

OPTIMASI SINTESIS BIOSURFAKTAN LAURIL AMIDA DARI ASAM LAURAT DAN DIETANOLAMINA MENGGUNAKAN PELARUT HEXANE DAN ENZIM LIPASE TERIMOBILISASI

OPTIMIZATION OF SYNTHESIS BIOSURFACTANT LAURIL AMIDE FROM LAURIC ACID AND DIETHANOLAMINE USING HEXANE SOLVENT AND IMMOBILIZED LIPASE ENZYME

¹Denny Samuel Silaen, ²Tjahjono Herawan, ¹Zuhrina Masyithah, ¹Hiskia Arapenta Ginting

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara,

Jalan Almamater, Medan, 20155, Indonesia

²Pusat Penelitian Kelapa Sawit, Jl. Brigjen Katamso No. 51, Medan Maimun, Medan, 20158, Indonesia

Email: dennysamuel96@gmail.com

Abstrak

Lauril amida merupakan salah satu golongan surfaktan nonionik yang banyak dibutuhkan dan berpotensi sebagai surfaktan yang ramah lingkungan. Permasalahan utama dalam sintesis lauril amida adalah persen konversi asam laurat yang belum tinggi. Untuk itu, optimasi sintesis lauril amida dilakukan terhadap tiga variabel yang mempengaruhi reaksi amidasi. Proses amidasi dilakukan dengan mereaksikan langsung asam laurat dan dietanolamina menggunakan katalis enzim lipase terimobilisasi *Novozyme 435*[®] dengan rasio substrat asam laurat:dietanolamina 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1, jumlah katalis sebanyak 1,8%; 4%; 7%; 10%; 11,8 % berbasis massa asam laurat, serta rasio pelarut 0; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 terhadap massa asam laurat dan direaksikan selama 24 jam dengan suhu reaksi 55 °C serta kecepatan pengadukan 500 rpm. Campuran kemudian dipisahkan dari katalis secara filtrasi, dimurnikan dengan cara pencucian dengan aseton dan diuapkan pada suhu 90°C untuk menghilangkan pelarut. Produk dianalisis dengan melakukan penentuan bilangan asam untuk memperoleh persen konversi lauril amida, penentuan nilai *Hydrophilic Liphophilic Balance*, spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) dan penentuan tegangan permukaan. Persen konversi optimum 86,18% diperoleh pada kondisi rasio substrat 1:1, konsentrasi enzim *Novozyme 435*[®] 7% dan rasio pelarut 2:1. Dari hasil analisa surfaktan lauril amida diperoleh nilai HLB 11,93 yang menunjukkan surfaktan lauril amida dapat digunakan sebagai pengemulsi minyak dalam air.

Kata kunci: amidasi, asam laurat, dietanolamina, lipase terimobilisasi, optimasi

Abstract

*Lauril amide is one of nonionic surfactant and has potency to become an ecofriendly surfactant. The main problem on lauril amide synthesis is the low conversion of lauric acid. Optimization of lauril amide synthesis is done with three variabls which give influence of amidation reaction. One stage amidation was done by reacting lauric acid with diethanolamine using catalyst *Novozyme 435*[®] with substrate ratio lauric acid:diethanolamine 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1, amount of catalyst 1,8; 4; 7; 10; 11,8% from lauric acid total amount, solvent ratio 0; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 from lauric acid total amount and reacted for 24 hours with temperature reaction 55°C and 500 rpm. Product is separated from catalyst using filtration method and then purified by washing with acetone and heated at temperature of 90 °C to remove solvent. Product has been analyzed with acid value to obtained percent conversion of lauril amide, determine of *Hydrophilic Liphophilic Balance* value, spectroscopy *Fourier Transform Infrared* and determine of critical micelle concentrasion. Percent conversion optimum has obtained 86,16% at condition substrate ratio 1:1, enzyme concentration *Novozyme 435*[®] 7% and solvent ratio 2:1. Analysis result of lauril amide surfactant gave the hidrophile liphophile balance value about 11,93, it means that lauril amide surfactant can be used as emulsion oil in water.*

