



Pembuatan Surfaktan Di Alkil Karbohidrat dari Alga

Mahreni¹, dan Renung Reningtyas²

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri,
Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta
Jl. SWK Lingkar Utara Condong Catur Yogyakarta, Indonesia (55283)

Email : mahreni_03@yahoo.com

Abstract

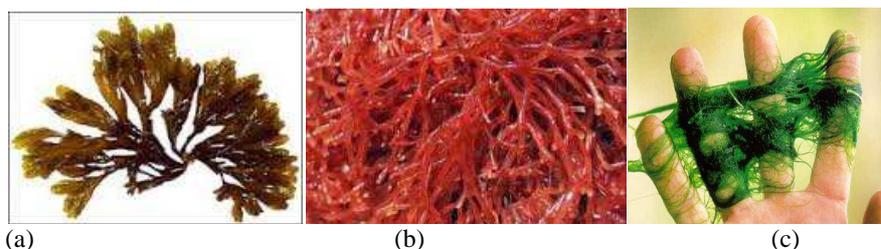
*Surfactant (surface active agent) has capability to decrease surface tension, interfacial tension and increase emulsion stability. Most of surfactant used in industry is produced from petroleum based. As petroleum is limited resources, the development of surfactant using renewable resources is more needed. Macro algae contain rich of polysaccharides such as agarose, carrageenans, and alginates. Some research has been done to study the production of new bio surfactant through the reaction of these polysaccharides with alcohol and lipid acid to promote high hydrophobic and hydrophilic site. This paper compared the production and the characterization of new biosurfactant, di-alkyl carbohydrate, from various macro algae such as brown algae (*Sargasum sp*), red algae (*Euchema cottonii*), and green algae. The main process was the extraction of polysaccharides at temperature of 80°C, followed by esterification. Result indicated that all surfactant produced could create oil in water emulsion system. Interfacial Tension tests were found in the range of 0,8 to 3,96 dyne/cm with surfactant concentration 1-2,5% respectively. Fourier Transfer Infrared analysis has indicated that the product contain ester bond which lead to surfactant formation.*

Keywords: *algae, surfactant, alkyl carbohydrate, interfacial tension*

Pendahuluan

Alga terbagi menjadi dua golongan yaitu mikroalga (alga uniseluler) dan makroalga (alga membentuk koloni). Alga mengandung bahan organik alamiah seperti karbohidrat atau polisakarida, protein, slipid, vitamin, dan mineral (Jung et al, 2012). Alga dapat dimanfaatkan sebagai gelling agent, stabilizer, emulsifier agent, pensuspesi, pendispersi yang berguna dalam berbagai industri seperti industri makanan, minuman, farmasi dan kosmetik, maupun industri lainnya seperti cat tekstil, film, makanan ternak, keramik, kertas, fotografi dan lain- lain. Namun, pemanfaatan alga di Indonesia masih belum optimal dan sebagian diekspor dalam bentuk mentah dengan nilai ekonomi yang rendah. Untuk meningkatkan nilai ekonomi alga, maka diperlukan diversifikasi produk alga, misalnya alga sebagai surfaktan (penurun tegangan muka).

Surfaktan telah umum digunakan sebagai bahan pengemulsi karena dapat menurunkan tegangan antar permukaan. Kemampuan surfaktan untuk menurunkan tegangan permukaan bergantung pada gugus hidrofil yang suka air dan bagian hidrofob yang tidak suka air. Surfaktan telah banyak digunakan dalam industri makanan, farmasi, perminyakan, dan industri kimia lain. Saat ini sebagian besar surfaktan masih banyak diproduksi dari bahan turunan minyak bumi, yang mana bahan ini tergolong bahan tidak terbarukan. Produksi surfaktan dari alga merupakan produk ramah lingkungan karena bersumber dari bahan terbarukan. Penggunaan makroalga sebagai bahan baku pembuatan surfaktan akan dibahas lebih lanjut dalam makalah ini. Penelitian ini difokuskan pada proses produksi surfaktan dari berbagai jenis makroalga, yaitu alga coklat (*Sargasum sp*), alga perang (*Eucheuma cottoni*) dan alga hijau.



