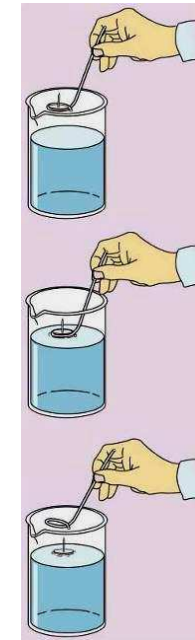


## Surfaktan

Kuliah 9

1



Paku payung tidak benar-benar mengapung di permukaan air karena densitasnya lebih besar dari air

paku payung tidak tenggelam karena tegangan permukaan air

Apakah densitas?

Apakah tegangan permukaan?

mengapungkan paku payung di permukaan air

## Tegangan Permukaan



Mengapa serangga itu dapat berjalan di atas air?



Tegangan permukaan menahan air di permukaan daun

2



Memasukkan tusuk gigi ke permukaan air tidak menyebabkan gangguan terhadap tegangan permukaan

Paku payung di permukaan segelas air



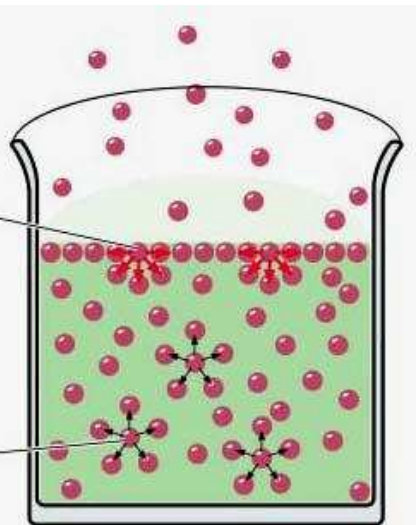
Jika tusuk gigi sebelumnya dicelupkan ke dalam larutan sabun maka paku payung akan tenggelam karena tegangan permukaannya terganggu

5

### Prinsip tegangan permukaan

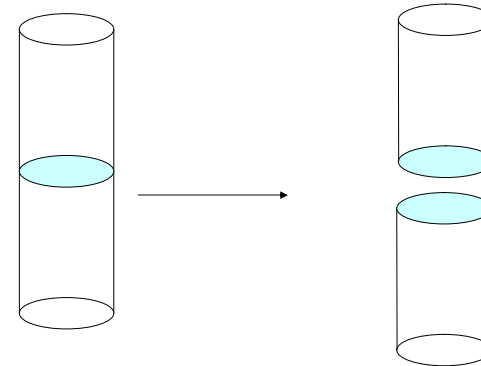
Molekul di permukaan menerima gaya yang kuat dari samping, bawah, depan, dan belakang

Molekul di bagian dalam menerima gaya yang lebih lemah dari segala arah



6

### Kerja untuk pembentukan permukaan



Pemisahan cairan memerlukan kerja untuk melawan gaya kohesi

- Tegangan permukaan ( $\gamma$  atau  $\sigma$ ) – energi bebas meningkat akibat pembentukan 1 unit permukaan ( $m^2, cm^2$ )

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T}; \quad \gamma > 0 \text{ (selalu positif)}$$

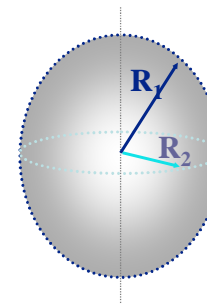
- Pembentukan permukaan  $\Delta\Omega$  menimbulkan kenaikan energi bebas  $\Delta G$ :

$$\Delta G_A = \gamma \cdot \Delta A > 0$$

7

### PERSAMAAN YOUNG-LAPLACE

“Equation of Capillarity”



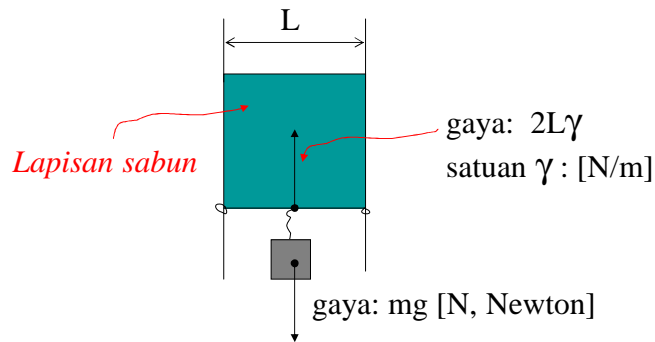
$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$\gamma$  - tegangan antar muka  
P - tekanan  
R - radius

- Tekanan di dalam tetesan atau gelembung selalu lebih besar daripada tekanan pada fasa kontinyu
- Keseimbangan antara tegangan permukaan dan gaya eksternal (misal: gravitasi) menentukan bentuk tetesan atau gelembung