Keywords: amidation, lauric acid, diethanolamine, lipase imobilized, optimation

Pendahuluan

Saat ini kebutuhan surfaktan di Indonesia semakin meningkat seiring dengan perkembangan industri deterjen, kosmetik, dan obat-obatan. Menurut peneliti dari Puslit Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Dr. Wuryaningsih data kebutuhan akan penggunaan surfaktan di Indonesia sekitar

95.000 ton per tahun, sedangkan kapasitas produksi dalam negeri sekitar 55.000 ton per tahun dan 44.500 ton masih diimpor dan diproduksi dari bahan petroleum yang tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu perlu dikembangkan mengenai surfaktan yang berasal dari bahan nabati dan ramah lingkungan [1].

Saat ini kebutuhan surfaktan di Indonesia semakin meningkat seiring dengan perkembangan industri deterjen, kosmetik, dan obat-obatan. Menurut peneliti terdahulu, kebutuhan akan penggunaan surfaktan di Indonesia sekitar 95000 ton per tahun, sedangkan kapasitas produksi dalam negeri sekitar 55000 ton per tahun dan 44500 ton masih diimpor dan diproduksi dari bahan petroleum yang tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu perlu dikembangkan mengenai surfaktan yang berasal dari bahan nabati dan ramah lingkungan [1].

Salah satu surfaktan yang dapat diperoleh dari minyak nabati dan turunannya adalah surfaktan alkanolamida. Alkanolamida dapat diperoleh dari hasil reaksi antara alkanolamina dengan asam lemak minyak nabati, dan banyak digunakan sebagai bahan pangan, kosmetika, dan obat-obatan [8]. Surfaktan alkanolamida memiliki karakterisasi yang baik yaitu mudah diurai di alam, tidak merusak kulit, dan tingkat toksisitas yang rendah [3]. Asam lemak amida adalah salah satu jenis surfaktan non-ionik yang sebagian besar digunakan sebagai pelumas, detergent, obat-obatan dan kosmetik. Sifat fisika dan kimia surfaktan ini dapat dibedakan berdasarkan panjang rantai hidrokarbonnya [10].

Selanjutnya, dalam penelitian ini akan digunakan dietanolamina sebagai sumber amina serta satu jenis asam lemak yaitu asam laurat. Pemilihan dietanolamina disebabkan karena alkanolamida yang diperoleh dari dietanolamina merupakan salah satu surfaktan alkanolamida yang paling penting karena memiliki tingkat kepolaran yang lebih baik dibandingkan amida lainnya akibat adanya dua gugus hidroksil dalam molekul alkanolamida yang dihasilkan [11]. Permasalahan utama dalam sintesis Lauril Amida yaitu persen konversi asam laurat yang belum tinggi.

Teori

Surfaktan memiliki dua bagian struktur molekul. Pertama disebut *hydrophilic* dimana bagian ini dapat larut di dalam air, bagian yang lainnya disebut *lipophilic* dimana bagian ini tidak dapat larut di dalam air tetapi dapat larut dalam minyak. Dua bagian dari surfaktan ini memiliki tujuan yang bersebrangan dan duaduanya terhubung di dalam molekul yang sama, tersusun sebagai asimetrik dan struktur polar [6].

Alkanolamida pertama kali diciptakan dengan cara mereaksikan dua mol amina dengan satu mol asam lemak (asam laurat) atau dikenal

dengan nama *kritchevsky amides*. Biasanya material yang digunakan dapat berupa asam lemak, trigliserida atau metil ester, tetapi ketika asam lemak yang digunakan, maka akan menghasilkan produk samping berupa air. Pelarut yang lazim digunakan dalam sintesis lauril amida adalah pelarut non polar seperti heksan atau tert-amil alkohol, karena tidak melarutkan dietanolamin atau n-metil glukamina. Alkanolamida dapat diproduksi di dalam dua cara, yang pertama dengan mereaksikan asam lemak dengan etanolamine atau dengan mereaksikan ester dengan etanolamine. Reaksi dari asam lemak atau metil ester dengan etanolamine akan menghasilkan monoetanolamine. Sementara mereaksikan ester dengan dietanolamina akan menghasilkan dietanolamida [5].

