

PENGARUH GARAM-GARAM NITRAT TERHADAP KONSENTRASI MISELISASI KRITIS (CMC, CRITICAL MICELLIZATION CONCENTRATION) SAPONIN

Ali Amran^{*)}

ABSTRACT

Effect of nitrate salts [NaNO₃, KNO₃, Mg(NO₃)₂ and Sr(NO₃)₂], on the critical micellization concentration (cmc) of saponin, as a natural non-ionic surfactant, which isolated from Sapidus Rarak D.C, have been conducted by a tensiometric method. Results showed that (1) the higher of concentration of the added nitrate salts, the lower cmc reached; (2) the more electropositive of added cation of added salts, the lower cmc reached; (3) the salt effect on the decreasing of cmc and cations binding to micelles becomes more pronounced in the order Na⁺ < K⁺ < Mg²⁺ < Sr²⁺; and (4) cmc decreasing of nitrat salts Na, K, Mg, dan Sr. were favorable enough, while nitrate salts of Mg and Sr at concentration of $\geq 0,06M$, showed a constant decreasing cmc relatively.

Key Words: garam-garam nitrat [NaNO₃, KNO₃, Mg(NO₃)₂ dan Sr(NO₃)₂], cmc, serta saponin.

^{*)} Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Padang, e-mail: amrana_unp@yahoo.com

PENDAHULUAN

Sejumlah konsentrasi surfaktan yang terlarut dalam air, akan membentuk monomer dan terkonsentrasi pada permukaan air membentuk **lapisan tunggal (monolayer)**, di mana **grup kepala (headgroups)** yang bersifat **hidrofil** (cinta air) akan berorientasi ke bawah permukaan air, sedangkan **ekor hidrokarbon (hydrocarbon tails)** yang bersifat **hidrofob** (anti air) akan menjauh dari permukaan air [Reeves, dan Harkaway, 1977]. Pada konsentrasi surfaktan yang lebih tinggi akan terbentuk agregasi atau asosiasi dari surfaktan berupa sperikal, yang dikenal dengan misel (Gruen, 1985). Miselisasi terjadi akibat interaksi hidrofobik. Interaksi **hidrofobik** akan menolak atau menjauhkan **ekor hidrokarbon** dari surfaktan terhadap air, dan akan menghasilkan **agregasi**, sedangkan **grup kepala** yang **hidrofilik** akan tetap berkontak langsung dengan air. Konsentrasi setimbang di mana monomer surfaktan membentuk misel disebut: **"konsentrasi miselisasi kritis (critical micellization concentration, cmc)"**. Satu misel umumnya akan berisi 50-100 monomer [Lindman, and Stilbs, 1984]

Konsentrasi misel kritis yang dilabel **cmc (critical micellar concentration)** adalah suatu parameter standard dalam karakterisasi

larutan surfaktan [Wang Hai-Bo and Liu De-Shan, 2003], karena umumnya ia memperlihatkan konsentrasi minimum tercapainya struktur asosiasi surfaktan. Ada empat struktur utama asosiasi surfaktan, yaitu **misel/mikroemulsi normal** (mikroemulsi minyak dalam air), **kristal cair** (jenis lamelar dan atau heksagonal), **mikroemulsi revers** (mikroemulsi air dalam minyak), dan **visikel**. Saponin, khususnya, akan membentuk misel revers (*reverse micelles*). Misel revers umumnya potensial diaplikasikan, antara lain: untuk memisahkan berbagai protein [Goglen, and Hatton, 1987; Leong, and Candau, 1982] dari larutan berair, untuk memisahkan berbagai ion-ion dan partikel logam, dan sebagai media reaksi katalitik [Luisi, et-al, 1984].

Saponin yang diperoleh dari ekstraksi *soap nut (Sapidus mukorossi, S. laurifolia, and Sapidus rarak D.C)* adalah satu surfaktan alamiah non-ionik [Brady dan Clauser, 1977], berupa tepung amorf yang berwarna kuning yang larut dan berbusa dalam air, serta membentuk emulsi air dalam minyak [Hawley, 1981]. Ia banyak digunakan dalam berbagai bahan pembersih, detergen, bahan pengemulsi, sampo, dan bubuk pasta gigi, serta bahan dasar untuk mensintesis berbagai senyawa. Saponin adalah satu kelompok besar senyawa alisiklik

atau senyawa lingkaran kompleks yang lebih tinggi dan memiliki sifat alifatik.

