

Biosurfaktan

Biosurfactant

Renung Reningtyas^{a*}, Mahreni^a

^aUniversitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta Jl. Lingkar Utara Condongcatur, Yogyakarta, 55283, Indonesia

Artikel histori :

Diterima 31 Agustus 2015
Diterima dalam revisi 5 November 2015
Diterima 6 November 2015
Online 1 Desember 2015

ABSTRAK: Surfaktan adalah suatu senyawa kimia yang bersifat amfipilik dimana sifat hidropilik dan hidropobik ada dalam satu molekul surfaktan. Surfaktan dapat menurunkan tegangan permukaan suatu fluida sehingga dapat mengemulsikan dua fluida yang tidak saling bercampur menjadi emulsi sehingga surfaktan dibutuhkan oleh industri kosmetik, makanan, tekstil, industri minyak bumi dan farmasi. Permasalahan yang ditimbulkan oleh penggunaan surfaktan adalah pencemaran lingkungan, terutama oleh surfaktan berbahan dasar petroleum yang bersifat *non biodegradable*, untuk itu perlu dilakukan pengembangan surfaktan yang bersifat *biodegradable*. Biosurfaktan adalah surfaktan *biodegradable* yang dapat diproduksi oleh sel mikroorganisme (bakteri/fungi) maupun dari bahan alam. Biosurfaktan dari mikroorganisme telah diketahui adalah senyawa Rhamnolipid dan Lipopeptida. Sebagai contoh adalah Surfactin dan Dactomicin, merupakan biosurfaktan yang dihasilkan oleh mikroorganisme adalah antibiotik. Biosurfaktan yang terbuat dari bahan alam contohnya adalah MES (Metil Ester Sulfonat), yang terbuat dari minyak sawit. Selain MES, ester dari karbohidrat juga merupakan surfaktan yang dihasilkan dari esterifikasi karbohidrat dan asam karboksilat. Hambatan produksi surfaktan dari mikroorganisme adalah prosesnya lambat, biaya pemurnian tinggi dan harga produk mahal. Biosurfaktan dari bahan alam mendapat perhatian dari kalangan peneliti dan industri untuk diproduksi skala industri karena prosesnya cepat, bahan baku tersedia melimpah dan murah. Tulisan ini merupakan ringkasan yang dapat digunakan sebagai referensi untuk mengembangkan surfaktan *biodegradable* yang diharapkan dapat menjadi arah penelitian dan pengembangan produksi biosurfaktan skala industri.

Kata Kunci: biosurfaktan; tegangan permukaan; *biodegradable*, mikroorganisme, bahan alam

ABSTRACT: Surfactant is an amphiphilic chemical structure which contains the hydrophobic and hydrophilic groups. Surfactant has ability to lower surface tension between two liquids. Surfactant has been used in many industries, such as cosmetics, food, textile, petroleum, and pharmacy industry. Nowadays, most of surfactant used in industries are still based on petroleum resources. The applications of this nonbiodegradable surfactant in industry promote environmental problem. Biosurfactant is a biodegradable surfactant that produced from microorganism or natural resources. Biosurfactant produced from microorganism contains Rhamnolipid and Lipopeptide. Surfactin and Dactomicin made from microorganism with antibacterial activity are the examples. Bottle necks of the production of biosurfactant from microorganism are their slow process, high purification cost, and high product price. Biosurfactant from natural resources are potentially produced in large scale due to their fast process and relatively cheap raw material. Metil Ester Sulphonate (MES) is one of biosurfactant produced from natural resources (from palm oil). The other example is biosurfactant from esterification of carbohydrate and carboxylic acid. This paper reviews the literatures dealing with biodegradable surfactant development which can be used as a reference of a research path way and an industrial scale production of biodegradable surfactant.

Keywords: biosurfactant; surface tension; biodegradable; microorganism; natural resources

*Corresponding Author: +628157925783; fax : +62274 486400
Email: mahrenia@gmail.com

1. Pendahuluan

Dengan meningkatnya kesadaran penduduk dunia terhadap efek pencemaran yang disebabkan oleh surfaktan nonbiodegradable, maka beberapa negara seperti Jepang dan Jerman, dan makin banyak negara yang akan menyusul telah menetapkan regulasi untuk membatasi penggunaan surfaktan *nonbiodegradable*. Oleh karena itu sangat penting untuk melakukan tinjauan (*overview*) mengenai perkembangan surfaktan *biodegradable*, non toksik dan menggunakan bahan baku yang dapat diperbaharui. Biosurfaktan kini tengah dikembangkan untuk dapat diproduksi skala industri. Beberapa peluang untuk memproduksi biosurfaktan skala industri adalah ketersediaan bahan baku yang melimpah seperti selulosa, protein, karbohidrat, lignin yang semuanya bisa didapatkan dari hasil metabolisme mikroorganisme, dari tanaman baik tanaman darat maupun tanaman laut seperti rumput laut. Dengan ketersediaan bahan baku yang melimpah di Indonesia maupun di dunia, dimungkinkan surfaktan kimia dapat digantikan dengan biosurfaktan di masa yang akan datang.