Enzim terimobilisasi adalah suatu enzim yang diperangkap dan dilekatkan dalam suatu medium agar enzim dapat lebih tahan terhadap perubahan kondisi seperti pH atau temperatur. Sistem ini juga membantu enzim berada di tempat tertentu selama berlangsungnya reaksi sehingga memudahkan proses pemisahan dan memungkinkan untuk dipakai lagi dalam reaksi lain [4]. Akhir-akhir ini telah mulai dikembangkan sintesis asam lemak alkanolamida secara enzimatik. Pada sintesis enzimatik biasanya digunakan enzim lipase karena lipase memiliki stabilitas suhu yang tinggi dalam media organik dan kemampuan enzim ini dalam menerima berbagai jenis substrat [4]. Selain itu pada sintesis enzimatik pelarut dan biokatalis juga mudah dipisahkan dari produk. Pelarut dipisahkan dengan penguapan pada tekanan rendah sementara biokatalis, karena bentuknya yang granula atau terimobilisasi, dapat dipisahkan dari produk mentah secara filtrasi.

Metodologi Penelitian

Bahan Baku dan Peralatan

Bahan baku utama dalam penelitian ini adalah asam laurat, dietanolamina, katalis *Novozyme 435*[®], heksana, KOH, phenolphthalein, aseton, etanol.

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor, *magnetic stirrer*, corong, gelas ukur, kertas saring, oven, serta peralatan gelas.

Prosedur Reaksi Amidasi

Prosedur reaksi amidasi: Asam laurat sebanyak 5 g dimasukkan ke dalam reaktor dan dipanaskan dengan suhu 55°C. kemudian ditambahkan pelarut dengan rasio 0; 1:1; 2:1;

3:1; 4:1 dari berat asam laurat. Kemudian diaduk hingga homogen pada kecepatan 500 rpm. Kemudian ditambahkan dietanolamina dengan rasio substrat 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 terhadap berat asam laurat. Katalis *Novozyme 435*[®] ditambahkan pada campuran dengan konsentrasi 10% terhadap berat asam laurat. Kemudian campuran direaksikan selama 24 jam.

Prosedur Pemurnian

Produk lauril amida dipisahkan dari biokatalis dengan metode filtrasi. Kemudian produk dicuci dengan aseton sebanyak dua kali volume campuran produk. Produk campuran kemudian dipanaskan pada suhu 90°C untuk menguapkan heksana dan aseton dalam campuran produk.

Analisa Hasil Surfaktan Lauril Amida

Analisa hasil lauril amida meliputi penentuan bilangan asam, penentuan bilangan penyabunan, penentuan nilai tegangan permukaan atau *Critical Micelle Concentration* (CMC), penentuan identifikasi senyawa dengan Spektroskopi FT-IR, dan penentuan nilai *Hydrophylic-Lipophylic Balance* (HLB).

Hasil Dan Pembahasan

Optimasi Sintesis Biosurfaktan Lauril Amida

Untuk memperoleh surfaktan lauril amida digunakan metode amidasi dengan mereaksikan dietanolamina dan asam laurat menggunakan pelarut organik dan *Novozyme 435*[®] sebagai biokatalis. Ada tiga variasi variabel yang dipilih dalam penelitian ini yaitu rasio substrat, konsentrasi biokatalis, dan rasio pelarut. Rancangan pada penelitian ini menggunakan metode CCD (*Central Composite Design*).