Sejumlah studi telah dilakukan tentang metode/teknik penentuan cmc, dan faktor-faktor yang mempengaruhi cmc dari berbagai jenis surfaktan. Beberapa surfaktan asam lemak dapat membentuk misel normal dalam air pada temperatur kamar [Tanford, 1980; Ben-Naim, 1980; dan Rosen, 1978]. Metode/teknik yang umum digunakan untuk menentukan cmc adalah berdasarkan: konduktivitas listrik [Zulauf, et-al 1989], tegangan permukaan [Bakeeva, et-al, 2004], dan densitas optik [Chung, J. J, et-al, 1991]. Berbagai teori juga telah dikembangkan untuk menjelaskan terjadinya suatu konsentrasi misel kritis [Tanford, 1980; Mukerjee and Mysels, 1971; Mysels, and Mukerjee, 1979]. Hasil yang menakjubkan diperoleh dari studi yang dilakukan pada variasi rentang temperatur yang lebar/luas dan berlangsung di atas titik didih air [Evan, and Wightmann, 1982] Efek penurunan cmc yang melibatkan alkohol-alkohol monohidroksi dan juga telah dilakukan studi [Sing, and Swarup, 1978; Evans, and Wightman, 1982]. Sedangkan efek kenaikan cmc dari etanol dan metanol pada konsentrasi yang lebih tinggi telah dikerjakan [Mukherjee, et-al, 1971]. Juga, dalam satu deret homolog dari zat alkiloksi, penurunan cmc dengan jumlah atom karbon mencapai zat heptiloksi dan kemudian ia meningkat [Andriamainty, and Cizmarik, 2003].

Selain itu, telah diteliti kelarutan aluminium dan kalsium nitrat di dalam mikroemulsi air di dalam minyak dan kristal cair liotropik yang distabilkan oleh surfaktan non-ionik [Friberg, et-al, 1992], dan penetrasi tembaga nitrat di dalam kristal cair lamelar [Friberg, et-al., 1992]. Juga, [Jones, et-al, 1994] telah melakukan studi tentang gelas silika berisikan tembaga nitrat, sebagai hasil hidrolisis dan kondensasi tembaga nitrat yang terlarut di dalam mikroemulsi air dalam minyak. Sedangkan [Saetan, et-al, 1992] telah melakukan satu studi spektroskopi dielektrik pada sistem tetraoksi etilen dodesileter ($C_{12}EO_4$)/air/tembaga nitrat/sikloheksan, di mana tembaga nitrat yang digunakan terlarut di dalam mikroemulsi air di dalam minyak.

Dalam penelitian ini akan diungkapkan pengaruh penambahan garam nitrat [$NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ and $Sr(NO_3)_2$] terhadap cmc dari saponin yang disolasi dari dari *Sapindus Rarak D.C.*

METODE PENELITIAN

Garam-garam nitrat [$NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ and $Sr(NO_3)_2$] yang digunakan berasal dari Aldrich Co. tanpa pemurnian lebih lanjut. Saponin diperoleh melalui isolasi dari *Sapindus Rarak D.C.* Sedangkan air yang dipergunakan dalam eksperimen diperoleh melalui proses demineralisasi yang menggunakan *deionizer*.

