



"Tema: 7 (Ilmu-ilmu murni (Matematika, Fisika, Kimia dan Biologi))

**ANALISIS HUBUNGAN KUANTITATIF STRUKTUR
DAN NILAI KONSENTRASI MISEL KRITIK SURFAKTAN ANIONIK DENGAN
METODE SEMIEMPIRIS RM1**

Eva Vaulina Yulistia Delsy¹, Triyani, Marine Sayyid

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Jenderal Soedirman, Jl.Dr.Soeparno, Kampus Karangwangkal, Purwokerto

email : 1vaulinaeva@gmail.com

ABSTRAK

Analisis hubungan kuantitatif struktur dan nilai Konsentrasi Misel Kritik (KMK) surfaktan anionik telah dilakukan. Penelitian ini dilakukan dengan tujuan menyusun persamaan matematika untuk menghitung konsentrasi misel kritik teoritis surfaktan anionik. Dalam penelitian dilakukan penggambaran setiap struktur molekul surfaktan anionik ke model senyawa tiga dimensi, dilanjutkan dengan mengoptimasi setiap model struktur surfaktan anionik dengan metode perhitungan *Restrict Model 1* (RM1), serta perhitungan deskriptor untuk dianalisis statistik dengan *Multiple linear Regression* (MLR). Hasil perhitungan statistik menunjukkan bahwa untuk menghitung nilai konsentrasi misel kritik teoritis surfaktan anionik dapat menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Log KMK} = 1,519 - 0,155\text{LogP} + 0,010\text{BM} - 0,021V_{\text{vdw}} + 2,336qC_1 \quad n = 108$$
$$r = 0,937 \quad r^2 = 0,879 \quad \text{SE} = 0,323556 \quad F_{\text{hitung}}/F_{\text{tabel}} = 75,861826 \quad \text{PRESS} = 10,93939.$$

kata kunci : KMK, semiempiris RM1, surfaktan anionik

ABSTRACT

This research determine the mathematical equation which calculate the Concentration Micelle Critic theoretical anionic surfactant. There search was conduct the depiction of each surfactant anionic three-dimensional compound models, followed by optimizing the model structure anionic surfactant by using RM1 calculation method. Furthermore the calculation of descriptors (QSPR method), then it was analyzed statistically using Multiple Linear Regression (MLR). The results of statistical calculations showed that to calculate the theoretical CMC anionic surfactant can use the QSPR equation:

$$\text{Log CMC} = 1,519 - 0,155\text{LogP} + 0,010 \text{MR} - 0,021V_{\text{vdw}} + 2,336qC_1$$
$$n = 108 \quad r = 0,937 \quad r^2 = 0,879 \quad \text{SE} = 0,323556 \quad F = 75,861826 \quad \text{PRESS} = 10,93939.$$

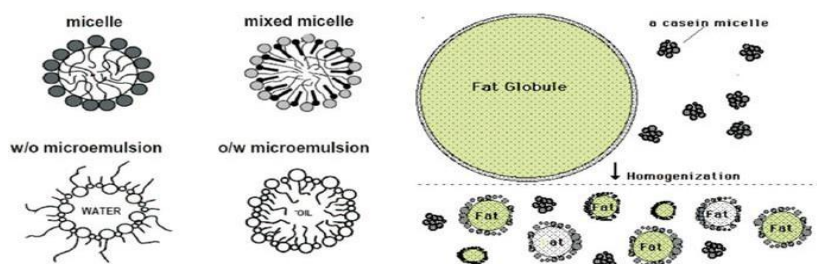
Key word : CMC, semiempiric RM1, anionic surfactan