2. Surfaktan

Surfaktan luas digunakan di berbagai bidang karena surfaktan memiliki kemampuan untuk mempengaruhi sifat permukaan suatu bahan, diantaranya untuk *enhanced oil recovery (EOR)* (Ahmed M. Elazzazy et al, 2015).

Tabel 1. Gugus hidrofilik surfaktan komersial

Surfaktan Anionik	
Gugus hidropilik	Struktur kimia
Sulfat	OSO ₂ O ⁻
Sulfonat	SO ₂ O ⁻
Phosphate ethoxilate	OC ₂ H ₄ _x] ₂ P(O)O ⁻
Karboksilat	COO ⁻
Surfaktan kationik	
Ammonium primer	NH ₃ ⁺
Ammonium sekunder	--NH ₂ ⁺
Ammonium tersier	--NH-- ⁺
Ammonium kuarterner	—N— ⁺
Surfaktan Nonionik	
Polyoxyetilene	(OCH ₂ CH ₂) _x OH
Monogliserida	OCH ₂ CHOHCH ₂ OH
Digliserida	OCH ₂ CH(O-)CH ₂ OH
Monoetanolamida	NHCH ₂ CH ₂ OH
Dietanolamida	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
Surfaktan ampoterik	
Aminokarbiksilat	⁺ NH ₂ (CH ₂) _x COO ⁻
Betaine	N ⁺ (CH ₂) _x COO ⁻
Sulfobetaine	N ⁺ (CH ₂) _x CH ₂ SO ₃ ⁻
Amin oksid	N ⁺ O ⁻

Sifat surfaktan ditentukan oleh struktur kimia dari gugus hidropilik dan hidropobik yang menyusun surfaktan dan diantaranya dinyatakan oleh parameter HLB (*hydrophobic*,

lyphopylyc balance), CMC (*Critical Michele Concentration*), stabilitas termal- kimia dan IFT (*interfacial surface tention*).

Molekul surfaktan terdiri dari gugus hidropobik (ekor) dan gugus hidropilik (kepala). Sifat hidropilik dan hidropobik dalam satu molekul menyebabkan surfaktan dapat berikatan dengan komponen baik bersifat hidropobik maupun hidropilik. Interaksi gugus hidropobik dan gugus hidropilik dengan fluida, menyebabkan surfaktan dapat menurunkan tegangan permukaan antar fase. Surfaktan dalam jumlah sedikit apabila ditambahkan ke dalam suatu campuran dua fase yang tidak saling bercampur seperti minyak dan air dapat mengemulsikan kedua fase tersebut menjadi emulsi yang stabil.

Berdasarkan sifat gugus fungsi yang dimiliki, surfaktan terbagi menjadi surfaktn anionik, kationik, non ionik dan surfaktan amfoter. Tabel 1 menampilkan jenis gugus hidrofilik surfaktan anioik, kationik, nonionik dan amfoter. Sedangkan gugus hidropobik terdiri dari rantai alkil lurus, bercabang atau rantai alkil tertutup atau gabungan dari rantai alkil lurus dan bercabang.

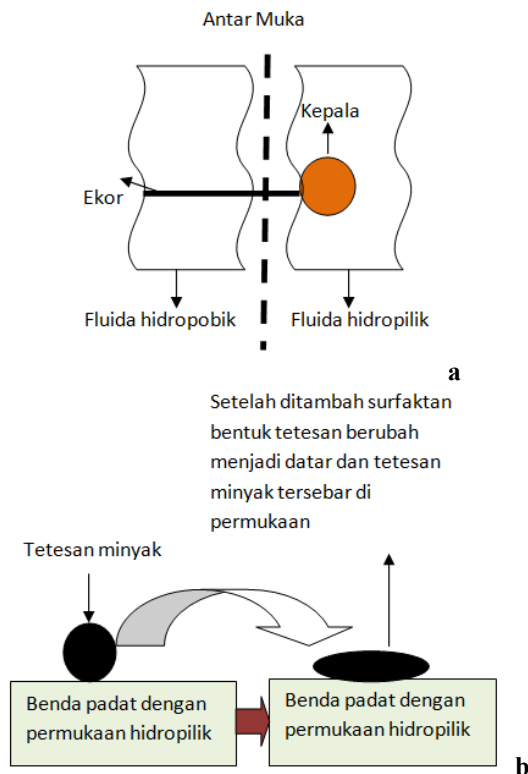
Gugus hidropobik dapat berupa rantai alkil:

1. Gugus alkil (R= C_nH_{2n+1}) baik alkil rantai lurus, bercabang, siklik maupun alipatik. Atau campuran siklik-alipatik.
2. Rantai perfluorohidrokarbon sebagai contoh: Perfluoropolyethers (PFPE) dengan struktur kimia (-CF₂-O-CF₂-)
3. Siloksan, sebagai contoh Aminopropiltrimetoksisilan (APTS)
4. Polyoxypropylen, polyoxybutilen. 4,4-Dimethoxybutan-2-ol, 3-Methylpentane-1,2,5-triol, Hexane-1,3,5-triol, Trimethyl orthopropionate (C₆H₁₄O₃).