Gambar 1. Contoh jenis alga: Alga coklat (a), Alga perang (b), Alga hijau (c)



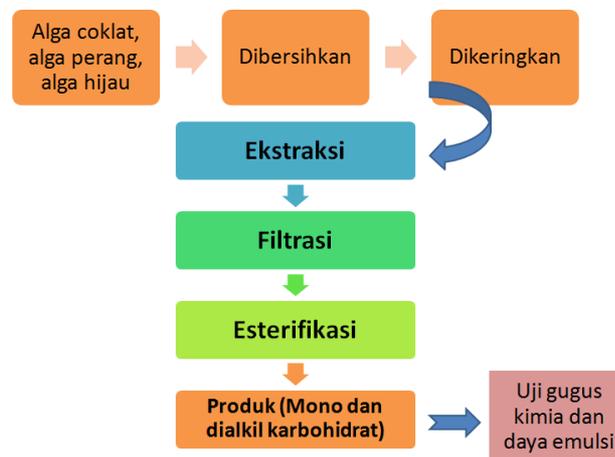
Polisakarida yang terkandung dalam alga sudah bersifat sebagai emulsifier (surfaktan), akan tetapi masih bersifat hidrofilik atau kurang hidrofobik, sehingga pemanfaatannya masih terbatas. Gugus hidrofilik pada senyawa dialkil karbohidrat dari bahan baku makro alga (alga coklat, perang dan hijau) adalah gugus hidroksida (OH) yang terikat pada atom C (karbon) karbohidrat sedangkan gugus hidropobik adalah gugus alkil yang terikat pada atom C nomor 6 pada setiap monomer karbohidrat.

Untuk meningkatkan sifat hidrofob alga, dalam penelitian ini telah dilakukan ekstraksi karbohidrat pada alga dilanjutkan dengan reaksi esterifikasi karbohidrat alga menghasilkan dialkil-karbohidrat yang bersifat sebagai surfaktan. Ekstraksi karagenan dari *Eucheuma cottonii* menggunakan basa meningkatkan kekuatan gel dan mengurangi kandungan sulfat (Distantina dkk., 2011). Proses ekstraksi pada penelitian ini dilakukan dengan suasana basa sehingga diperoleh komponen aktif yang berupa ekstrak karbohidrat, dimana alga coklat berupa alginat, alga perang berupa karagenan dan alga hijau berupa agarose. Alginat adalah polimer polisakarida yang terdiri dari monomer α -L asam guluronat (G) dan β -D asam manuronat (M), atau dapat berupa kombinasi dari kedua monomer tersebut. Karagenan terdiri dari unit D-galaktosa yang berulang dan anhidrogalaktosa yang mungkin atau mungkin tidak tersulfatasi. Sedangkan agarose merupakan suatu asam sulfurik, ester dari galaktan linier. Agar-agar berada pada fasa solid di suhu 32-39°C dan pada fasa cair di atas suhu 85°C (Lobban dan Wynne, 1981 dalam Jung et al, 2012).

Setelah komponen aktif terpisah dari residunya, selanjutnya esterifikasi komponen aktif (ekstrak) menggunakan asam karboksilat. Asam karboksilat yang digunakan tidak terbatas asam karboksilat rantai pendek seperti asam butirat, propanota atau asam sitrat. Untuk meningkatkan sifat hidropobitas komponen aktif makroalga dapat menggunakan asam karboksilat rantai panjang seperti asam stearat, asam oleat, asam laurat dan lain lain. Semakin panjang rantai alkil semakin tinggi sifat hidropobik alkil karbohidrat. Penentuan rantai alkil dari asam karboksilat tergantung tujuan penggunaan surfaktan alkil-karbohidrat. Untuk mengemulsikan minyak mentah dan air diperlukan surfaktan yang mempunyai sifat hidropobitas tinggi dan memerlukan rantai alkil panjang seperti alkil dari asam stearat atau oleat.

