstanta laju antara adsorpsi dan desorpsi. Model isoterm Langmuir mengasumsikan baik larutan maupun antarmuka adalah ideal. Untuk surfaktan nonionik, CMC biasanya terletak antara 0,01 dan 0,1 mol/m³, yang benar-benar kecil. Oleh karena itu, kondisi ideal dalam badan fase dipenuhi. Untuk surfaktan nonionik, tidak ada interaksi ionik yang nyata antara molekul surfaktan yang teradsorpsi pada antarmuka. Namun, karena antarmuka mendekati jenuh (yaitu, bila $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$) rantai polimerik dari molekul-molekul surfaktan dapat berinteraksi satu sama lainnya. Karena itu, model Langmuir diharapkan akan berlaku pada konsentrasi surfaktan di bawah CMC. Dengan menyisipkan Pers. (2) ke dalam Pers. (1) diperoleh:

$$d\gamma = -RT\Gamma_{\infty} \left(\frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) d \ln c \quad (3)$$

Jika tegangan antarmuka antara dua fase fluida yang bebas surfaktan dinyatakan dengan γ_0 , integrasi Pers.(3) menghasilkan:

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + K_L c) \quad (4)$$

Persamaan (4) dikenal dengan *persamaan keadaan permukaan*. Tujuan dari persamaan keadaan ini adalah untuk menghilangkan konsentrasi permukaan (Γ) dari isoterm adsorpsi dan menghubungkan tegangan permukaan secara langsung dengan konsentrasi surfaktan dalam badan larutan (c). Persamaan ini mempunyai dua parameter yang tidak diketahui, yaitu Γ_{∞} dan K_L , yang dapat diperoleh dengan mencocokkan harga percobaan γ terhadap c .

2. Metodologi

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah surfaktan nonionik alkil poliglikosida

(APG), yaitu APG komersial (APG-K) yang diperoleh dari Cognis dan APG hasil penelitian, yaitu APG yang dihasilkan dari glukosa (APG-G) dan APG yang dihasilkan dari pati sagu (APG-PS). Xilen dibeli di toko bahan kimia Frisconina Bogor. Pengukuran tegangan permukaan dan tegangan antarmuka menggunakan metode cincin du Nouy.

2.2 Pengukuran Tegangan Permukaan

Dibuat larutan surfaktan APG, baik komersial maupun yang dihasilkan, dengan beragam konsentrasi kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia dan diletakkan di atas dudukan tensiometer. Posisi alat diatur agar horizontal dengan *water pass* dan diletakkan pada tempat yang bebas dari gangguan. Suhu cairan diukur dan dicatat. Selanjutnya cincin platinum dicelupkan ke dalam sampel tersebut (lingkaran logam tercelup ± 3 mm di bawah permukaan cincin). Skala vernier tensiometer diatur pada posisi nol dan jarum penunjuk harus berada pada posisi terhimpit dengan garis pada kaca. Selanjutnya kawat torsi diputar perlahan-lahan sampai film cairan tepat putus, saat film cairan tepat putus, skala dibaca dan dicatat sebagai nilai tegangan permukaan.

2.3 Pengukuran Tegangan Antar Muka

Pengukuran tegangan antarmuka hampir sama dengan pengukuran tegangan permukaan. Tegangan antarmuka menggunakan dua cairan yang berbeda tingkat kepolarannya, yaitu larutan surfaktan dengan beragam konsentrasi dan xilen (1:1). Larutan surfaktan APG dengan berbagai konsentrasi terlebih dahulu dimasukkan ke dalam wadah sampel, kemudian dicelupkan cincin platinum ke dalamnya (lingkaran logam tercelup ± 3 mm di bawah permukaan cincin). Setelah itu, secara hati-hati larutan xilen ditambahkan di atas larutan surfaktan sehingga sistem terdiri atas dua lapisan. Kontak antara cincin dan larutan xilen sebelum pengukuran harus dihindari. Setelah tegangan antarmuka mencapai kesetimbangan, yaitu benar-benar terbentuk dua lapisan terpisah yang sangat jelas, pengukuran selanjutnya dilakukan dengan cara yang sama pada pengukuran tegangan permukaan.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Tegangan Permukaan