3. Mekanisme kerja surfaktan

Mekanisme penurunan tegangan permukaan oleh surfaktan dapat dipelajari dari mekanisme penetrasi molekul surfaktan ke dalam fase hidropobik dan hidropilik seperti yang digambarkan pada Gambar 1. Bagian kepala bersifat hidropilik masuk ke fase hidropil dan bagian ekor bersifat hidropobik masuk ke fase hidropobik. Interaksi dua gugus ke dalam dua fase menyebabkan penurunan tegangan permukaan antar fase. Penurunan tegangan permukaan dapat diamati pada perubahan bentuk tetesan minyak di permukaan yang bersifat hidropilik.

Minyak bersifat hidropobik, apabila minyak ditetaskan dipermukaan benda padat yang bersifat hidropilik, bentuk tetesan adalah bulat disebabkan karena tegangan permukaan tetesan minyak tidak sama dengan permukaan benda padat. Hal ini disebabkan karena gaya kohesi molekul minyak lebih besar dibandingkan dengan gaya adesi antara permukaan minyak dan padatan (Gambar 1a). Setelah surfaktan ditambahkan ke permukaan antar fase, tetesan minyak akan terdistribusi di permukaan padatan seperti terlihat pada Gambar 1b.



Gambar 1. Mekanisme Kerja Surfaktan

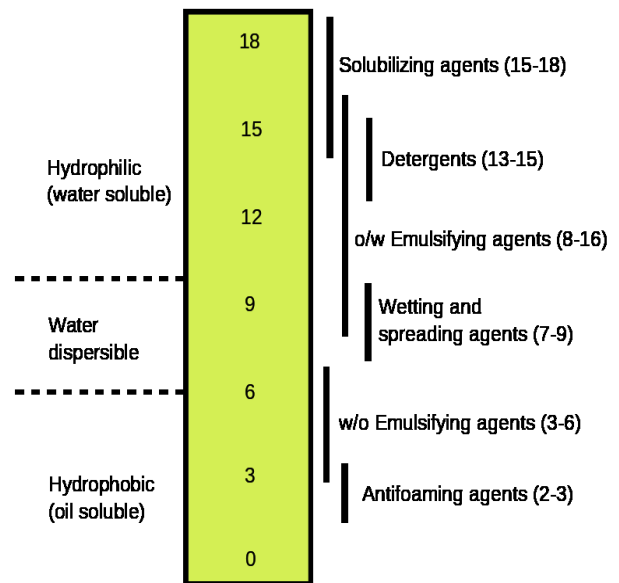
Perubahan bentuk tetesan minyak sebelum dan sesudah ditambahkan surfaktan disebabkan oleh penurunan tegangan permukaan antar fase minyak dan permukaan padatan.

4. Karakteristik Surfaktan

Aplikasi surfaktan tergantung kepada sifat sifat surfaktan. Sifat kimia, fisika serta biologi surfaktan ditentukan oleh banyak parameter diantaranya adalah: HLB, CMC dan IFT.

4.1. Kesetimbangan Hidropobik-Lipofilik (HLB)

HLB menunjukkan skala keseimbangan gugus hidrofobik dan hidrofilik dari suatu surfaktan. HLB akan menentukan fungsi surfaktan. Surfaktan yang mempunyai gugus hidrofobik yang lebih dominan mempunyai skala yang rendah dan sebaliknya surfaktan yang didominasi oleh gugus hidrofilik mempunyai skala yang tinggi. Surfaktan dengan HLB diatas 9 adalah larut dalam air atau water soluble digunakan untuk agensia pelarut (*solubilizing agent*). Surfaktan yang digunakan sebagai detergen mempunyai HLB dengan skala 15-18 dan 13-15. Surfaktan dengan skala HLB = 8-16 juga digunakan sebagai pengemulsi minyak dalam air atau *oil in water* (O/W). Nilai HLB pada kisaran sampai dengan skala 6 diaplikasikan untuk anti busa. Surfaktan ini disebut *oil solution surfactant*. Untuk lebih jelas, hubungan HLB dan kegunaan surfaktan dapat dilihat pada Gambar 2 (Davies, 1957).



Gambar 2. Skala HLB dan Aplikasi Surfaktan

Metode untuk mengukur HLB surfaktan telah dirumuskan oleh dua penemu yaitu metode yang dirumuskan oleh Griffin dan Davies. Dasar rumusan adalah kesetimbangan hidropilik-hidropobik dari surfaktan. Ditentukan berdasarkan perbedaan nilai daerah molekul seperti yang telah diformulasikan oleh Griffin, tahun 1949 dan tahun 1954. Metode lain diformulasikan oleh Davies pada tahun 1957.

4.1.1 Metode Griffin

Untuk surfaktan nonionik nilai HLB dapat ditentukan berdasarkan persamaan empiris:

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M}$$

Dimana

M_h adalah berat molekul komponen hidrofilik dari surfaktan.

M adalah berat molekul surfaktan dengan kisaran angka diantara 0-20.

Nilai HLB =0 adalah komponen hidrofobik dan nilai HLB = 20 adalah molekul hidrofilik. Nilai HLB dapat digunakan untuk memprediksi sifat molekul surfaktan.

HLB < 10 : Larut dalam minyak atau (tidak larut dalam air).

HLB > 10: Larut dalam air atau tidak larut dalam minyak.

HLB = 1,5 – 3 adalah surfaktan anti busa.