8

# Tegangan permukaan merupakan gaya



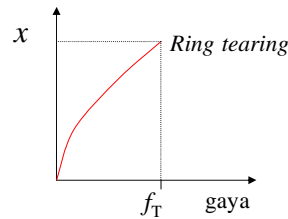
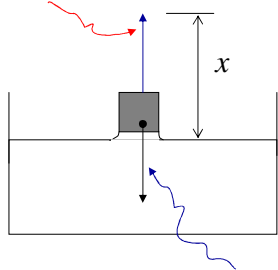
Tegangan permukaan adalah vektor → memiliki arah

9

## Pengukuran tegangan permukaan

Teknik "Ring tearing"

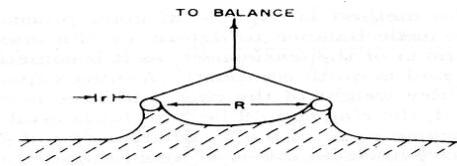
Gaya eksternal



$$\gamma = \frac{f_T \cdot \beta(\text{correction factor})}{2 \cdot \{\text{ring circumference}\}}$$

10

## PENGUKURAN TEGANGAN PERMUKAAN -- du Nouy ring --



Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd Ed p. 22 (1976)

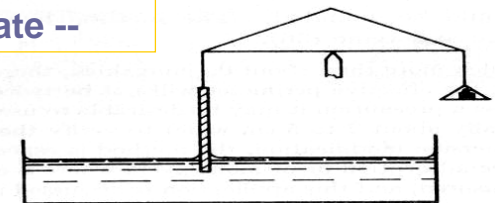
$$wt_{\text{total}} = wt_{\text{ring}} + 2(2\pi R)\gamma$$

$wt_{\text{total}}$  = total weight ,  $wt_{\text{ring}}$  = ring weight  
 $R$  = ring radius ,  $\gamma$  = surface tension

- MASIH BANYAK DIGUNAKAN, KESALAHAN SEKITAR 25%

11

## PENGUKURAN TEGANGAN PERMUKAAN -- Wilhelmy Plate --



$$\gamma \cos(\theta) = \frac{wt_{\text{total}} - (wt_{\text{plate}} - b)}{2l}$$

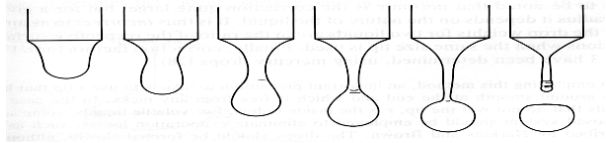
$\gamma$  = tegangan permukaan  
 $\theta$  = contact angle  
 $wt_{\text{total}}$  = berat total

$wt_{\text{plate}}$  = tinggi plat  
 $b$  = gaya apung  
 $l$  = panjang plat

- platinum digunakan untuk mendapatkan  $\theta \rightarrow 0$  dan palt hanya meyentuh cairan sehingga daya apung kecil

12

## PENGUKURAN TEGANGAN PERMUKAAN -- Drop Weight Method --



$$W = 2\pi r\gamma$$

W = berat tetesan  
r = radius tetesan  
 $\gamma$  = tegangan permukaan

Ref. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd Ed., p. 19 (1976)