PENDAHULUAN

Surfaktan (*surface active Agent*) adalah zat kimia yang ditambahkan pada cairan untuk meningkatkan sifat penyebaran atau pembasahan dengan menurunkan tegangan permukaan cairan khususnya air. Surfaktan mempunyai struktur molekul yang terdiri dari gugus hidrofobik dan hidrofilik. Gugus hidrofilik sedikit tertarik pada pelarut sedangkan gugus hidrofobik tertarik kuat pada pelarut. Molekul surfaktan dapat divisualisasikan seperti berudu ataupun bola raket mini yang terdiri atas bagian kepala dan ekor. Bagian kepala bersifat hidrofilik (suka air), merupakan bagian yang sangat polar, sedangkan bagian ekor bersifat hidrofobik (benci air/suka minyak), merupakan bagian non polar. Bagian kepala dapat berupa anion, kation atau nonion, sedangkan bagian ekor dapat berupa rantai linier atau cabang hidrokarbon. Konfigurasi kepala-ekor tersebut membuat surfaktan memiliki fungsi yang beragam di industri.

KMK (Konsentrasi Misel Kritis) adalah konsentrasi surfaktan dimana surfaktan tersebut membentuk misel secara spontan. Ketika surfaktan dilarutkan dalam pelarut, kemudian dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan yang masuk, surfaktan akan berkumpul di permukaan dengan orientasi sesama gugus hidrofobik menjauhi pelarut dan energi bebas larutan akan diminimumkan (Zoller, 1999), seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema misel, campuran misel dan mikro emulsi (Whitehurst, 2004).

Penggunaan surfaktan banyak ditemui pada kehidupan sehari-hari, dalam produk deterjen, kosmetik, farmasi, tekstil dan makanan (Masyithah, 2010). Surfaktan dapat pula digunakan sebagai bahan pelarut (*solubilizing agent*), bahan pembasah (*wetting agent*) dan bahan pengemulsi (*emulsion agent*). Berdasarkan penggunaan yang beragam, pengembangan surfaktan anionik sangat perlu dilakukan. Analisis *Quantitative Structure-*



Prosiding Seminar Nasional dan Call for Papers

"Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan IX"
19–20 November 2019
Purwokerto

Property Relationship (QSPR) untuk surfaktan anionik golongan sulfonat diharapkan dapat menghasilkan persamaan matematis untuk merancang senyawa baru surfaktan anionik golongan sulfonat dan memprediksi kualitas surfaktan hasil perancangan berdasarkan nilai konsentrasi misel kritik (KMK). Pemisahan secara acak dilakukan pada penelitian ini agar setiap data memiliki kesempatan untuk dipilih menghasilkan persamaan yang terbaik.

METODE PENELITIAN

Penelitian dilaksanakan selama 8 bulan, di Laboratorium Kimia Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto, Tahun pertama adalah penelitian untuk memperoleh persamaan matematika *Quantitative Structure-Property Relationship* (QSPR) terbaik.

Bahan dan Alat

Penelitian yang dilakukan adalah kajian teoretik yang menggunakan data percobaan nilai Konsentrasi Misel Kritik (KMK) 108 molekul surfaktan anionik (Katritzky, 2007). Bahan berikutnya adalah model struktur 3 dimensi untuk 108 molekul surfaktan anionik tersebut. Alat yang digunakan adalah satu unit komputer *Processor* Core i5, RAM 8 GB. Perangkat lunak yang dibutuhkan adalah *operating system windows*, *Hyperchem* 8.0 untuk melakukan perhitungan kimia komputasi dan *SPSS* versi 25.0 untuk analisis data hasil perhitungan.

Optimasi Struktur dan *QSAR Properties*

Setiap senyawa yang digunakan dalam penelitian ini, dibuat model struktur dua dimensi. Setelah itu model dilengkapi atom hidrogen pada tiap-tiap atom, dan dibentuk menjadi struktur tiga dimensi (3D) dengan menu *Build (Add H and Model Build)*. Seluruh optimasi dan pengaturan dilakukan dengan pendekatan perhitungan kimia kuantum menggunakan program *HyperChem* versi 8. Proses selanjutnya adalah melakukan optimasi geometri struktur, berupa minimasi energi molekul guna memperoleh konformasi molekul yang paling stabil. Perhitungan dilakukan dengan metode semiempiris RM1, batas konvergensi yang digunakan yaitu 0,001 kkal/Å.mol. Metode optimasi dilakukan berdasarkan algoritma Polak-Ribiere pada keadaan dasar (*ground state*). Setelah proses optimasi selesai, struktur dengan konformasi paling stabil disimpan dengan melakukan



start log, kemudian dilakukan perhitungan *single point*, dan *stop log* untuk mengakhiri proses perekaman hasil perhitungan.