HLB = 3-6 adalah surfaktan emulsifier WO atau emulsifier air dalam minyak.

HLB = 7 to 9: adalah surfaktan pendispersi.

HLB = 13-15 adalah detergen.

HLB = 12 to 16 adalah emulsifier minyak dalam air.

HLB = 15-18. Adalah pelarut atau solubilizer.

4.1.2 Metode Davies.

Pada tahun 1957 Davies memprediksi cara mengukur HLB dengan dasar perhitungan grup molekul. Keuntungan metode Davies adalah memperhitungkan kekuatan gugus reaktif yang terikat pada molekul surfaktan. Metode perhitungan HLB oleh Davies dirumuskan pada persamaan empiris:

$$HLB = 7 + \sum_{i=1}^m H_i - n \times 0,475$$

Dimana:

M adalah Jumlah grup bersifat hidropilik dalam molekul surfaktan.

H_i adalah nilai kekuatan gugus reaktif (tabel 2).

n adalah jumlah gugus hidropobik dalam molekul surfaktan.

Tabel 2. Nilai gugus hidropilik dan hidropobik surfaktan sesuai dengan metode Davies.

Gugus Hidropilik	Nilai gugus	Gugus hidropobik	Nilai gugus
-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38,7	-CH-	-0,475
-COO ⁻ K ⁺	21,1	-CH ₂ -	-0,475
-COO ⁻ Na ⁺	9,4	CH ₃ -	-0,475
N (Amina tersier))	6,8	=CH-	-0,475
Ester bebas	2,4		

4.2 Critical Micelle Concentration (CMC)

Surfaktan bekerja sebagai penurun tegangan permukaan akan membentuk *micelle*. Konsentrasi surfaktan ketika membentuk Michele dinyatakan sebagai CMC (*Critical Micelle Concentration*).

CMC adalah konsentrasi surfaktan jenuh di dalam suatu emulsi. Pada konsentrasi kritis, tegangan permukaan tidak berubah atau hanya berubah sedikit dengan kenaikan konsentrasi surfaktan. Pada konsentrasi surfaktan dibawah CMC, penambahan surfaktan akan merubah IFT. Semakin besar konsentrasi surfaktan di dalm campuran, tegangan perkaan antar fasa semakin kecil. Ketika penambahan surfaktan tidak merubah IFT atau perubahan IFT sangat kecil, maka konsentrasi surfaktan sudah mencapai konsentrasi kritis atau CMC. Untuk menentukan CMC harus dibuat grafik hubungan konsentrasi surfaktan dan IFT.

4.3 Tegangan permukaan dan tegangan antar muka *Interfacial surface tention (IFT)*.

Tegangan permukaan didefinisikan sebagai gaya /satuan panjang permukaan diberi symbol gamma (γ) dengan satuan dyne/cm. Persamaan empiris tegangan permukaan (γ) dinyatakan sebagai berikut:

$$\gamma = \frac{f_b}{2xL}$$

Dimana :

f_b adalah gaya yang diperlukan untuk memecah film (N atau dyne)

L adalah panjang permukaan (cm atau m)

Ada 6 cara mengukur IFT yaitu: (1) kenaikan fluida dalam pipa kapiler (*capillary rise method*). Metode ini hanya untuk mengukur tegangan permukaan tidak bisa mengukur tegangan antar muka (2) stallagmometer method, (3). Ring method, (4) maximum bulk pressure method, (4). Shape of the gas bubble dan (6). Dynamic method (<http://zmm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension.pdf>). Uraian mengenai IFT akan ditulis di dalam makalah yang akan datang dengan topik yang sama.

5. Biosurfaktan

Biosurfaktan adalah surfaktan *biodegradable*, dapat digolongkan menjadi dua didasarkan kepada sumber bahan baku yang digunakan. Golongan pertama adalah surfaktan yang dihasilkan dari metabolisme sel mikroorganisme. Golongan dua didapatkan dari bahan alam melalui proses kimia sebagai contoh MES (Metil ester sulfonat) dan Ester karbohidrat.

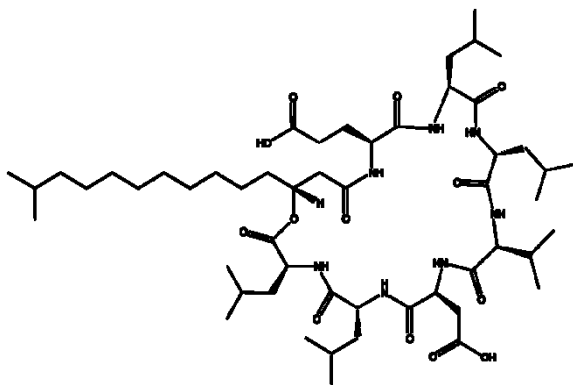
Mikroorganisme mempunyai kemampuan untuk melakukan metabolisme dan menghasilkan produk metabolit sekunder. Metabolit sekunder merupakan produk yang tidak berhubungan langsung pada proses perkembangan biakan sel. Metabolit sekunder ini sangat spesifik tergantung dari spesies, strain dan substrat yang digunakan oleh sel. Ada spesies yang dapat menghasilkan metabolit sekunder berupa surfaktan yang diekskresikan keluar dari dinding sel. Sehingga mikroorganisme mampu beradaptasi di lingkungan yang menyediakan substrat hidropobik seperti hidrokarbon maupun substrat hidropilik seperti glukosa. Mikroorganisme yang ditumbuhkan pada substrat yang bersifat hidrofobik seperti hidrokarbon, akan membangkitkan sistem metabolisme sel untuk menghasilkan suatu zat yang dapat menguraikan hidrokarbon atau merubahnya menjadi komponen lain sehingga dapat masuk ke dalam sel melalui dinding sel, dengan cara mengatur jalur metabolisme (*path way*) melalui pembentukan enzim tetentu yang dapat mengkatalisis reaksi pembentukan metabolit yang bersifat amphifilik (biosurfaktan), sehingga perkembangan biakan sel dapat terus berlangsung. Kemampuan sel untuk menghasilkan metabolit sekunder ini dimanfaatkan oleh