Metodologi

Penelitian dilakukan untuk menghasilkan ester dialkil –karbohidrat yaitu: Isopropil stearil alginat, Isopropil oleil karagenan, Isopropil oleil agarose. Secara garis besar, penelitian dilakukan melalui dua tahap yaitu : pemisahan karbohidrat dari alga (ekstraksi) dan esterifikasi. Cara pemisahan karbohidrat berbeda untuk masing masing jenis alga. Karbohidrat yang telah dipisahkan direaksikan dengan asam karboksilat. Dalam penelitian ini digunakan 2 macam asam karboksilat yaitu asam stearat dan asam oleat. Proses penelitian digambarkan dengan diagram alir pada gambar 2.



Gambar 2. Diagram alir proses pembuatan dialkil karbohidrat

Pada pembuatan surfaktan dari alga coklat, 10 gram *Sargassum sp.* kering dihaluskan kemudian diekstraksi dalam 200 ml larutan Na_2CO_3 2%. Sedangkan pada alga perang, dan alga hijau, 10 gram alga kering dihaluskan dan diekstraksi dengan 500 ml larutan NaOH . Proses ekstraksi dilanjutkan dengan filtrasi dengan kertas saring. Pada esterifikasi, filtrat hasil ekstraksi direaksikan dengan IPA dan asam karboksilat dengan perbandingan tertentu selama 5 jam. Detail proses produksi masing-masing alga dipaparkan pada tabel 1.

Tabel 1. Variabel pada Proses Pembuatan Alkil Karbohidrat dari Berbagai Jenis Alga

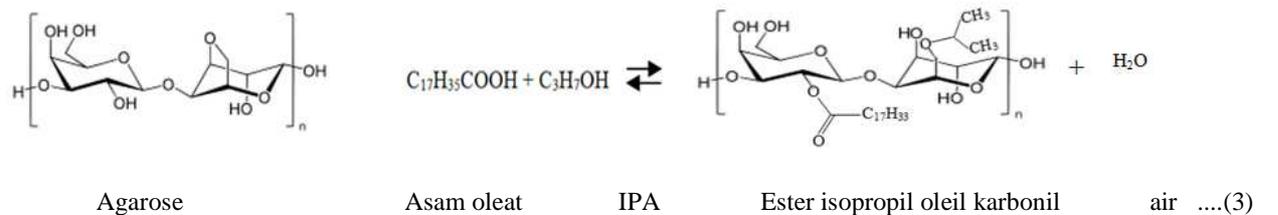
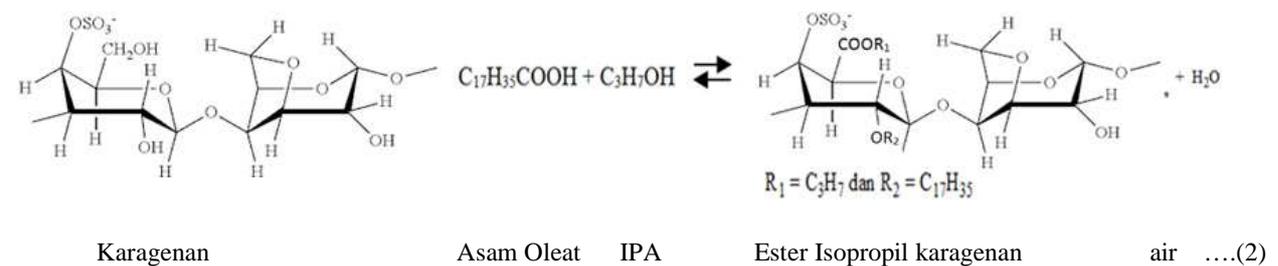
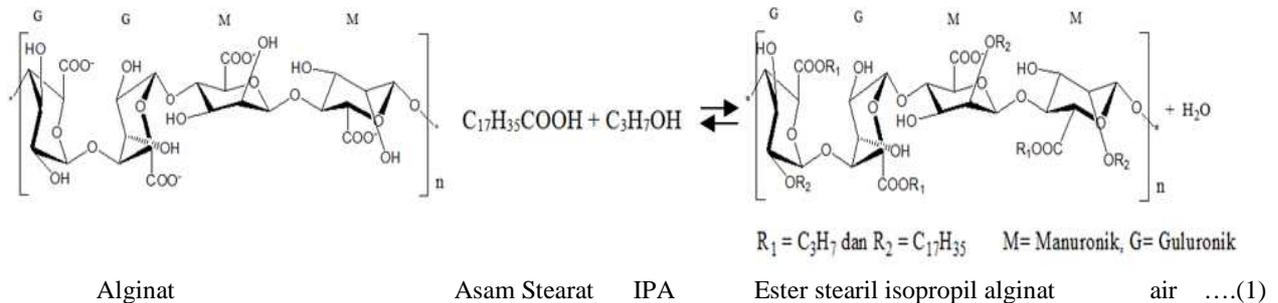
Jenis alga	Karbohidrat yang diekstrak	Bahan tambahan saat Ekstraksi	Waktu ekstraksi	Suhu ekstraksi	Bahan aktif untuk esterifikasi	Waktu esterifikasi	Suhu esterifikasi
Alga coklat (<i>Sargasum sp</i>)	Alginat	Na ₂ CO ₃	5 jam	80°C	IPA dan asam stearat	5 jam	80°C
Alga perang (<i>Eucheuma cottonii</i>)	Karagenan	NaOH 2% berat	5 jam	80°C	IPA dan asam oleat	5 jam	80°C
Alga hijau	Agarose	NaOH 1.5% berat	4 jam	80°C	IPA dan asam oleat	2 jam	80°C