See: <http://www.erc.ufl.edu/education/courses/intephen1/files/lecture1.ppt>

13

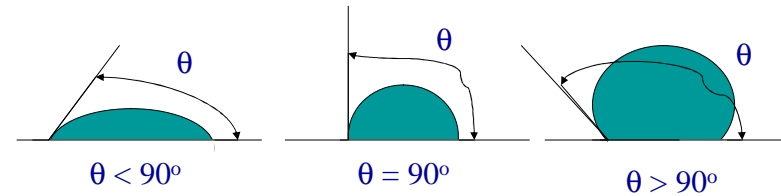
## Fenomena pembasahan

Absolute wetting

$$\theta = 0^\circ$$

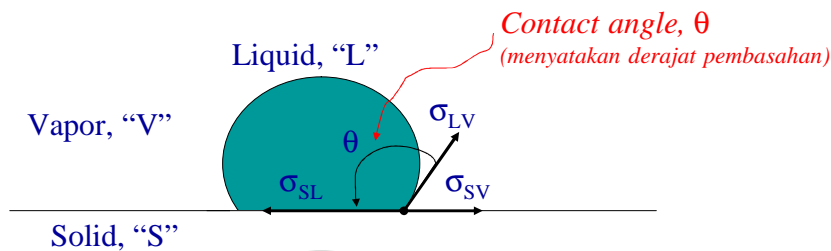
No wetting

$$\theta = 180^\circ$$



15

## Tetesan di permukaan padatan

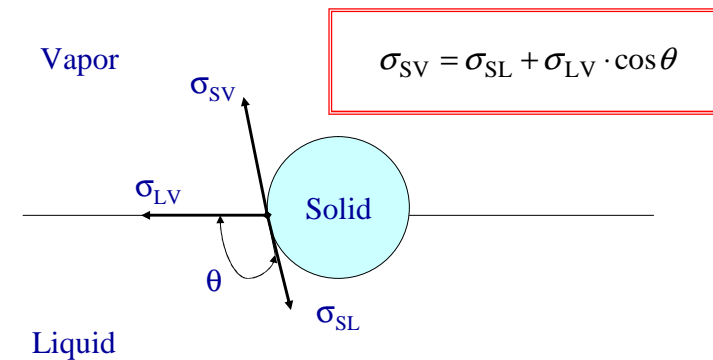


Young's equation menghubungkan tegangan permukaan dan contact angle

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cdot \cos \theta$$

14

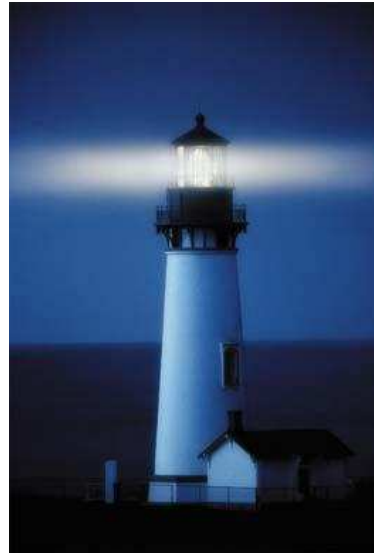
## Wettability serbuk



16

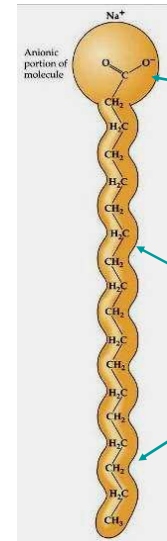
# Koloid

- **Micelles** tidak terlarut dalam air, tetapi tersuspensi
- suspensi tersebut merupakan **koloid**.
- **koloid**: partikel terdispersi satu sama lain
- Koloid dapat dideteksi dari perpendaran cahaya yang melewatinya, dinamakan **efek tyndall**.



Efek tyndall nampak sebagai berkas cahanya melewati titik-titik air di atmosfer.

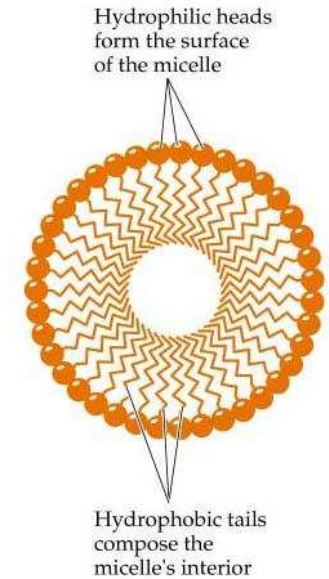
# Molekul sabun



**Kepala Hidrofilik ( liofobik, suka air)** mengandung gugus fungsional yang bermuatan

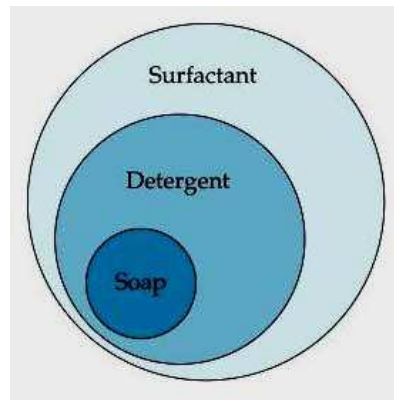
**Ekor hidrofobik ( liofilik, takut air)** mengandung rantai hidrokarbon

Jika sejumlah sabun yang mencukupi ditambahkan ke dalam air molekul-molekul akan mengatur dirinya membentuk struktur yang dinamakan **micelle**



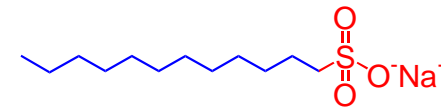
# Surfaktan

semua **sabun** adalah **deterjen**; semua deterjen adalah **surfaktan**.

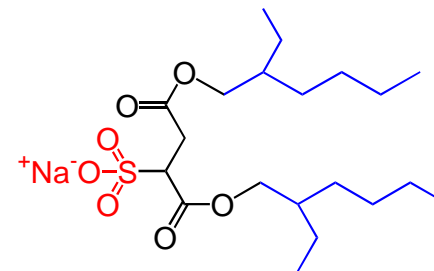


- Surfaktan adalah molekul-molekul yang dapat teradsorpsi pada antar muka, misal: padat/cair (froth flotation), cair/gas (foam), cair/cair (emulsi).
- Secara signifikan mengubah energi bebas antar muka (kerja yang dibutuhkan untuk memperluas area antar muka)
- Energi bebas antar muka diminimalkan dengan mengurangi area antar muka

# Surfaktan Amphiphilic



Sodium dodecylsulfate (SDS)



Aerosol OT

Surfaktan Amphiphilic mengandung bagian non polar (ekor) dan **bagian polar (kepala)**.

## Cara kerja surfaktan



air	hidrofobik	hidrofilik
minyak	lipofilik	lipofobik

The balance between the two parts decisive for the properties of the surfactant!!