kita untuk menghasilkan produk yang diinginkan sebagai contoh adalah surfaktan.

5.1 Biosurfaktan dari mikroorganisme

Mikroorganisme melakukan metabolisme dan menghasilkan produk intra dan ekstra seluler. Produk intra seluler digunakan oleh sel untuk tumbuh dan berkembang biak memperbanyak sel. Produk ekstra seluler adalah spesifik untuk setiap spesies atau strain mikroorganisme. Produk ekstra seluler merupakan suatu zat yang digunakan untuk mempertahankan kelangsungan hidup sel. Dua senyawa biosurfaktan telah diketahui yaitu senyawa gabungan peptide dan lipida yang disebut lipopeptida dan Rhamnolipida. Rhamnolipida adalah senyawa gabungan karbohidrat dan lipida. Struktur kimia Rhamnolipid dan Lipopeptida dapat dilihat pada Gambar 3 (lipopeptida) dan Gambar 5 (Rhamnolipida). Penelitian biosurfaktan dari mikroorganisme telah banyak dilakukan tetapi sampai saat ini masih dalam tahap penelitian skala laboratorium. Beberapa mikroorganisme yang telah diteliti dari hasil isolasi sebagai penghasil biosurfaktan ditampilkan pada Tabel 3.

Lipopeptida adalah gabungan molekul lipida (minyak atau lemak) yang bergandengan dengan peptide (protein). Beberapa lipopeptida telah digunakan sebagai antibiotik, anti jamur dan bioaktif hemolitik. (US Patent: 6911525 No B2) US Patent 6911525 - Lipopeptides as antibacterial agents dalam <http://www.google.com/patents/US6911525>). Contoh lipopeptida adalah Surfactin. Surfactin adalah surfaktan yang sangat kuat digunakan sebagai antibiotik. Lebih jauh lipopeptida dan Rhamnolipida merupakan antibiotik yang dihasilkan oleh bakteri gram positif pembentuk endospora seperti bakteri *Bacillus subtilis*. Struktur lipopeptida dapat dilihat pada Gambar 3.

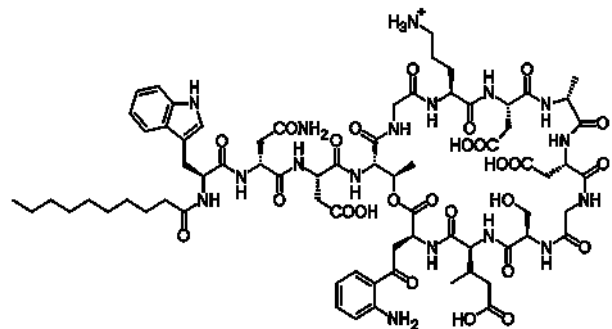


Gambar 3. Struktur kimia Surfactin (Lipopeptida) (Grau et al, 1999).

Selain bersifat antibiotik, surfaktin juga bersifat anti jamur, anti mikoplasma dan mempunyai aktifitas hemolitik. Struktur surfaktin terdiri dari rantai peptide disusun oleh tujuh macam asam amino (L-asam aspartat, L-leucine, asam glutamate, L-Leucine, L-valin dan dua D-Leucines). Peptida bersifat hidropilik. Gugus hidropobik dalam surfaktin adalah rantai alkil dari asam lemak yang mempunyai 13 atom karbon. Surfaktin sama dengan

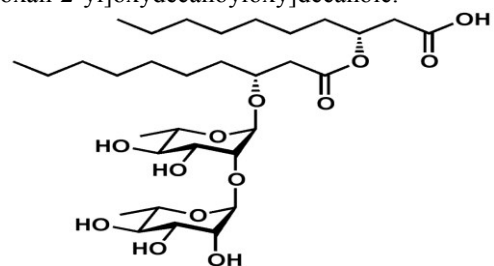
surfaktan lain dapat menurunkan tegangan permukaan air dari 72 mN/m sampai dengan 27 mN/m pada konsentrasi surfaktin 20 μ M.

Contoh lain biosurfaktan adalah Daptomicin. Daptomicin juga masuk dalam golongan surfaktan lipopeptida dan juga bersifat sebagai antibiotik yang mampu membunuh mikroorganisme gram positif. Mikroorganisme penghasil Daptomicin adalah mikroorganisme dalam tanah yaitu *Sterptomyces roseorporus*. Daptomicin sudah diproduksi secara komersial oleh *Cubist Pharmaceutical* dengan nama dagang Cubicin. Struktur kimia Daptomicin dapat dilihat pada Gambar 4. Dengan rumus molekul Daptomicin adalah ($C_{72}H_{101}N_{17}O_{25}$) dengan berat molekul 1619,7086 gram/mol.