Gambar 1 menunjukkan ragam tegangan permukaan air pada berbagai konsentrasi APG dalam larutan. Tegangan permukaan

berkurang dengan meningkatnya konsentrasi APG di dalam larutan. Hal ini dikarenakan APG larut dalam air, maka APG bermigrasi ke permukaan air sehingga mengurangi tegangan permukaannya. Sebaliknya, bagian yang hidrofobik dari molekul menarik (*repeals*) molekul air, yang bergerak ke atas ke udara sedangkan kepala dari molekul tetap dalam air, ini mengakibatkan reduksi tegangan permukaan pada batas air-udara. Kenaikan konsentrasi APG akan meningkatkan migrasi molekul-molekul ke permukaan hingga konsentrasi tertentu dimana permukaan menjadi jenuh. Pada titik ini molekul-molekul APG masih di dalam badan larutan kemudian membentuk misela, dimana ekor-ekor APG berkumpul dalam misela, dengan kepala molekul-molekul APG terbentuk pada permukaan bagian luar misela. Bila konsentrasi CMC ini tercapai tidak ada lagi perubahan harga tegangan permukaan dari larutan. Hasil ini sesuai dengan hasil penelitian El-Sukkary dkk., (2008) dan Ware dkk., (2007). Mereka juga mendapatkan tegangan permukaan air berkurang dengan meningkatnya konsentrasi APG di dalam larutan hingga konsentrasi tertentu. Di luar konsentrasi ini tidak ada penurunan tegangan permukaan lagi.

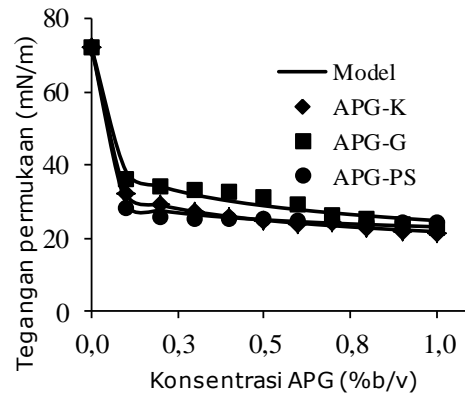
Perhitungan harga parameter-parameter persamaan keadaan permukaan, yaitu K_L dan Γ_{∞} dapat dilakukan dengan cara optimasi non linear multi variabel, yaitu dengan meminimumkan jumlah kuadrat kesalahan antara data tegangan permukaan yang diukur atau percobaan dan harga prediksi atau model. Deviasi rata-rata kuadrat didefinisikan dengan:

$$\Delta\gamma \equiv \left[\frac{\sum (\gamma_{perc} - \gamma_{mod})^2}{n} \right]^{1/2} \quad (5)$$

dimana n adalah jumlah titik-titik data. Model akan dianggap berhasil jika $\Delta\gamma$ sama dengan atau lebih kecil dari kesalahan yang ditentukan dalam pengukuran tegangan permukaan dan tegangan antarmuka, dimana kesalahan yang ditetapkan adalah 1 mN/m. Kualitas pencocokan kemudian dikategorikan dengan 'baik' bila $\Delta\gamma$ di bawah 1 mN/m, 'jelek' bila $\Delta\gamma$ dari 1 hingga 3 mN/m, dan 'sangat jelek' bila $\Delta\gamma$ melebihi 3 mN/m (Prosser dan Franses, 2001).

Metode optimasi non linier multi variabel yang digunakan adalah metode Nelder-Mead dengan bantuan paket perangkat lunak Matlab. Hasil optimasi parameter-parameter persamaan keadaan permukaan, K_L dan Γ_{∞}

untuk tegangan permukaan dapat dilihat pada Tabel 1.