21

## Jenis surfaktan

### The Hydrophobe

- Fatty acids
- Fatty amines
- Alkyl phenols
- Fatty alcohols
- Etc....

### The Hydrophile

- **Nonionic types**
  - Ethoxylates
  - Glucosides
- **Cationic types**
  - Quaternary, tertiary and primary amines
- **Anionic types**
  - Acids, phosphonic groups
  - Sulphonates etc...
- **Amphoteric types**
  - Glycinates, propionates
  - Betaines

23

## Definisi Surfaktan

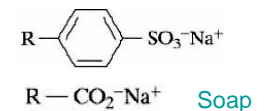
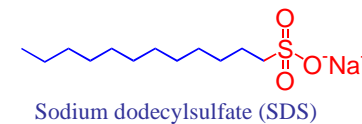
### Surface Active Agent

- ✓ Zat yang mereduksi tegangan permukaan/tegangan antar muka antara 2 fase
- ✓ Senyawa cenderung berkumpul mengelilingi antar muka antara 2 bahan yang berbeda dan mengubah sifat antar muka tersebut
- ✓ Menjadi mediator untuk menstabilkan 2 fase yang tidak saling bercampur

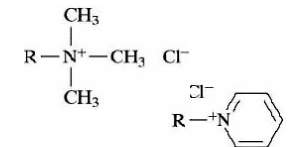
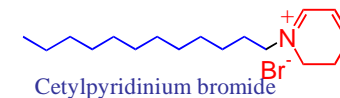
22

## Klasifikasi surfaktan

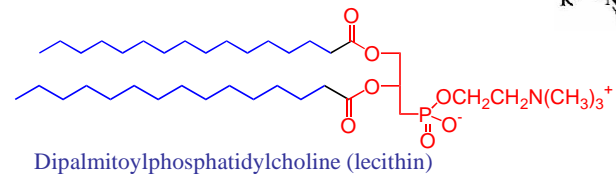
- Anionic



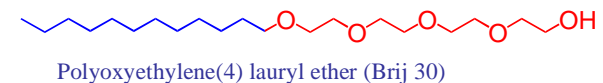
- Cationic



- Zwitterionic

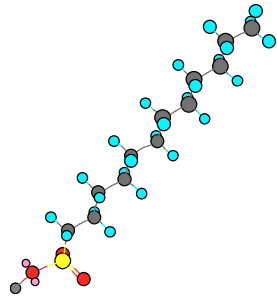


- Nonionic

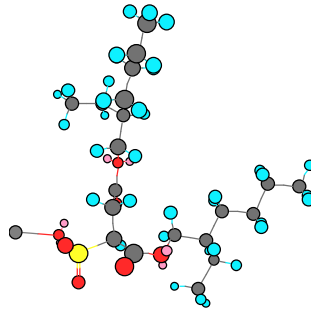


24

## Struktur molekul



Sodium dodecylsulfate (SDS)



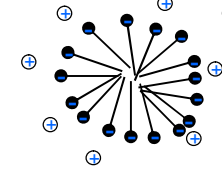
Aerosol OT

25

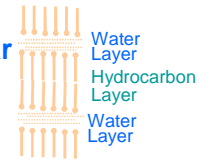
## Micelles

- Jika konsentrasi cukup tinggi surfaktan dapat membentuk agregat dalam larutan  $\Rightarrow$  *micelles*.
- Biasanya berupa partikel bentuk bola dengan diameter 2.5-6 nm

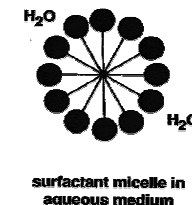
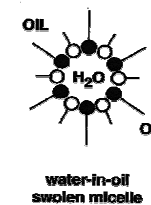
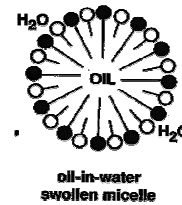
Hartley  
Spherical  
Micelle