Data yang digunakan dalam penelitian ini yaitu muatan atom, bobot molekul, volume van der Waals dan koefisien partisi n-oktanol/air atau dikenal dengan log P. Data muatan atom tersimpan dalam *output* data hasil rekaman yang tersimpan dalam bentuk file.log. Data bobot molekul, volume van der Waals dan log P dari tiap senyawa diperoleh dari *QSAR properties* pada fitur perangkat lunak Hyperchem 8. Tahap ini akan menghasilkan data kuantitatif deskriptor-deskriptor yang digunakan untuk menyusun persamaan matematika QSPR.

Penentuan Persamaan Matematika QSPR Terbaik

Persamaan matematika QSPR terpilih yang digunakan untuk menghitung Konsentrasi Misel Kritis (KMK) prediksi desain surfaktan anionik baru, ditentukan berdasarkan analisa statistik kemometri dengan metode *Multiple Linear Regression* (MLR). Langkah ini dapat dilakukan dengan program *SPSS* versi 25.0 Analisis dilakukan terhadap deskriptor dari 108 molekul surfaktan anionik yang sudah ada (Katritzky, 2007). Nilai KMK hasil eksperimen dalam bentuk Log KMK dijadikan sebagai variabel tak bebas, dan seluruh deskriptor dijadikan sebagai variabel bebas. Persamaan matematika yang diperoleh divalidasi dengan 13 data KMK percobaan. Persamaan matematika QSPR terbaik adalah persamaan yang menghasilkan nilai jumlah total prediksi kuadrat yang paling kecil. Tahap ini akan menghasilkan persamaan matematika QSPR terbaik untuk mendesain molekul surfaktan anionik baru.

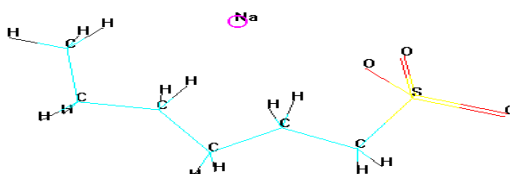
HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Geometri dengan *Hyperchem*

Program *HyperChem* digunakan untuk mengoptimasi geometri dari model surfaktan anionik golongan sulfonat yang dibuat, metode yang digunakan adalah metode perhitungan semiempiris RM1. Metode ini dipilih karena metode ini tidak memerlukan memori yang besar dan waktu perhitungan yang lama. Selain itu, metode ini dapat menghitung keadaan energi dalam molekul yang mengandung logam alkali (Atminiati, 2015). Optimasi geometri dilakukan untuk mendapatkan data deskriptor pada keadaan struktur senyawa yang paling stabil atau sesuai kondisi senyawa ketika ada di alam nyata.



Gambar 2. merupakan salah satu contoh struktur senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat hasil optimasi geometri menggunakan program *HyperChem* dengan metode semiempiris RM1.