Ekstraksi

Proses ekstraksi dengan natrium karbonat digunakan untuk mengesktrak alginat dari alga coklat, sedangkan untuk mengekstrak karagenan dari alga perang dan agrose dari alga hijau digunakan larutan basa. Suasana basa sangat esensial dalam pembentukan gel pada saat ekstraksi. Selain itu, ekstraksi alga perang menggunakan larutan basa digunakan untuk memisahkan gugus sulfat dari karagenan.

Esterifikasi

Senyawa dialkil-karbohidrat merupakan hasil reaksi esterifikasi antara gugus OH yang terikat pada setiap monomer karbohidrat dengan gugus asam dari asam karboksilat dan alkohol, sehingga terdapat 2 alkil. Adanya alkil yang bergabung dengan gugusan karbohidrat inilah yang memperkuat daya hidrofob surfaktan, disamping adanya gugus hidrofilik OH. Reaksi esterifikasi alga dan asam karboksilat ditunjukkan oleh persamaan (1) untuk alginat pada alga coklat, (2) untuk karagenan pada alga perang dan (3) untuk agrose pada alga hijau.



Adanya gugus asam yang terikat pada atom C nomor 6 pada alginat, karagenan maupun agrose akan menghalangi terbentuknya ester sehingga perlu dideaktivasi dengan cara mereaksikan karbohidrat tersebut dengan alkohol, dalam penelitian ini memakai isopropil alkohol (IPA). IPA akan bereaksi esterifikasi dengan gugus asam tersebut. Setelah gugus asam tidak aktif maka gugus (-OH) pada alga akan dengan mudah bereaksi dengan (COOH) pada asam lemak bebas dan menghasilkan ester.

Analisis

Analisis yang dipakai pada penelitian ini adalah analisis kestabilan emulsi minyak-air, uji tegangan antar muka (IFT) dan analisis gugus fungsi FTIR (*Fourier Transform infra Red*). Analisis kestabilan emulsi dilakukan dengan mengambil sejumlah tertentu surfaktan kemudian ditambahkan air garam 3% dan minyak mentah dengan perbandingan yang sama. Campuran tersebut diaduk dan didiamkan pada tabung rekasi sambil diamati kestabilan emulsi yang terbentuk. Analisis IFT dilakukan pada suhu 60°C dengan kadar surfaktan 0.1% di dalam larutan garam 3%. Sedangkan FTIR digunakan untuk mengindikasikan adanya ester dari adanya gugus ikatan rantai C=C, C=O dan C-O yang terbentuk pada produk.