Ke dalam larutan saponin dengan konsentrasi: $1,3 \times 10^{-2}M$ (mol/L); $2,6 \times 10^{-2}M$; $5,2 \times 10^{-2}M$; $7,2 \times 10^{-2}M$; $10,4 \times 10^{-2}M$; dan $13 \times 10^{-2}M$, ditambahkan larutan garam $NaNO_3$, KNO_3 , $(Mg(NO_3)_2)$, dan $Sr(NO_3)_2$ dengan konsentrasi 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mol/L. Kemudian, berdasarkan pengukuran tegangan permukaan yang menggunakan *Tensiometer Du-Noy*, ditentukan cmc

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran tegangan permukaan saponin dengan konsentrasi $1,3 \times 10^{-2}M$ (mol/L); $2,6 \times 10^{-2}M$; $5,2 \times 10^{-2}M$; $7,2 \times 10^{-2}M$; $10,4 \times 10^{-2}M$; dan $13 \times 10^{-2}M$ pada $25^\circ C$ adalah 75,3, 67,3, 63,4; 59,3, 55,9; 53,2, 53,1 dyne/cm (seperti ditampilkan dalam **Tabel 1**)

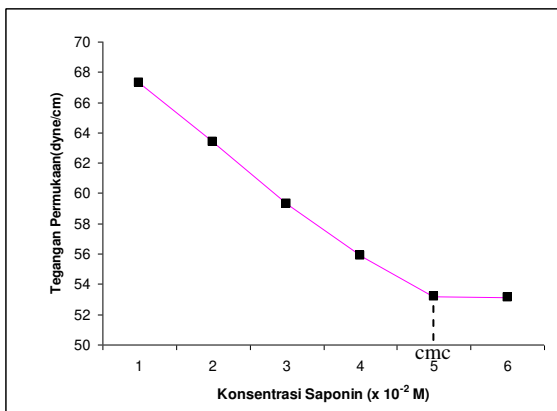
Tabel 1. Hasil Pengukuran Tegangan Permukaan Saponin pada $25^\circ C$

Konsentrasi saponin ($\times 10^{-2}M$, mol./cm)	Tegangan permukaan (dyne/cm)
1.3	67.3
2.6	63.4
5.2	59.3
7.2	55.9
10.4	53.2
13,0	53.1

Untuk memperoleh cmc dilakukan *ploting* hubungan antara tegangan permukaan (dyne/cm) dan konsentrasi saponin pada $25^\circ C$ (**Gambar 1**).

Dari **Gambar 1**, diperoleh cmc saponin adalah $10,4 \times 10^{-2}M$ (mol/L). Dengan penambahan larutan garam-garam nitrat [$NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ dan $Sr(NO_3)_2$] yang konsentrasinya yang 0,10; 0,20; 0,40, 0,60, 0,80. 1,00 mole/L masing-masing, diperoleh **cmc**, seperti yang terlihat pada **Tabel 2**.

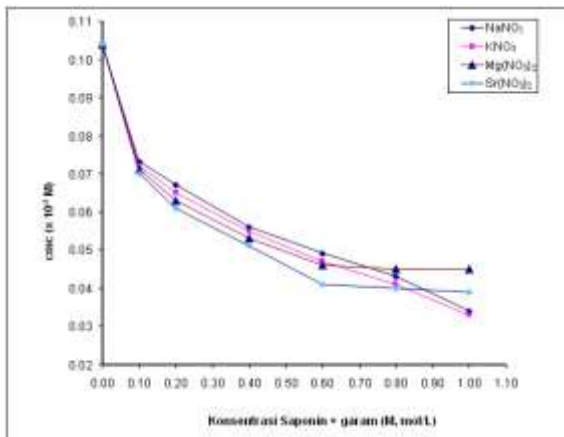
Hubungan antara konsentrasi saponin yang ditambahkan garam-garam nitrat [$NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ dan $Sr(NO_3)_2$], seperti **Tabel 2**, ditampilkan pada **Gambar 2**.



Gambar 1. Hubungan antara Tegangan Permukaan (dyne/cm) dan Konsentrasi Saponin ($\times 10^{-2}$ M)

Tabel 2. CMC Saponin yang Ditambah dengan Garam-garam Nitrat [NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$].