Gambar 1. Tegangan permukaan air pada berbagai konsentrasi APG dalam larutan.

Dengan menggunakan data K_L dan Γ_{∞} hasil optimasi dan Pers. (4) dapat dicari nilai tegangan permukaan model. Grafik dari tegangan permukaan model dan tegangan permukaan APG komersial dan APG hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 1. Tegangan permukaan yang difit dengan persamaan keadaan permukaan (model) ditunjukkan dengan garis padat pada Gambar 1. Dari harga $\Delta\gamma$ pada Tabel 1 menunjukkan bahwa pencocokan Pers. (4) dengan data percobaan sangat baik, kecuali untuk APG-G yang menunjukkan fit yang jelek.

Dari harga Γ_{∞} menunjukkan bahwa lebih banyak molekul-molekul surfaktan APG-G yang terakomodasi pada antarmuka air-udara daripada surfaktan APG-PS dan APG-K. Dari harga Γ_{∞} luas permukaan minimum per molekul yang diadsorpsi (A_{min}) dapat diperoleh dengan persamaan (Prosser dan Franses, 2001).

$$A = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \quad (6)$$

dimana A_{min} dinyatakan dalam m^2 dan N_A adalah bilangan Avogadro.

Luas A_{min} tergantung pada sifat surfaktan dan antarmuka. Kolom terakhir dari Tabel 1 menyajikan luas permukaan yang ditempati oleh sebuah molekul pada antarmuka. Terlihat bahwa molekul APG-PS menempati luas yang lebih besar pada antarmuka air-udara dibandingkan APG-G dan APG-K sehingga proses adsorpsinya juga lebih besar.

Tabel 1. Nilai parameter-parameter persamaan keadaan permukaan untuk tegangan permukaan

Surfaktan	K_L	Γ_∞ (mol/m ²)	$\Delta\gamma$ (mN/m)	A_{min} (m ²)
APG-G	3.190,46	$2,36 \times 10^{-6}$	1,572	$7,04 \times 10^{-19}$
APG-PS	49.981.456,49	$1,11 \times 10^{-6}$	0,961	$1,50 \times 10^{-18}$
APG-K	64.180,59	$1,83 \times 10^{-6}$	0,283	$9,07 \times 10^{-19}$

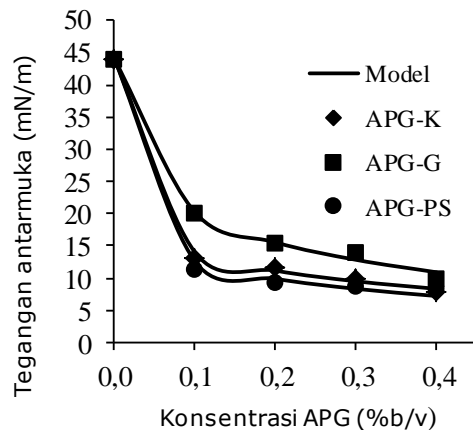
Tabel 2. Nilai parameter-parameter persamaan keadaan permukaan untuk tegangan antarmuka

Surfaktan	K_L	Γ_∞ (mol/m ²)	$\Delta\gamma$ (mN/m)	A_{min} (m ²)
APG-G	22.019,27	$2,72 \times 10^{-6}$	0,785	$6,10 \times 10^{-19}$
APG-PS	44.589.740,79	$1,57 \times 10^{-6}$	0,940	$1,06 \times 10^{-18}$
APG-K	14.563.675,72	$1,65 \times 10^{-6}$	0,575	$1,01 \times 10^{-18}$

Konstanta kesetimbangan (K_L) untuk adsorpsi dan desorpsi pada antarmuka air-udara cukup tinggi. Harga K_L untuk APG-PS jauh lebih tinggi dibandingkan harga K_L untuk APG-K dan APG-G. Ini menandakan laju adsorpsi pada APG-PS lebih cepat. Sedangkan laju adsorpsi pada APG-G lebih lambat.