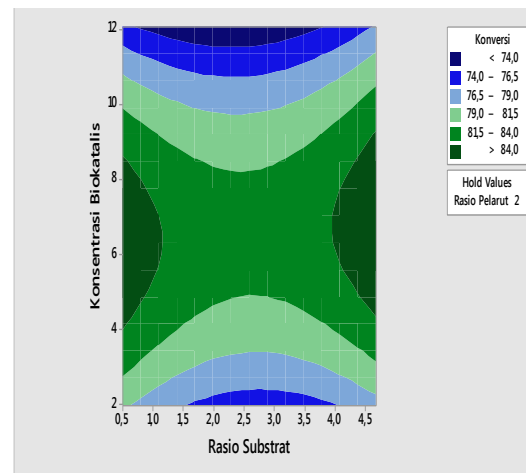
Tabel 1. Variabel dan level yang dikembangkan untuk sintesis lauril amida

Variabel	Level terkode variabel				
	-1,68	-1	0	1	1,682
Rasio Substrat (DEA:AL)	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Konsentrasi Biokatalis(%)	1,8	4	7	10	11,8
Rasio Pelarut (v/v)	0	1:1	2:1	3:1	4:1

Dari data penelitian yang diperoleh, selanjutnya dilakukan analisis menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM). Variabel respon pada sintesis ini adalah persen konversi asam laurat dan variabel prediktor adalah rasio substrat, konsentrasi katalis, dan rasio pelarut. Nilai koefisien determinasi (R^2) dari hasil analisis sebesar 90,37% menunjukkan

bahwa variabel bebas pada percobaan berpengaruh pada variabel terikat (% konversi) sebesar 90,37%.

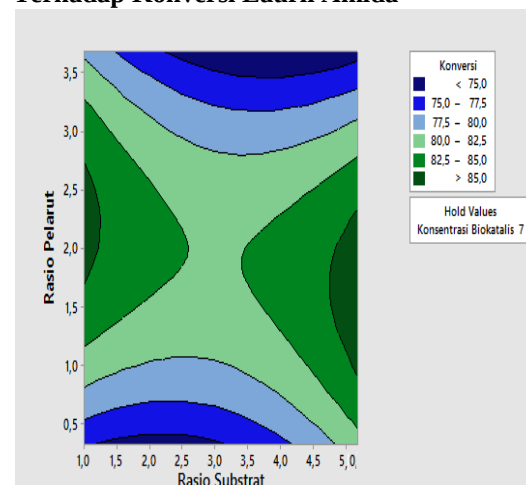
Pengaruh Rasio Substrat dan Konsentrasi Biokatalis Terhadap Konversi Lauril Amida



Gambar 1. Respon Kontur dari Plot Rasio Substrat (X_1 , mol AL/DEA) dan Konsentrasi Biokatalis (X_2 , w/wAL) terhadap konversi Asam Laurat (Y , %)

Permukaan kontur pada gambar 1 menunjukkan bahwa konversi maksimum dapat diperoleh apabila rasio substrat berada pada perbandingan 1:1, sedangkan konsentrasi biokatalis 7%. Pada kondisi reaksi ini, dapat diperoleh persen konversi lauril amida sebesar 86,1816%. Pemilihan enzim lipase *Novozyme*[®] 435 karena enzim ini lebih tahan terhadap suhu yang lebih tinggi [9].

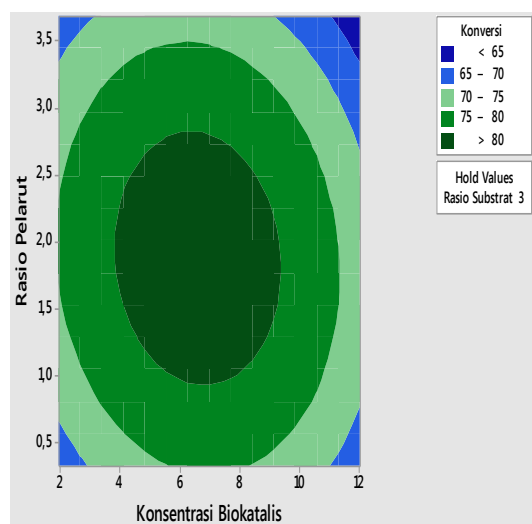
Pengaruh Rasio Substrat dan Rasio Pelarut Terhadap Konversi Lauril Amida



Gambar 2. Respon Kontur dari Plot Rasio Substrat (X_1 , mol AL/DEA) dan Rasio Pelarut terhadap konversi Asam Laurat (Y,%)

Dari kontur pada gambar 2, dapat diketahui bahwa dengan kondisi perbandingan rasio substrat 1:1 dan kondisi perbandingan rasio pelarut 2:1 didapat konversi sebesar 86%. Rasio pelarut memberikan pengaruh yang lebih besar dari pada rasio substrat dalam pembentukan surfaktan lauril amida, hal ini dikarenakan pelarut heksana memiliki tingkat kepolaran yang tinggi dalam mensintesis substrat [3].