Gambar 4. Struktur molekul Daptomicin atau N-decanoyl-L-tryptophyl-L-asparaginyl-L-aspartyl-L-threonylglycyl-L-ornithyl-L-aspartyl-D-alanyl-L-aspartylglycyl-D-seryl-threo-3-methyl-L-glutamyl-3-anthraniloyl-L-alanine[egr]1-lactone (Nguyen et al, 2006).

Rhamnolipid dihasilkan oleh *Pseudomonas aeruginosa* dan *Pseudomonas fluorescens* (Sakthipriya, N., et al, 2015) dan *Pseudomonas aeruginosa* (Desai and Banat, 1997) dalam <https://en.wikipedia.org/wiki/Rhamnolipid>. Rhamnolipid adalah glycolipid (suatu senyawa gabungan karbohidrat dan alkil dari asam lemak). Senyawa Rhamnolipid mempunyai struktur kepala adalah Rhamnose (gugus glikosil) dan ekornya adalah asam lemak 3-(hydroxyalkanoyloxy) alkanolic acid (HAA) (<https://en.wikipedia.org/wiki/Rhamnolipid>). Rhamnose bisa dua atau satu molekul. Gambar 5 menunjukkan struktur Rhamnolipid dengan nama IUPAC. Asam 3-[3-[(2R,3R,4R,5R,6S)-4,5-dihydroxy-6-methyl-3[(2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxyoxan-2-yl]oxydecanoyloxy]decanoic.



Gambar 5. Struktur kimia Rhamnolipid (Desai dan Banat, 1997) dan (Ochsner et al, 1994).

Secara garis besar mekanisme pembentukan biosurfaktan oleh mikroorganisme dapat digambarkan pada Gambar 6. Biosurfaktataben dikeluarkan oleh sel untuk memecah substrat seperti alkana yang ada di luar sel. Pengaruh surfaktan terhadap substrat adalah menurunkan tegangan permukaan alkana sehingga alkana teremulsi dengan surfaktan membentuk droplet, misel, mikroemulsi atau agregat. Alkana seolah terlarut di dalam media (air) sehingga dapat menembus dinding sel yang bersifat hidropobik maupun hidropilik. Alkana yang terlarut mendifusi masuk ke dalam dinding sel dan akan terdeposit di dalam sel.

Deposit alkana dengan melalui serangkaian proses bioreksi di dalam sel yang dikatalisis oleh berbagai macam enzim intra seluler, akan masuk ke dalam siklus metabolisme sel dan selanjutnya akan membentuk biosurfaktan dan produk produk intra seluler. Biosurfaktan ini diekskresikan keluar dari sel dan akan berfungsi sebagai emulsifier substrat kembali. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 6.

Biosurfaktan dari mikroorganisme mempunyai beberapa keuntungan diantaranya mempunyai sifat fisika kimia yang stabil, tidak mencemari lingkungan, sangat mudah terurai, dapat stabil pada temperatur tinggi, kadar asam tinggi dan kadar garam tinggi (El-Sheshtawy, and Doheim, 2014).

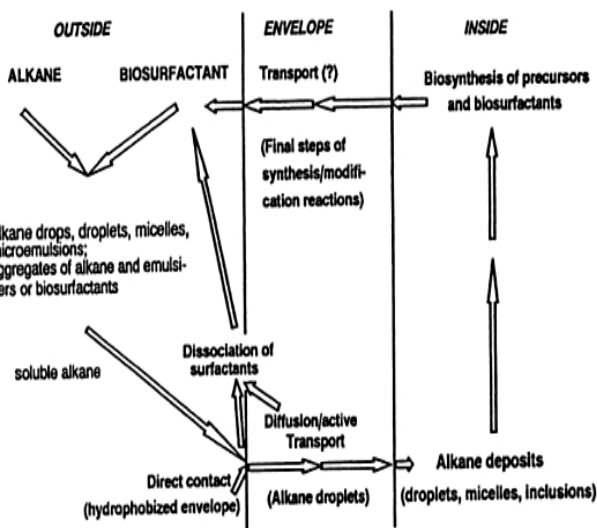
Tabel 3. Mikroorganisme penghasil surfaktan