3.2 Tegangan Antar Muka

Untuk tegangan antarmuka, harga parameter dari persamaan keadaan permukaan, K_L dan Γ_∞ , hasil optimasi dapat dilihat pada Tabel 2. Gambar 2 menunjukkan ragam tegangan antarmuka air-xilen pada berbagai konsentrasi APG dalam larutan. Dari harga $\Delta\gamma$ pada Tabel 2 menunjukkan bahwa pencocokan Pers. (4) dengan data percobaan sangat baik untuk ketiga surfaktan yang digunakan, dimana $\Delta\gamma$ di bawah 1 mN/m.

**Gambar 2.** Tegangan antarmuka air-xilen pada berbagai konsentrasi APG dalam larutan.

Dari harga konsentrasi permukaan maksimum (Γ_∞) pada Tabel 2 dan Tabel 1 terlihat bahwa lebih banyak molekul-molekul APG-G dan APG-PS yang terakomodasi pada antarmuka air-xilen dibandingkan air-udara, sedangkan pada APG-K molekul-molekulnya lebih banyak tertampung pada antarmuka air-udara dibandingkan air-xilen. Luas

permukaan dari molekul APG-G dan APG-PS lebih banyak menempati pada antarmuka air-udara dibandingkan air-xilen. Harga konstanta kesetimbangan (K_L) pada antarmuka air-xilen lebih tinggi daripada antarmuka air-udara.

4. Kesimpulan

Adsorpsi surfaktan non ionik APG pada antarmuka fluida-fluida telah dipelajari. Tegangan permukaan dan tegangan antarmuka didapatkan menurun dengan naiknya konsentrasi surfaktan. Tegangan antarmuka sangat dipengaruhi oleh konsentrasi surfaktan dibandingkan dengan tegangan permukaan sehingga tegangan antarmuka mencapai kejenuhan pada konsentrasi surfaktan yang lebih rendah. Persamaan keadaan permukaan yang diturunkan dari isoterm Langmuir telah dicocokkan dengan data tegangan permukaan dan tegangan antarmuka dan menunjukkan hasil yang sesuai antara model dan data.

Daftar Pustaka

- Campanelli, J. R., Wang, X. (1997) Effect of neck formation on the measurement of dynamic interfacial tension in a drop volume tensiometer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 190, 491–496.
- Chang, C. H., Franses, E. I. (1995) Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 100, 1–45.
- El-Sukkary, M. M. A., Syed, N. A., Aiad, I., El-Azab, W. I. M. (2008) Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 11(2), 129–137.
- Ferrari, M., Liggieri, L., Ravera, F., Amodio, C., Miller, R. (1997) Adsorption kinetics of alkylphosphine oxides at water/hexane interface. 1. Pendant

- drop experiments, *Journal of Colloid and Interface Science*, 186, 40–45.
- Giribabu, K., Ghosh, P. (2007) Adsorption of nonionic surfactants at fluid–fluid interfaces: Importance in the coalescence of bubbles and drops, *Chemical Engineering Science*, 62, 3057–3067.
- Ivanov, I. B., Danov, K. D., Dimitrova, D., Boyanov, M., Ananthapadmanabhan, K. P., Lips, A. (2010) Equations of state and adsorption isotherms of low molecular non-ionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 354, 118–133.
- Knoche, M., Tamura, H., Bukovac, M. J. (1991) Performance and stability of the organosilicone surfactant L-77: effect of pH, concentration, and temperature, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 202–206.
- Prosser, A. J., Franses, E. I. (2001) Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air–water interface: review and evaluation of equilibrium models. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178, 1–40.
- Ware, A. M., Waghmare, J. T., Momin, S. A. (2007) Alkylpolyglycoside: Carbohydrate based surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28, 437–444.

REKAYASA