McBain  
Lamellar  
Micelle

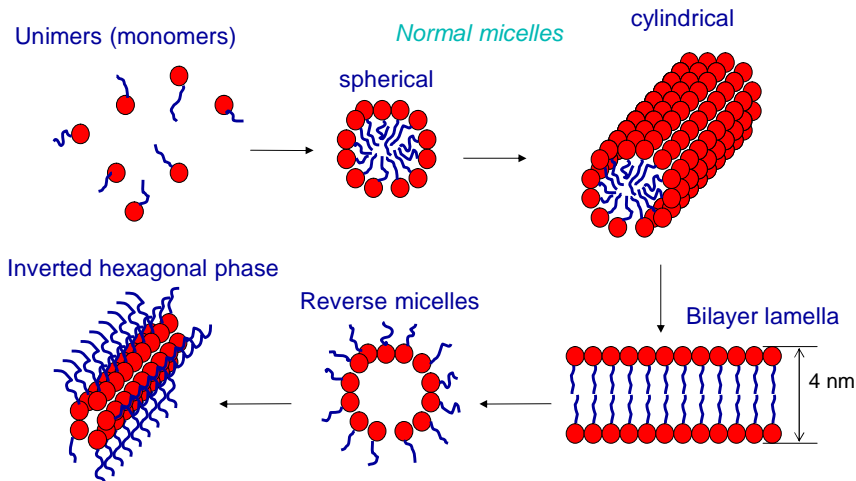


Three Idealized Cross-Sectional Layouts of Micelles of Various Types



27

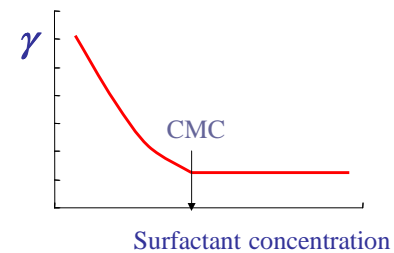
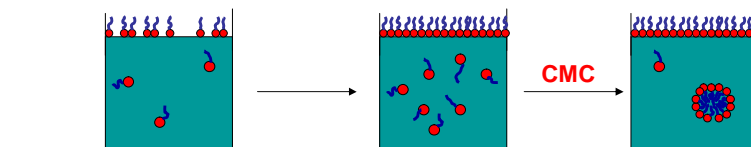
## Agregat surfaktan



26

## Critical Micelle Concentration

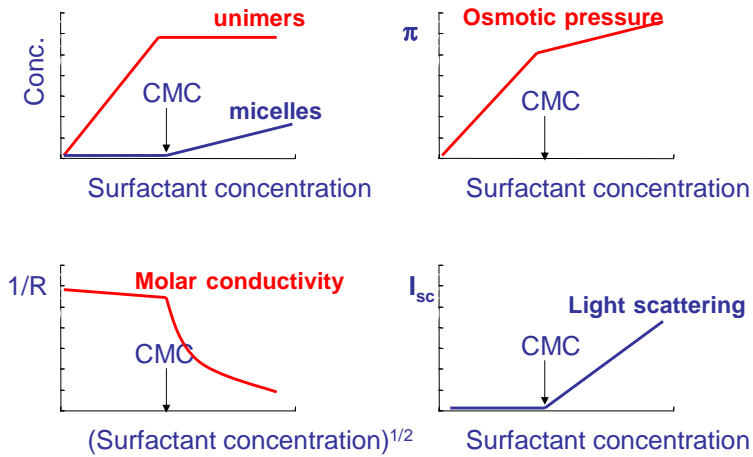
- micelle terbentuk ketika surfaktan mencapai konsentrasi tertentu  $\Rightarrow$  *critical micelle concentration (CMC)*.



- Di bawah CMC hanya terbentuk unimer
- Di atas CMC, micelles berkesetimbangan dengan unimer

28

## Sifat larutan & CMC

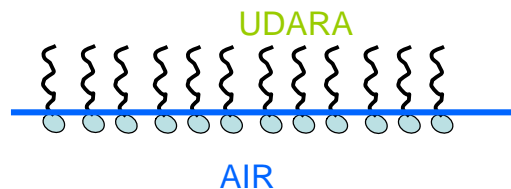


29

## Termodinamika Miselasi

--Driving Force--

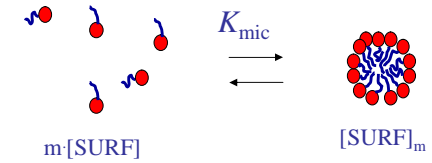
- Gugus liofobik (*takut pelarut*) dapat mengganggu struktur solven dan meningkatkan energi bebas sistem. Surfaktan terkonsentrasi pada antar muka gas-solven untuk mengurangi  $\Delta G^\circ$ .
- $\Delta G^\circ$  dapat juga diperkecil dengan agregasi membentuk micelles gugus liofobik menuju ke bagian dalam struktur dan gugus liofobik menghadap solven
- Penurunan  $\Delta G^\circ$  untuk menghilangkan gugus liofobik dari antar muka solven dapat dicegah dengan:
  - kehilangan entropi
  - ikatan elektron oleh gugus kepala yang bermuatan
- Micellization merupakan kesetimbangan antara berbagai gaya



30

## Micellization Thermodynamics

- Nonionic surfactant
- $m$  - "jumlah agregat"
- Di atas  $cmc$ :  $[SURF] \approx cmc$



$$K_{mic} = \frac{c_{mic}}{[SURF]^m} = \frac{cmc}{[cmc]^m}$$

$$c_o = [cmc] + m \cdot c_{mic} \approx m \cdot c_{mic}$$

$$\Delta G_{mic}^o = \frac{\Delta G^o}{m} = -\frac{RT}{m} \ln K_{mic} = -\frac{RT}{m} \ln \frac{c_o}{m} + RT \ln cmc \approx RT \ln cmc \quad (m = 30 \div 100)$$

$$\Delta G_{mic}^o \approx RT \ln cmc$$

$$\Delta H_{mic}^o \approx -RT^2 \frac{d \ln cmc}{dT}$$

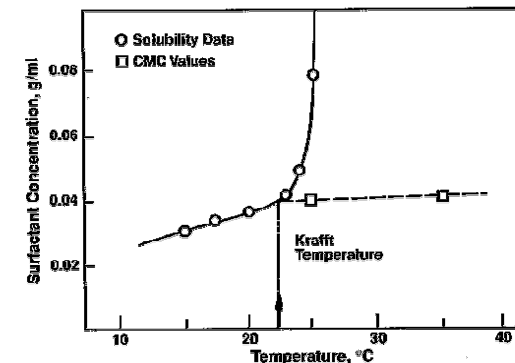
$$\Delta S_{mic}^o = -R \ln cmc - RT^2 \frac{d \ln cmc}{dT}$$