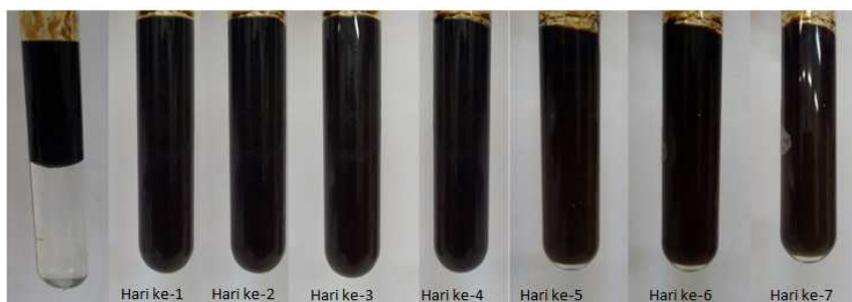
Hasil

Pada pembuatan surfaktan dari alga coklat, diperoleh surfaktan Isopropil stearil alginat (ISA) berupa fase padat pada suhu ruang. Berbeda dengan ISA, produk Isopropil oleil karagenan (IOK) dari alga perang berfase gel pada suhu ruang. Sedangkan Isopropil oleil agarose (IOA) dari alga hijau berfase cair kental. Aplikasi penggunaan ketiga surfaktan ini membutuhkan pengenceran atau pemanasan agar dapat tercampur dengan campuran yang akan diemulsikan. Pengenceran 16 kali dengan aquades memberikan hasil ISA berbentuk seperti pasta, sedangkan pemanasan hingga suhu 60 C menunjukkan ISA sudah mencair (Gambar 3).



Gambar 3. (a) Surfaktan Isopropil stearil alginat (ISA): tanpa pengenceran pada temperatur ruangan. (b) ISA setelah diencerkan 16 kali. (c) ISA dipanaskan sampai 60°C membentuk cairan kental berwarna kekuningan. (d) Surfaktan Isopropil oleil agarose (IOA)

Hasil uji kestabilan emulsi, ketiga jenis surfaktan (terbukti dapat mengemulsi campuran air dan minyak. Keseluruhan surfaktan yang terbentuk (bersifat *water in oil* (w/o). Isopropyl stearil alginat dapat membentuk emulsi stabil dengan konsentrasi surfaktan 0.25% volum total. Pada Isopropil oleil karagenan dan hanya diperlukan 0,2% volum total untuk mengemulsi air garam 3% dan minyak mentah. Sedangkan pada IOA dari alga hijau, dengan konsentrasi 1% volume sudah terbentuk emulsi stabil air-minyak sawit (Gambar 4). Campuran terbukti dapat stabil hingga 5 bulan.