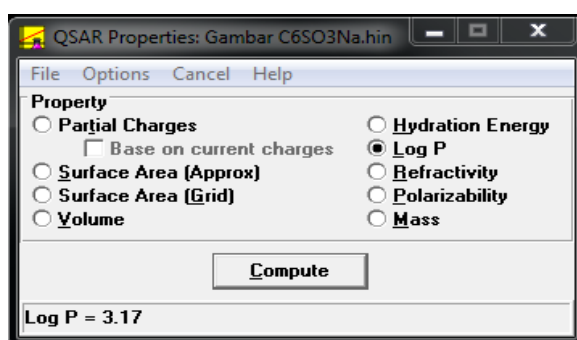


Gambar 2. Hasil optimasi geometri dengan *HyperChem* metode semiempiris RM1

Perhitungan Deskriptor QSPR

Penelitian ini menggunakan tiga jenis deskriptor yang terdiri dari elektronik, hidrofobik dan sterik. Deskriptor elektronik berupa muatan bersih atom C (polar) dan C (non-polar) pada surfaktan anionik golongan sulfonat, polarisabilitas dan momen dwikutub, deskriptor hidrofobik berupa Log P, serta deskriptor sterik terdiri dari indeks refraksi, luas permukaan Van Der Waals, volume Van Der Waals dan berat molekul, sehingga total deskriptor yang digunakan adalah 9 deskriptor.

Gambar 3 adalah cara perhitungan deskriptor QSPR yang terdapat pada program *HyperChem*.

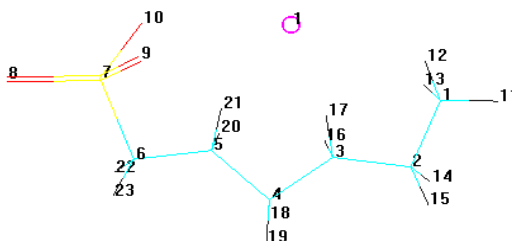


Gambar 3. Cara perhitungan deskriptor QSPR pada program *HyperChem*

Data muatan bersih atom untuk senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat dihitung dengan optimasi geometri menggunakan RM1. Muatan bersih atom dalam penelitian ini dipilih sebagai deskriptor elektronik dengan pertimbangan bahwa muatan maupun kerapatan elektron lokal sangat penting dalam penentuan berbagai reaksi kimia



dan sifat fisikokimia senyawa. Deskriptor berdasarkan muatan bersih atom dalam hal ini berguna untuk mengukur interaksi intermolekular. Gambar 4 adalah cara untuk menentukan atom C (polar) dan atom C (non-polar) pada salah satu senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat.



Gambar 4. Struktur senyawa C_6SO_3Na

Pada Gambar 3.4 dapat dilihat bahwa atom C (polar) berada pada atom C nomor 6 sedangkan atom C (non-polar) terletak pada atom C nomor 1.

Muatan bersih atom dapat bernilai positif maupun negatif, tergantung pada gugus yang terikat pada atom tersebut. Muatan bersih atom yang bernilai positif disebabkan adanya gugus-gugus penarik elektron seperti metoksi, sehingga kerapatan elektron menjadi lebih kecil. Muatan bersih atom yang bernilai negatif, disebabkan adanya gugus-gugus metil, alkil, maupun atom halida. Gugus-gugus tersebut merupakan gugus penyumbang elektron, sehingga kerapatan elektron menjadi lebih besar. Penomoran atom setiap struktur harus disamakan pada saat tabulasi data muatan bersih atom berdasarkan *file log*.

Data muatan bersih atom pada 108 senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat menunjukkan perubahan yang signifikan pada beberapa senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat diantaranya adalah senyawa $C_{14}C(CO_2C_3)SO_3Na$, $C_{14}=CSO_3Na$, $C_6CO_2CSO_3Na$, $C_{10}CO_2CSO_3Na$, $C_{12}PhSO_3Na$, $C_5CO_2(SO_3Na)CCO_2C_5$ dan $C_9C(OH)C_2SO_3Na$. Substitusi gugus yang berbeda akan mempengaruhi muatan bersih atom-atom tempat substituen itu berada. Perbedaan struktur molekul akan mengakibatkan perbedaan sifat elektronik (muatan bersih atom), sehingga menghasilkan sifat fisik atau aktivitas yang berbeda.



Deskriptor sterik yang digunakan dalam penelitian ini adalah indeks refraksi, luas permukaan Van Der Waals, volume Van Der Waals dan berat molekul. Deskriptor sterik yang lainnya yaitu luas permukaan Van Der Waals, volume Van Der Waals dan berat molekul. Deskriptor sterik yang ketiga berupa volume Van Der Waals. Nilai volume Van Der Waals 108 senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat berkisar antara 632, 67 Å³ sampai 1889, 84 Å³. Nilai volume Van der waals terkecil sebesar 632, 67 Å³ adalah senyawa C₆SO₃Na, sedangkan nilai volume Van Der Waals terbesar adalah senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na sebesar 1889, 84 Å³.