Pengaruh Konsentrasi Biokatalis dan Rasio Pelarut Terhadap Konversi Lauril Amida



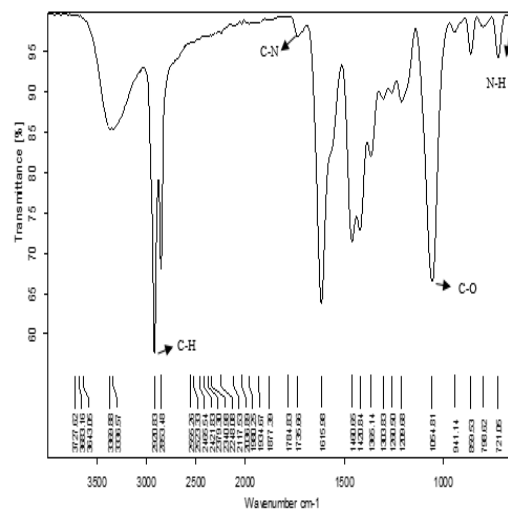
Gambar 3 Respon Kontur dari Plot Konsentrasi Biokatalis (X_2 , w/wAL) dan Rasio Pelarut terhadap konversi Asam Laurat (Y,%)

Berdasarkan gambar 3 dapat dilihat bahwa kondisi optimum saat konsentrasi enzim 7% dan rasio pelarut terhadap asam laurat sebesar 2:1. konsentrasi dari biokatalis yang berlebih atau diatas 10% dari berat substrat tidak berkontribusi secara langsung terhadap peningkatan konversi dari produk yang dihasilkan.

Analisis Identifikasi Gugus Fungsi

Spektroskopi FT-IR merupakan alat untuk mendeteksi gugus fungsi suatu senyawa dengan spektrum infra merah dari senyawa organik yang memiliki sifat fisik yang khas. Energi radiasi inframerah akan diabsorpsi oleh senyawa organik sehingga molekulnya akan mengalami rotasi atau vibrasi. Setiap ikatan kimia yang berbeda seperti C-C, C-H, C=O, O-H dan sebagainya mempunyai frekuensi vibrasi

yang berbeda [2]. Adapun hasil spektrum lauril amida yang diperoleh ditunjukkan oleh gambar 4.



Gambar 4. Hasil Spektrum Lauril Amida dari Hasil Optimum

Gambar 4 menunjukkan puncak resapan pada daerah bilangan gelombang 1735,66 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus CN untuk senyawa amida. Kemudian diikuti puncak resapan pada daerah bilangan gelombang 653,90 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus N-H pada daerah bilangan gelombang ini yang menunjukkan sampel mengandung gugus amida. puncak resapan pada bilangan gelombang 2920,83 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-H dan resapan gelombang 1054,81 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-O untuk senyawa ester alifatik. Adanya gugus C=O dan C-O ini menunjukkan sampel mengandung senyawa ester. Hal ini disebabkan reaksi sintesis surfaktan lauril amida juga terdapat reaksi samping berupa terbentuknya ester mempunyai tekukan yang rendah untuk kondisi operasi ini, reaksi samping yang terjadi sedikit. Muncul resapan pada daerah bilangan gelombang 2920,83 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus CH dan munculnya resapan pada daerah bilangan gelombang 648,08 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus CH₂ [7].