Konsentrasi saponin + garam dalam M (mol/L)	cmc ($\times 10^{-2}$ M)			
	NaNO_3	KNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
0.00	10.40	10.40	10.40	10.40
0.10	7.30	7.20	7.10	7.00
0.20	6.70	6.50	6.30	6.10
0.40	5.60	5.50	5.30	5.10
0.60	4.90	4.70	4.60	4.10
0.80	4.30	4.10	4.50	4.00
1.00	3.40	3.30	4.50	3.90



Gambar 2. Hubungan antara konsentrasi saponin yang ditambah dengan garam-garam nitrat [NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] (M, mol/L) dan cmc ($\times 10^{-2}$ M)

Dari **Tabel 2** dan **Gambar 2** terlihat bahwa pada konsentrasi garam 0,00M sampai dengan 0,40M, penurunan cmc garam logam Na, K, Mg, dan Sr cukup signifikan, dimana semakin elektroposif ion logam garam nitrat, semakin

rendah penurunan cmc. Hal ini dapat dijelaskan bahwa rangkaian tetrahedral terstruktur lebih tinggi dari molekul air dalam keadaan cair akan menjadi lebih kacau dengan penambahan suatu zat terlarut (Tanford, 1973). Apabila ke dalam air ditambahkan kation dan atau anion, beberapa ikatan hidrogen akan terputus. Adanya ion nitrat yang memiliki tiga atom oksigen akan membentuk ikatan hidrogen baru dengan molekul air. Tetapi dengan adanya kation (ion Na^+ , K^+ , Mg^{2+} dan Sr^{2+}), maka pembentukan ikatan hidrogen antara ion nitrat dan molekul air kelihatannya tidak begitu nyata. Penurunan cmc dari saponin dengan penambahan kation (ion Na^+ , K^+ , Mg^{2+} dan Sr^{2+}) disebabkan adanya aksi langsung kation pada struktur air yang selanjutnya menimbulkan efek sekunder seperti kelarutannya di dalam misel yang merupakan mikroemulsi air di dalam minyak, serta berkurangnya efek hidrofobik. Kenyataan ini juga cocok juga dengan hasil penelitian [Friberg, et-al, 1992, Saetan, et-al, 1992], dimana dengan menggunakan sistem garam nitrat dari Al, Ca dan Cu, non-ionik surfaktan *lauryl alcohol polyether* dan sikloheksana, terbukti bahwa, cmc garam Ca dan Cu yang konsentrasi bervariasi, adalah lebih rendah dari cmc garam Al. Sedangkan pada konsentrasi 0,60M sampai dengan 1,00M untuk garam nitrat Mg dan Sr tidak terjadi lagi penurunan cmc (kurvanya garis mendatar). Berarti bahwa untuk garam nitrat Mg dan Sr penurunan cmc maksimal terjadi pada konsentrasi garam 0,60M. Kenyataan ini menunjukkan penurunan cmc untuk garam nitrat Mg dan Sr mencapai kejenuhan pada konsentrasi konsentrasi tertentu.

SIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilaksanakan, dapat diambil simpulan (1) semakin tinggi konsentrasi garam nitrat, semakin turun cmc; (2) semakin elektropositif kation/ion logam, semakin rendah penurunan cmc saponin; (3) penurunan cmc garam nitrat dari Na, K, Mg dan Sr cukup favorebel/signifikan, meskipun untuk garam nitrat Mg dan Sr pada konsentrasi $\geq 0,60$ M memperlihatkan kejenuhan penurunan cmc; (4) penurunan cmc dari garam nitrat pada pembentukan misel sesuai dengan urutan $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