Deskriptor sterik yang keempat merupakan berat molekul. Nilai berat molekul 108 senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat berkisar antara 188,22 s.m.a sampai 574,88 s.m.a. Nilai berat molekul terbesar yaitu 574,88 s.m.a adalah senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na, sedangkan nilai berat molekul terkecil pada senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat adalah senyawa C₆SO₃Na sebesar 188,22 s.m.a. Data-data deskriptor hidrofobik (Log P) untuk senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat mempunyai tingkat keragaman data yang berbeda-beda. Nilai Log P dari 108 senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat memperlihatkan nilai yang berkisar antara 2,74 sampai 11,01. Nilai Log P merupakan standar kuantitas untuk menentukan sifat hidrofobik atau hidrofilik suatu molekul. Semakin positif nilai Log P senyawa akan cenderung berada pada pelarut non-polar daripada pelarut polar, sedangkan semakin negatif nilai Log P senyawa akan cenderung berada pada pelarut polar daripada pelarut non-polar. Senyawa dengan nilai Log P terbesar yaitu sebesar 11,01 adalah senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na dan nilai Log P terkecil yaitu senyawa C₅CO₂C(SO₃Na)CCO₂C₅ sebesar 2,47. Hal ini berarti bahwa senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na merupakan surfaktan anionik golongan sulfonat dengan kecenderungan berada pada fase non-polar paling tinggi, sedangkan senyawa C₅CO₂C(SO₃Na)CCO₂C₅ merupakan surfaktan anionik golongan sulfonat dengan kecenderungan berada pada fase non-polar paling rendah.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa volume nilai volume Van der waals terkecil sebesar 632, 67 Å³ adalah senyawa C₆SO₃Na, sedangkan nilai volume Van Der Waals terbesar adalah senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na sebesar 1889, 84



Å³. Deskriptor sterik nilai massa molekul terbesar yaitu 574,88 s.m.a adalah senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na, sedangkan nilai massa molekul terkecil pada senyawa surfaktan anionik golongan sulfonat adalah senyawa C₆SO₃Na sebesar 188,22 s.m.a. Nilai Log P terbesar yaitu sebesar 11,01 adalah senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na dan nilai Log P terkecil yaitu senyawa C₅CO₂C(SO₃Na)CCO₂C₅ sebesar 2,47. Hal ini berarti bahwa senyawa C₁₁C(OPhC₁₃)C₂SO₃Na merupakan surfaktan anionik golongan sulfonat dengan kecenderungan berada pada fase non-polar paling tinggi, sedangkan senyawa C₅CO₂C(SO₃Na)CCO₂C₅ merupakan surfaktan anionik golongan sulfonat dengan kecenderungan berada pada fase non-polar paling rendah.

Hasil perhitungan statistik menunjukkan bahwa untuk menghitung nilai konsentrasi misel kritis teoritis surfaktan anionik dapat menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Log KMK} = 1,519 - 0,155\text{LogP} + 0,010\text{BM} - 0,021V_{\text{vdw}} + 2,336qC_1$$

$$n = 108 \quad r = 0,937 \quad r^2 = 0,879 \quad \text{SE} = 0,323556 \quad F_{\text{hitung}}/F_{\text{tabel}} = 75,861826 \quad \text{PRESS} = 10,93939.$$