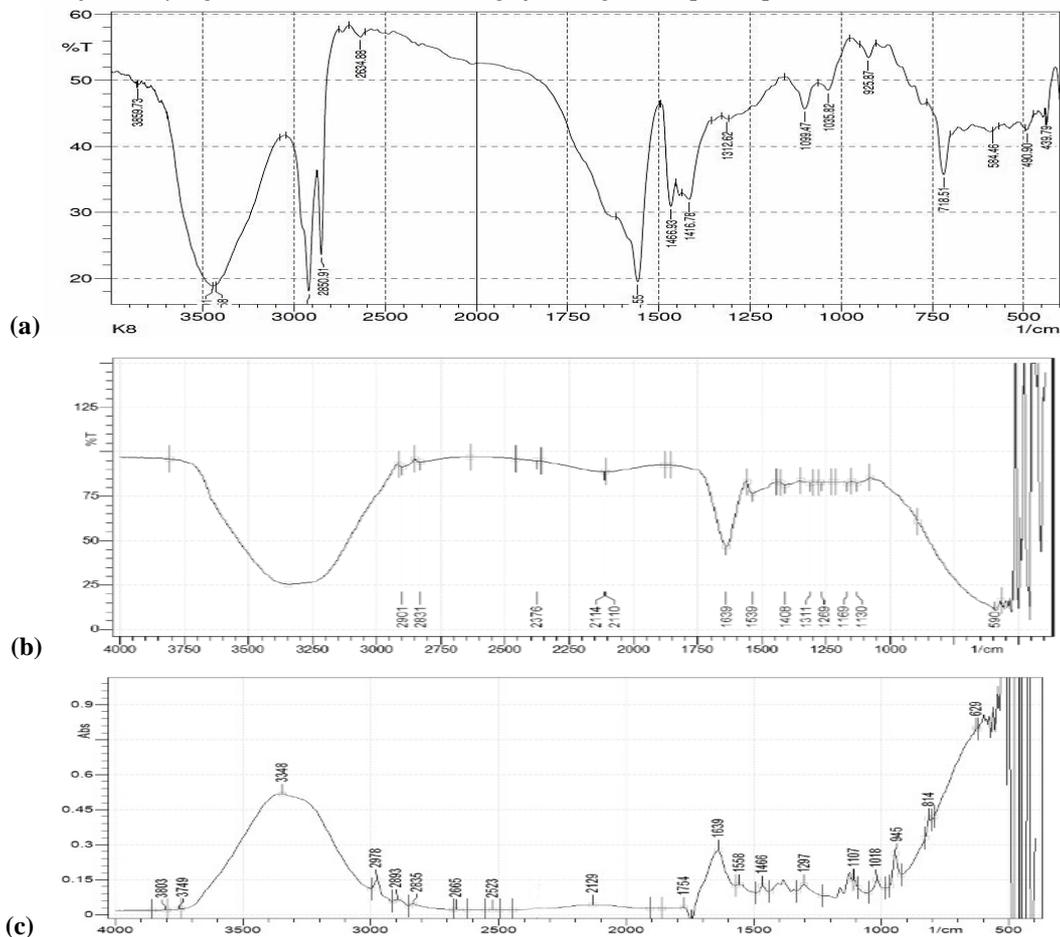
Gambar 4. Hasil uji kestabilan surfaktan Isopropil Oleil agarose dari alga hijau

Hasil uji tegangan antar muka (IFT) pada ketiga surfaktan dapat dilihat pada tabel 2. Tegangan antar muka Isopropil oleil alginat sudah mencapai 0,8 dyne/cm dimana ini adalah hasil terbaik dibandingkan dengan surfaktan yang Walaupun sudah bisa memberikan kestabilan, namun nilai IFT tersebut masih tergolong belum baik untuk kategori surfaktan. Misalnya pada pemanfaatan surfaktan untuk EOR (Enhanced Oil Recovery), disyaratkan hasil IFT diantara 10^{-2} - 10^{-3} dyne/cm. Untuk itu, hasil esterifikasi perlu dimurnikan lebih lanjut (Hambali, 2013).

Tabel 2. Karakteristik Surfaktan dari Berbagai Jenis Alga

Jenis alga	Produk	IFT (dyne/cm)	Hasil emulsi
Alga coklat (<i>Sargasum sp</i>)	Isopropyl-stearil alginat	0,8 dyne/cm.	Stabil pada emulsi air minyak sawit dengan konsentrasi 0,25% vol
Alga perang (<i>Eucheuma cottonii</i>)	Isopropil-oleil karagenan	2,99 dyne/cm	Stabil pada emulsi air minyak mentah 0.2 % vol
Alga hijau	Isopropil oleil agarose	3,96 dyne/cm	Stabil pada emulsi air minyak mentah dengan konsentrasi 1% vol

Hasil uji FTIR yang telah dilakukan untuk ketiga jenis alga ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil Analisa FTIR Isopropil-stearil alginat (a), Hasil Analisa FTIR Isopropil-oleil karagenan (b) dan Hasil Analisa FTIR Isopropil-oleil agarose (c)



Dari hasil FTIR alga perang pada gambar 5, ketiga surfaktan terdiindikasikan adanya cincin aromatik yang ditunjukkan oleh puncak gelombang $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Puncak vibrasi pada panjang gelombang $3250 - 3500$ menunjukkan adanya gugus OH (Daniel, 2011). Terbentuknya ester dapat ditandai dengan adanya puncak serapan pada puncak gelombang sekitar $1725-1750 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi C=O dan puncak gelombang 1150 cm^{-1} yang merupakan vibrasi C-O dari ester (Coates, 2000).