No	Nama senyawa kimia surfaktan	Sumber karbon	Mikroba	Pustaka
1	Rhamnolipid	n-hexadecane dan n-eicosane	Pseudomonas aeruginosa dan Pseudomonas fluorescens	Sakthipriya, N., et al (2015).
2	Tidak ada data	Molasses	Bacillus subtilis B20	Al-Bahry, et al (2013)
3	Lipopeptide	Tidak ada data	Serratia marcescens strain DSM12481	Stephan Thies, et al (2014)
4	Tidak ada data	Minyak hewani	Candida lipolytica UCP0988	Danyelle K.F. et al (2014)
5	Lipopeptide	Minyak bumi	Bacillus subtilis CN2	Fisseha Andualem Bezza, et al (2015)
6	Tidak ada data	Tidak ada data	Paenibacillus alvei and Bacillus mycooides	Najafi, et al. (2015)
7.	Tidak ada	Minyak bumi	Pseudomonas species	Nathália Maria P. et al (2014).
8	Tidak ada data	Minyak bumi	Bacillus licheniformis TKU004	Yu-Chi Chen, et al (2012)
9.	Tidak ada data	2% dextrose, 1% peptone dan 100 mM ZnCl ₂ dan MgSO ₄	Stenotrophomonas maltophilia NBS-11	Hemlata, J. et al (2015)
10	Tidak ada data	Minyak bumi	Bacillus subtilis ICA56	Ítalo Waldimiro Lima de França, et al (2015)
11	Tidak ada data	Minyak jarak, Minyak kastor, Minyak Jojoba dan minyak Kanola. Minyak biji kapas.	Virgibacillus salarius	Ahmed M. Elazzazy, et al (2015)
12	Karbohidrat dan protein	Ampas minyak kacang	Lactobacillus delbrueckii	Rengathavasi Thavasi, et al (2011)
13	Tidak ada data (biosurfaktan yang dihasilkan dapat sebagai bahan pengikat ion besi)	Petroleum dan minyak	Stenotrophomonasmaltophilia NBS-11	Hemlata et al 2015
14	Lipopeptides dan asam lemak bebas, dengan panjang rantai karbon (14-19).	Natrium karbonat sebagai sumber karbon.	Bacillus sp. strain ISTS2	Smita Sundaram and Indu Shekhar Thakur, 2015
15	Glycolipid dan mannosylerythritol lipid	Minyak mentah sebagai satu satunya sumber karbon	Pseudozyma sp. NII 08165	Kuttuvan Valappil Sajna et al, 2015
16	Glycolipid dengan kombinasi karbohidrat dan	Ampas minyak kacang	Lactobacillus delbrueckii	Rengathavasi Thavasi et al, 2011

	lipid dengan perbandingan 30%:70% (w/w).			
17	Rhamnolipid	Glucose dan n-hexadecane	Pseudomonas aeruginosa	H.S. El-Sheshtawy, M.M. Doheim
18	Rhamnolipid	Glukosa	Bakteri halo-thermophilic Virgibacillus salarius	Ahmed M. Elazzazy et al, 2015.
19	Lipopeptida	Limbah industri minyak zaitun	Bacillus subtilis SPB1.	Raida Zouari et al, 2014.

Potensi Rhamnolipid sebagai surfaktan sangat menjanjikan karena surfaktan ini masuk ke dalam surfaktan untuk kosmetik sebagai moisturizer, shampoo dan sebagai bahan aditif pelumas. Rhamnolipid juga bersifat anti bakteri, juga dapat digunakan dalam pengolahan limbah minyak bumi dalam proses bioremediasi. Rhamnolipid mempunyai kemampuan mendegradasi hidrokarbon dan minyak nabati. Rhamnolipid juga sebagai sumber Rhamnose adalah gula monosakarida yang mempunyai nilai ekonomi tinggi. Jenis biosurfaktan lainnya dari produk metabolisme mikroorganisme adalah Sophorolipids dan Mannose-erythritol lipids.

Produksi biosurfaktan skala industri dari mikroorganisme masih banyak hambatan terutama dalam proses pembesaran kapasitas produksi. Untuk menuju ke produksi skala industri ada beberapa hambatan yang harus dieleminasi diantaranya inovasi teknologi pemisahan dan pemurnian produk. Masalah utama proses produksi biosurfaktan dari mikroorganisme adalah waktu produksi sangat lambat (14-72) jam (Hemlata et al, 2015).



Gambar 6. Skema metabolisme sel dalam proses menghasilkan surfaktan. (Naim and Sukan, 1993).

Oleh karena itu penelitian terus dikembangkan untuk memproduksi biosurfaktan dari bahan dasar terbarukan dengan menggunakan proses kimia ramah lingkungan, tidak menghasilkan limbah (*zero waste production*) dan menggunakan bahan baku yang dapat disediakan secara kontinyu dengan harga yang murah. Pemilihan bahan baku sebaiknya bukan bahan pangan dan penyediaan bahan baku tidak mengurangi lahan pertanian. Sampai saat ini, bahan baku biosurfaktan selain mikroorganisme adalah

minyak atau lemak yang dihasilkan oleh tanaman atau hewan, seperti lignoselulosa, rumput laut, minyak sawit, minyak jarak, minyak biji matahari dan lemak.