31

## Micelles

--Temperatur dan Tekanan--

- Untuk ionic surfactants terdapat temperatur kritis di mana kelarutan naik secara tajam dan terbentuk micelles  
 ⇒ Kraft point or Kraft temperature ( $T_K$ ),
- di bawah  $T_K$  kelarutan rendah dan tidak ada micelles yang terbentuk.



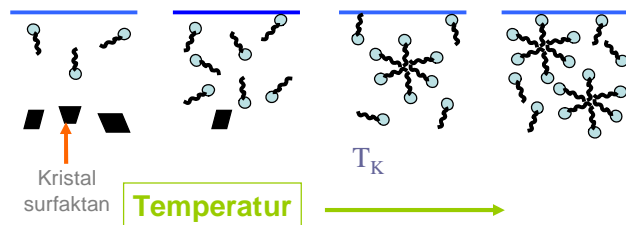
(Klimpel, *Intro to Chemicals Used in Particle Systems*, p. 30, 1997, Fig 22)

32



# Micelles

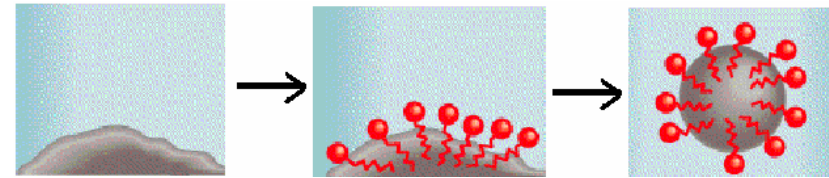
--Temperatur and Tekanan--



- Surfaktan kurang efektif di bawah Krafft point, misal: deterjen.
- Untuk non-ionic surfactants, kenaikan temperatur dapat mengasihkan larutan yang bening menjadi keruh akibat pemisahan fase. Temperatur kritis ini dinamakan *cloud point*.
- *Cloud point* perubahan biasanya lebih tajam dibandingkan *Krafft point*.

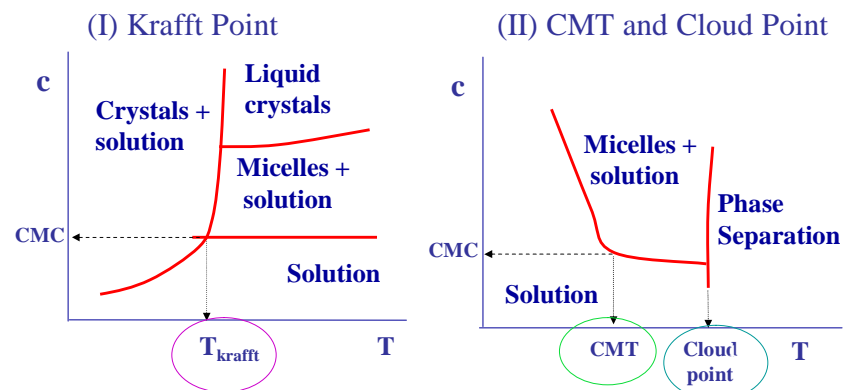
33

# Sabun: bagaimana sabun membersihkan?



35

# Krafft Point, CMT dan Cloud Point (~ temp.)



- I. Di atas Kraft point, kelarutan meningkat tajam karena terjadi pembentukan micelles.
- II. Beberapa surfaktan (misal: polyoxyethylene (POE)-based) terdahidrasi dan fasenya memisah dengan kenaikan temperatur ("cloud point").
- III. Pada Pluronic block copolymer, micelles terbentuk sebagai akibat dehidrasi bagian polyoxypropylene ("critical micelle temperature" atau "CMT").

34

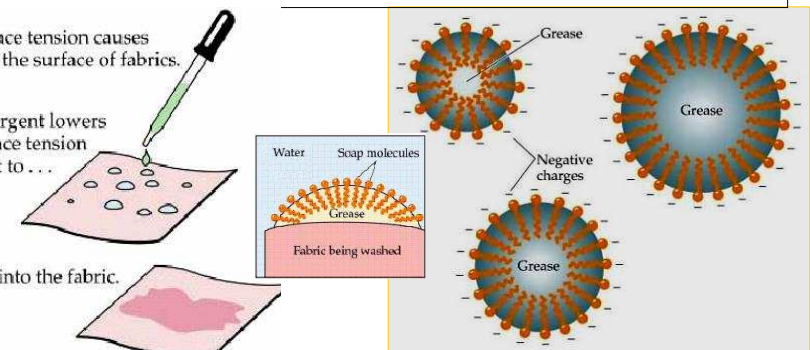
# Soap: How does soap clean?