Dari hasil uji emulsi, pengukuran IFT dan analisis FTIR, dapat disimpulkan bahwa alga dapat digunakan sebagai bahan baku surfaktan. Surfaktan yang dihasilkan dari esterifikasi dengan asam karboksilat dan alkohol terbukti mampu mengemulsi campuran air garam dan minyak mentah dengan stabil.

Kesimpulan

Hasil uji fisis membuktikan bahwa penambahan surfaktan ke dalam campuran minyak mentah-air garam membentuk emulsi stabil sampai 5 bulan dengan dosis surfaktan hanya 0.25% atau 2500 ppm. Dari 3 jenis makroalga, daya emulsi surfaktan yang paling tinggi adalah alga coklat diikuti alga perang dan paling lemah adalah alga hijau. Hasil uji FTIR mengindikasikan terbentuknya ester sehingga dapat disimpulkan terbentuk surfaktan. Diperlukan pemurnian lebih lanjut untuk menghasilkan daya emulsi yang lebih kuat.

Ucapan terima kasih

Penulis menyampaikan terimakasih kepada Hibah DIKTI program Desentralisasi 2012-2013 atas dukungan dana, dan kepada Ir. Suryanto, Iqdam Aziz S., Andrio Yudha N, Gading Luciba, Akhmad Khamim, Bevil Mayhilda Y, dan Benny Salda atas kontribusi penelitiannya di Prodi Teknik Kimia Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta sehingga penelitian ini dapat berjalan dengan lancar.

Daftar Pustaka

- Coates, J., 2000, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 13, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Daniel, 2011, Sintesis Surfaktan Digliserida dan Monogliserida melalui Reaksi Gliserolisis Metil Kaprat, *Jurnal kimia Mulawarman*, 8, 2, 105-111
- Distantina, S., Wiratni, Moh. Fahrurrozi, and Rochmadi, 2011, Carrageenan Properties Extracted From *Eucheuma cottonii*, Indonesia, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 54 2011, 738-742
- Hambali, E., Ani Suryani, dan Mira Rivai, 2013, Proses pengembangan teknologi surfaktan mes dari metil ester minyak sawit untuk aplikasi eor/ior Dari skala lab ke skala pilot, *IPB International Convention Center, Bogor*.
- Jung, A., Seong-Rin L., Yoori Kim, and Jong Moon Park, 2012, Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery, *Bioresource Technology*, 135 (2013), 182-190
- Luciba, G., 2014, Pembuatan Emulsifier dari *Sargassum sp.*, Laporan Penelitian, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta, Indonesia.
- Syarifudin, Iqdam A., dan Andrio Yudha N., 2015, Pembuatan Surfaktan Untuk Enhanced Oil Recovery (Eor) dari Rumput Laut *Gracilaria sp.*, Laporan Penelitian, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta, Indonesia.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Suhartono (Univ. Jendral Ahmad Yani Bandung)

Notulen : Mitha Puspitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Harso Pawignya (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Hal apa yang dianalisa dan apakah sudah diuji ke dalam crude oil?

Jawaban : Gugus ester ditandai oleh hasil analisis FTIR. Dengan munculnya puncak absorbansi pada bilangan gelombang 1500-1750 cm^{-1} . (gugus C=O ester). Sudah dilakukan uji stabilitas emulsi untuk sistem campuran cair garam 3 % ditambah minyak mentah . Dengan dosis 0,25%, emulsi stabil sampai dengan 5 bulan.