Analisis Karakteristik Produk Surfaktan Lauril Amida

Bilangan asam menyatakan jumlah asam lemak bebas yang terdapat pada produk. Dari hasil penelitian diperoleh bilangan asam dari produk terbaik adalah 28,53. Bilangan penyabunan adalah kemampuan dari kalium hidroksida (KOH) yang dibutuhkan dalam satuan mg untuk menyabunkan 1 g lemak. Hasil

pengukuran bilangan penyabunan dari surfaktan lauril amida adalah 130,324. Nilai *Hydrophile Liphophile Balance* (HLB) produk surfaktan yang didapatkan adalah 11,93. Nilai dari HLB ini menunjukkan bahwa surfaktan lauril amida dapat dipergunakan sebagai pengemulsi o/w, surfaktan ini dapat larut dalam air dan dipakai untuk membuat emulsi minyak dalam air. Kemampuan surfaktan menurunkan tegangan permukaan air dapat dihitung dengan melihat selisih tegangan permukaan air sebelum dan sesudah penambahan produk surfaktan lauril amida yang telah dimurnikan. Dari hasil analisis yang telah dilakukan terhadap hasil produk yang memiliki konversi terbaik, didapat penurunan tegangan permukaan sebesar 31,4 dyne/cm atau 43,57%.

Kesimpulan

1. Analisis pengaruh variabel penelitian yang diolah menggunakan software Minitab memberikan nilai R^2 sebesar 90,37% menunjukkan validitas untuk variabel penelitian.
2. Karakteristik surfaktan lauril amida yang diperoleh memiliki bilangan asam 52,55, bilangan penyabunan 130,324, dan nilai HLB (*Hydrophile – Lipophile Balance*) 11,93.
3. Pada hasil identifikasi lauril amida, gugus amida terdapat pada serapan jumlah gelombang 653,90 dan gugus ester terdapat serapan gelombang 1054,81.

Daftar Pustaka

- [1] Coniwanti, *Pengaruh Perbedaan Ukuran Partikel dari Ampas Tebu dan Konsentrasi Natrium Bisulfit pada Proses Pembuatan Surfaktan*, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sriwijaya, Jurnal Teknik Kimia No. 4, Vol. 18, Desember 2012, 49-58, 2012.
- [2] Fernandez, C. Otero, *Enzymatic Synthesis of Amide Surfactants From Ethanolamin*. Enzyme and Microbial Technology 28, 527-536, 2001.
- [3] Fernandez, C. Otero, *Selective Enzymatic Synthesis of Amide Surfactants From Diethanolamine*. Enzyme and Microbial Technology 33, 650-660, 2003.
- [4] G. Hellner, *Application of Lipolytic Enzymes of Microbial Origin as Biocatalysts*, Dissertation, Faculty of Food Science, Department of Microbiology and Biotechnology, Corvinus University of Budapest.
- [5] K. Ken, *Alkanolamides*. Article For Cosmetics & Toiletries Magazine, July 10th 2001.
- [6] S. Aisyah, *Produksi Surfaktan Alkil Poliglikosida (APG) dan Aplikasinya pada Sabun Cuci Tangan Cair*, Tesis, Fakultas Teknologi Agrikultur, Institut Pertanian Bogor, J. Tek. Ind. Pert. Vol. 20(2), 159-165, 2011.
- [7] Silverstein, Robert M, dkk. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seventh Edition, State University of New York, 2005.
- [8] Soledad, C. Dominguez, P. Sinisterra, *Enzymatic Amidation and Alkoxy carbonylation of Amines Using Native and Immobilised Lipases with Different Origins: A Comparative Study*, Tetrahedron, 2000.
- [9] Tufvesson, Par, dkk. *Solvent-free Enzymatic Synthesis of Fatty Alkanolamides*, Biotechnology and Bioengineering, Lund University, 2007.
- [10] X. Wang, *Scalable Synthesis Of Oleoyl Ethanolamide by Chemical Amidation In A Mixed Solvent*, J Am Oil Chem Soc, 93:125-131, 2016.
- [11] Z. Masyithah, *Optimasi Sintesis Surfaktan Alkanolamida dari Asam Laurat dengan Dietanolamina dan N-Metil Glukamina Secara Enzimatis*, Disertasi, Departemen Kimia, Universitas Sumatera Utara, 2010.