- sabun menurunkan tegangan permukaan air, membuatnya sebagai wetting agent yang lebih baik.
- sabun mengubah kotoran yang berlemak dan berminyak menjadi micelles yang dapat terdispersi dalam air.
- sabun menjaga micelles yang berminyak dalam suspensi dan mencegah kotoran untuk menempel kembali sampai dapat dihilangkan dari larutan. (*repulsion of the charges*)

Water's surface tension causes it to bead on the surface of fabrics.

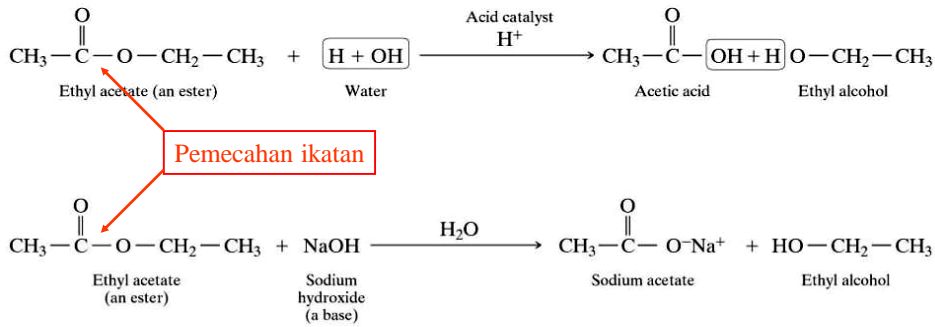
Adding detergent lowers water's surface tension and allows it to ...

... penetrate into the fabric.



## Bagaimana sabun dibuat?

Pemecahan ester dengan proses hidrolisis



Pemecahan ikatan

Acid-catalyzed and base-catalyzed hydrolysis.

37



Apakah yang terdapat di dalam deterjen ?

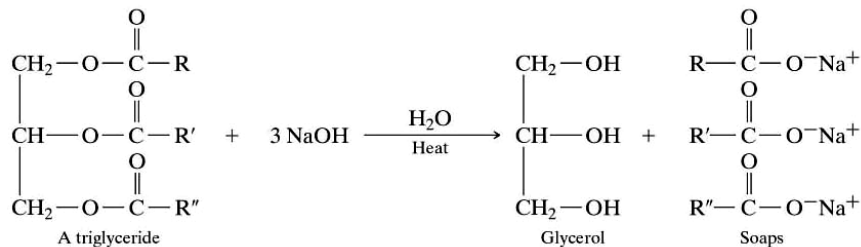
Bahan kimia pa sajakah ?

Apa guna dari bahan kimia tersebut ?

39

## Bagaimana sabun dibuat?

Sabun tidak dibuat dari ester sederhana tetapi dari ester yang kompleks



Lemak hewan

saponifikasi triglyceride.

38

## Apakah yang terdapat di dalam deterjen ?

Table 13.4 Components of a Typical Detergent Formulation

Component	Example	Function
Surfactants	Sodium alkylbenzenesulfonates	Detergency
Builders	Phosphates, zeolites	Soften water and increase surfactant's efficiency
Fillers	Sodium sulfate: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Add to bulk of detergent and keep detergent pouring freely
Corrosion inhibitors	Sodium silicates: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Coat washer parts to inhibit rust
Suspension agents	Carboxymethylcellulose (CMC)	Help keep dirt from redepositing on fabric
Enzymes	—	Remove protein stains, such as grass and blood
Bleaches	Perborates	Remove stains
Optical whiteners	Fluorescent dyes	Add brightness to white fabrics
Fragrances	—	Add fragrance to both the detergent and fabrics
Coloring agents	—	Add bluing effect

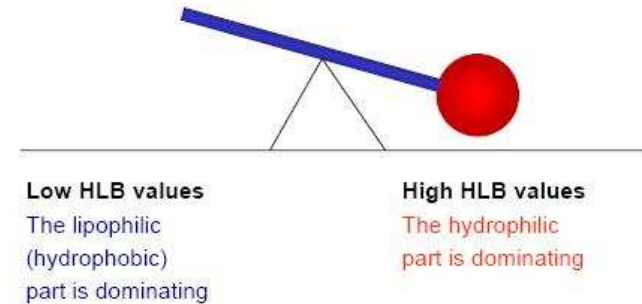
40

**Table 13.3 Common Fatty Acids of Soap**

Structure and Name	$n$ of $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Caprylic acid	6
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Capric acid	8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Lauric acid	10
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Myristic acid	12
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Palmitic acid	14
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Stearic acid	16
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$ Oleic acid	—
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$ Linoleic acid	—