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami sampaikan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Universitas Jenderal Soedirman yang telah mendanai penelitian ini melalui Skim Riset Pengembangan Unggulan Unsoed 2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Baczko, K., Larpent, C., Lesot, P, 2004, *New Amini Acid-Based Anionic Surfactant and Their Use As Enantiodiscriminating Lyotropic Liquid Crystalline NMR Solvents*, Tetrahedron, Asymmetry.
- Badr, E. A., 2014, Inhibition effect of synthesized cationic surfactant on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl, *J. Indust. Eng. Chem.*, 20(5): 3361-3366.
- Delsy, E. V. Y., Chasani, M., Kartika, D., 2013, Inhibisi Senyawa Turunan Kalanon terhadap Protein Penyakit Kanker Payudara dan Serviks, *Laporan Penelitian*, LPPM UNSOED.
- Fessenden, R.J dan J.S. Fessenden, 1986, *Kimia Organik Jilid I*, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Gusev, A. I., Khokhlov, A. R., Govorun, E.N., 2011, Glossary of Nano Technology and Related Terms, Rusnano.
- Huibers. P., D., T. 1999. *Quantum - Chemical Calculations of the Charge Distribution in Ionic Surfactants*. Langmuir.



- Iswanto, P., Chasani, M. dan Vaulina, E., 2008, Sintesis Senyawa Turunan Kalanon sebagai Zat Antileukemia dengan Pendekatan QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship), *Laporan Penelitian*, Lembaga Penelitian UNSOED.
- Iswanto, P., 2011, Struktur dan Dinamika Rhodium(III) dan Iridium(III) dalam Air berdasarkan Simulasi Dinamika Molekular QMCF, *Disertasi*, UGM, Yogyakarta.
- Iswanto, P., Chasani, M., Delsy, E. V. Y., Harjono, Tahir, I., Hanafi, M., 2011, Novel Design of Calanone Derivatives as Anti-Leukemia Compounds based on Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis, *Indo. J. Chem.*, 11(1).
- Iswanto, P. Ria Armunanto dan Harno D. Pranowo, 2010, Structure of Iridium(III) in Water based on Ab Initio Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics Simulation. *Indo. J. Chem.* **10**(3): 352-356.
- Kumar, A., Gupta, M. K., Kumar, M., 2011, An efficient non-ionic surfactant catalyzed multicomponent synthesis of novel benzylamino coumarin derivative via Mannich type reaction in aqueous media, *Tetrahed. Lett.*, 52(35): 4521-4525.
- Lu, J., Liyanage, P. J., Solairaj, S., Adkins, S., Arachchilage, G. P., Kim, D. H., Britton, C., Weerasooriya, U., Pope, G. A., 2014, New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery, *J. Petro. Sci. Eng.*, 120: 94-101.
- Mahfud, R., Agag, T., Ishida, H., Shaikh, S., Qutubuddin, S., 2013, Synthesis and evaluation of novel anionic polymeric surfactants based on polybenzoxazines, *J. Coll. Inter. Sci.*, 407: 339-347.
- Masyithah, Z., 2010, Optimasi Sintesis Surfaktan Alkanolamida dari Asam Laurat dengan Dietanolamina dan n-Metil Glukamina secara Enzimatis, *Disertasi*, Universitas Sumatera Utara.
- Porter, M.R, 1997, *Anionic Detergent. Di dalam Lipid Technologies and Applications*, Frank D.G and Ferd B.P (Ed.) Marcel Dekker, Inc., New York.
- Rosen, M.J. dan H.A. Goldsmith, 2004, *Systematic Analysis of Surface Active Agents*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York.
- Wei, J.J., Kawaguchi, Y., Li, F.C., Zakin, J. L., Hart, D.J., Zhang, Y., 2009, Drag-reducing and heat transfer characteristics of a novel zwitterionic surfactant solution, *Inter. J. Heat. Mass. Trans.*, 52(15-16): 3547-3554.
- Wittwer, T., Madershahian, N., Rahmanian, P., Choi, Y.H., Neef, K., Frank, K., Ehmsen, J. M., Ochs, M., Muhfeld, C., Wahlers, T., 2013, Surfactant application in experimental lung transplantation, *The. J. Heart. Lung. Transp.*, 32(3): 355-359.



Prosiding Seminar Nasional dan Call for Papers
"Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan IX"
19-20 November 2019
Purwokerto