DAFTAR RUJUKAN

- Andriamainty, F, and Cizmarik, J, (2003), *The Critical Micellar Concentration of Derivates of Piperidinoethylesters of 2-alkoxyphenylcarbamic Acid*, Study of Local Anesthetics, Part 162, **Pharmazie** 58, p. 288
- Bakeeva, R, et-al., (2004), *Micellar Medium Structure of the Cetyltrimethylammonium-Oxyethylated Polyethylenimine-Water System*, **Annales Universitatis Marie Curie-Skolowska, Lublin Polandia**, pp. 19-24.
- Ben-Naim, A. (1980), **A Hydrophobic interactions**, Plenum Press, New York.
- Brady, G. S, and Clauser, H. R. (1977), **Material Handbook, An Encyclopedia for Manegers, Technical Professionals, Purchasing and Production Managers, Technician**, 1977.
- Chung, J. J., Lee, S. W., and Chol, J. H. (1991), *Salts Effects on Critical Micelle Concentration and Counterion Binding of Cetylpyridinium Bromide Micelles*, **Bull Korean Chem. Soc.**, Vol. 12, No. 4.
- Corkill, J. M., Goodman, J. F., and Tate, J. R., (1968), **Hydrogen-bonded Solvent Systems**, ed. by A. K. Covington and P. Jones, Taylor and Francis, Ltd. London.
- Evans, D. F. and Wightman, P. J. (1982), *Micelle Formation above 1000C*, **J. Colloid Interface Sci.** **86**, 515.
- Friberg, S. E., Amran, A., and Sjoblom (1992), *Solubilization of Aluminium and Calcium Nitrate into W/O Microemulsion and Lyotropic Liquid Crystals Stabilized by A Nonionic Surfactant*, **Progr Colloid Polym Sci**, 88, pp. 30-35.
- Friberg, S. E., Amran, A., Yang, C. C., and Sjoblom, J (1992), *The Lamellar Liquid Crystal in The Water, Non-ionic Surfactant and Copper Nitrate System*, **Colloid and Surfaces**, 63, pp 269-272.
- Jones, S. M, Amran, A., and Friberg, S. E., (1994), *Microemulsion-Gel Glass Containing Copper Nitrate*, **J. Dispersion Science and Technology**, **15** (4), pp. 513-542.
- Goglen, K. E. and Hatton, T. A., (1987), **Separation Science and Technology** (J. T. Bell, and Watson, J. S., eds.), Marcel Sekker, New York, p. 831.
- Hawley, G. G., (1981), **The Condensed Chemical Dictionary**, 10th ed. p. 909, Van Norstrand Reinhold Company, New York, p. 909.
- Lindman, B, and Stilbs, P., (1984), **Surfactants in Solution**, vol.III (ed. K. L. Mittal and B. Lidman), Plenum Press, New York, p. 1651.
- Luisi, P. L. Meier, P., Imre, V. E., and Pande, A, (1984), **Reverse Micelles**, (P. L., Luisi, and B. E. Staraub, eds.) Plenum Press, New York. p. 323.
- Mukherjee, P., and Mysels, K. J., (1971), **Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems**,. *Nath. Stand.* 36, Washington, p. 51
- Mukherjee, P., and Mysels, K. J., (1979), **Reporting Experimental Data Dealing With Critical Micellization Concentrations (c.m. c's) of Aqueous Surfactant Systems**, Pergamon Press, Oxford, pp 1085-1089.
- Reeves, L. R., Harkaway, S. A., (1977), **Micellization, Solubilition and Microemulsion**, Vol. 2, editor K. L. Mital, Plenum Press, New York,
- Rosen, M. J., (1978), **Surfactant and interfacial phenomena**, John Wiley and Sons, New York..
- Saetan, J. O., Fordedal, H., Skodvin, T., Sjoblom, J. , Amran, A., and Friberg, S. E., (1992), *A Dielectric Spectroscopy Study of the System Tetraethoxy Ethylene Dodecylether (C₁₂EO₄)/Water/ Copper Nitrate/Cyclohexane*, **J. Colloid and Interface Sci.** vol. **154**, 1, pp. 167-173.
- Singh, H. N. and Swarup, Santi (1978), **Effect of Monohydroxy Alkohols and Urea on the CMC of Surfactants**; *Bulletin of Chemical Society of JAPAN*, **51**(5),

pp. 1534-1538.

Tanford, C. (1973), **The hydrophobic Effect, Formation of Micelles and Biological Membranes**, John Wiley, New York, p. 84.

Wang Hai-Bo and Liu De-Shan, (2003), *CMC₀ of Nonyphenol Polyoxyethylene Ethers in Oil Phases and Problems Concerned*, **Chemical Journal of**

Chinese Universities, 6, Vol. 24, pp. 1126-1130.

Zulauf, M., Furstenberger, U., Grabo, M., Jaggi, P., Regenass, M. And Rosenbusch, (1989) **Methods in Enzymology**, Fleischer, S and Fleischer, B. (ed.), Vol. 172, p. 528, Academic Press, San Diego.