## HLB Hydrophilic Lipophilic Balance

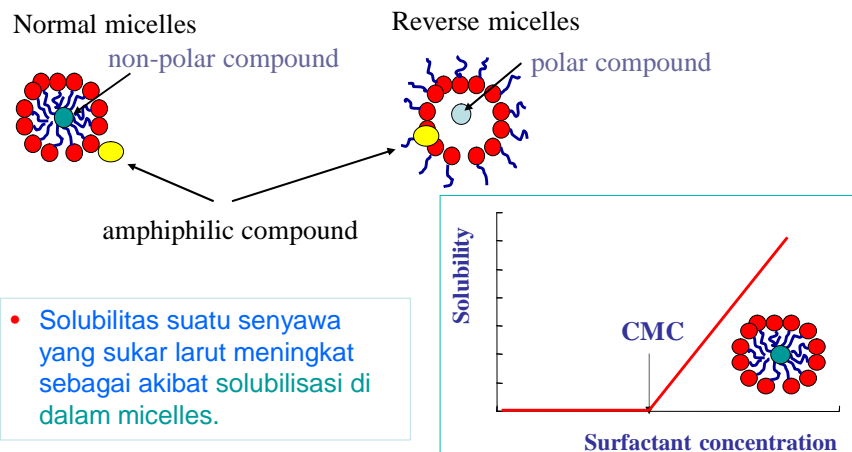
**HLB: cara untuk menyatakan sifat hidrofilik surfaktan**



43

## Solubilisasi

- Transfer spontan suatu senyawa tidak larut dalam suatu solven ke dalam larutan di dalam micelles suatu surfaktan.



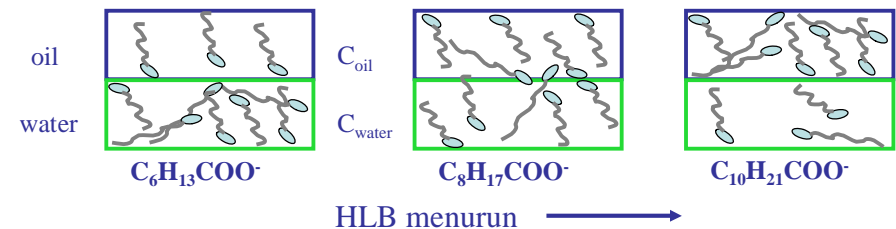
- Solubilitas suatu senyawa yang sukar larut meningkat sebagai akibat solubilisasi di dalam micelles.

42

## HLB dan kegunaan surfaktan


- Surfaktan Amphiphilic ditentukan dengan **hydrophilic-lipophilic balance (HLB)**: rasio relatif gugus polar dan non polar dalam surfaktan
- harga HLB berkisar antara 0-40, dapat digunakan untuk menentukan kualitas surfaktan berdasarkan data emulsi, semi empirik.

- Surfaktan hidrofilik,  $\text{HLB} \rightarrow 40$
- Surfaktan liofilik,  $\text{HLB} \rightarrow 1$



44

# HLB dan kegunaan surfaktan

HLB ca. 1 to 3.5:	Antifoams	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Strongly Lipophilic</div>  <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Strongly hydrophilic</div>
HLB ca. 3.5 to 8:	Water-in-Oil Emulsifiers	
HLB ca. 7 to 9:	Wetting and spreading agents	
HLB ca. 8 to 16:	Oil-in-Water Emulsifiers	
HLB ca. 13 to 16:	Detergents	
HLB ca. 15 to 40:	Solubilizers	

## Question:

Why antifoaming or water-in-oil emulsifiers use low-HLB surfactants & why detergents use hi-HLB surfactants?

45

## Kebutuhan HLB untuk emulsifikasi fase minyak

- jika terdapat beberapa macam minyak, HLB dihitung dari jumlah HLB masing-masing komponen dikalikan dengan fraksinya

\* Calculate the required HLB for the oil phase of the following o/w emulsion: cetyl alcohol 15 g., white wax 1g. Lanolin 2 g, emulsifier (q.s.), glycerin 5 g. water 100 g.

	<u>HLB (from reference)</u>		<u>Fraction</u>	
Cetyl alcohol	15	x	15/18	= 12.5
White wax	12	x	1/18	= 0.7
Lanolin	10	x	2/18	= 1.1
<b>Total required HLB</b>				<b>= 14.3</b>

- pencampuran surfaktan umumnya digunakan untuk mendapatkan sifat emulsifikasi yang diinginkan

\* What is the HLB of the mixture of 40 % Span 60 (HLB = 4.7) and 60 % Tween 60 (HLB = 14.9)?

$$\text{HLB of mixture: } 4.7 \times 0.4 + 14.9 \times 0.6 = 10.8$$

\* In what proportion should Span 80 (HLB = 4.3) and Tween 80 (HLB = 15.0) be mixed to obtain "required" HLB of 12.0?

$$4.3(1-x) + 15x = 12 \quad x = 0.72 \quad (72 \% \text{ Tween 80 and } 28 \% \text{ Span 80})$$

46