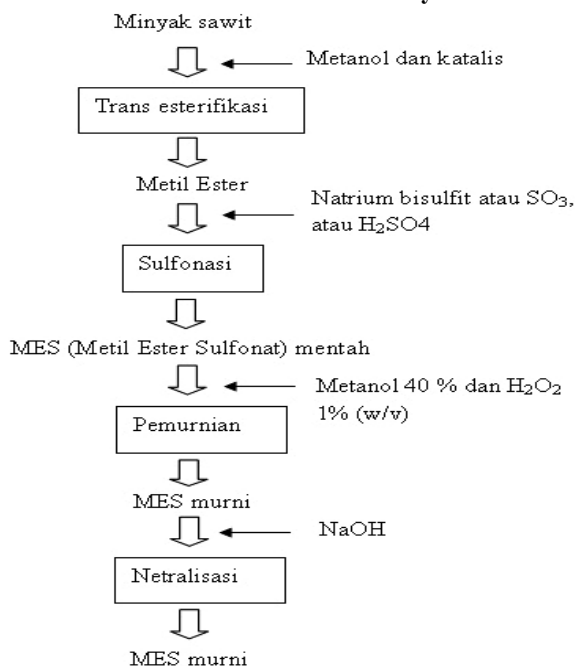
Minyak sawit telah dipilih sebagai bahan baku yang digunakan untuk memproduksi surfaktan *biodegradable*. Tetapi penggunaan minyak sawit sebagai surfaktan akan mengganggu ketersediaan bahan pangan. Penelitian yang telah dilakukan oleh penulis adalah biosurfaktan dari makro alga. Dengan beberapa pertimbangan: makro alga (rumput laut) mempunyai kelebihan dibandingkan dengan minyak atau lemak. Rumput laut tersedia melimpah di Indonesia. Pemanfaatan rumput laut belum optimal. Rumput laut dapat dibudidayakan tanpa mengganggu lahan pertanian. Harganya murah dan mempunyai potensi dapat dikembangkan menjadi bahan kimia hijau salah satunya adalah surfaktan. Keuntungan yang lain, makro alga sebenarnya sudah bersifat amphifilik tetapi karena kurang bersifat hidrofobik, penggunaan makro alga sebagai surfaktan masih terbatas (Ji Seng Yang et al, 2013). Untuk memperluas aplikasi makro alga sebagai surfaktan, perlu dilakukan modifikasi secara kimia untuk menghasilkan senyawa turunan dari makro alga (Mahreni dan Renung, 2015). Jalur reaksi kimia dapat dilakukan melalui reaksi esterifikasi karbohidrat dari ekstrak rumput laut. Karbohidrat dapat diesterifikasi melalui gugus hidroksil (OH) dengan gugus COOH dari asam karboksilat dalam suasana basa untuk menghasilkan ester. Biosurfaktan yang dihasilkan dari alga coklat merupakan senyawa ester yang dihasilkan dari reaksi alginat yang terkandung di dalam alga coklat dengan asam karboksilat dalam suasana basa. Ester adalah surfaktan seperti Ester alkil-selulosa, alkil-karbohidrat dan Alkil-trigliserida adalah suatu senyawa yang bersifat surfaktan karena di dalam senyawa tersebut memiliki gugus hidropobik (alkil) dan juga gugus hidropilik (OH atau COOH). Proses pembuatan surfaktan dari minyak nabati dan dari karbohidrat akan dijelaskan lebih jauh pada sub 5.2. dan 5.3.

5.2 Biosurfaktan dari minyak nabati

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, surfaktan adalah suatu senyawa yang disusun oleh gugus hidropilik dan gugus hidropobik. Minyak nabati dapat dijadikan bahan baku surfaktan melalui reaksi hidrolisis menghasilkan asam lemak bebas dan gliserol. Asam lemak bebas selanjutnya direaksikan dengan methanol atau alkohol menghasilkan metil ester. Metil ester direaksikan lebih lanjut dengan asam sulfat menghasilkan metil ester sulfat atau MES. Metil ester sulfonat sudah diproduksi dan sudah masuk ke pasar komersial. Asam lemak bebas yang dihasilkan dari

hidrolisis minyak sawit adalah asam palmitat, asam stearat, asam oleat adalah asam lemak bebas yang dapat direaksikan dengan senyawa yang mempunyai gugus hidrofilik seperti golongan alkohol (methanol, etanol) untuk menghasilkan ester. Reaksi esterifikasi terjadi melalui gugus karboksilat dari asam lemak bebas dan gugus hidroksil dari senyawa hidropilik alkohol. Asam lemak bebas menyumbangkan rantai hidropobik alkil dan senyawa hidrofilik menyumbangkan gugus hidrofilik sehingga membentuk senyawa baru yang mempunyai gugus hidropobik dan hidrofilik dalam satu molekul (Laurier and Schramm, 2001).

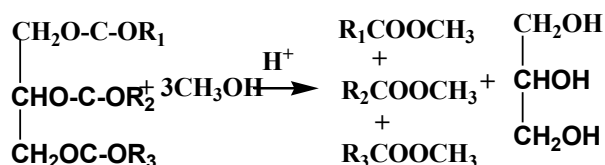
5.2.1. Produksi biosurfaktan dari minyak nabati.



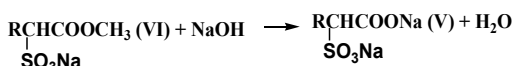
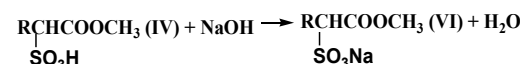
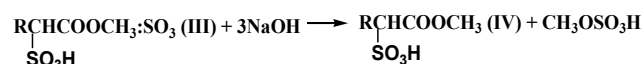
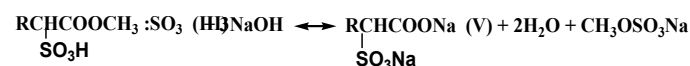
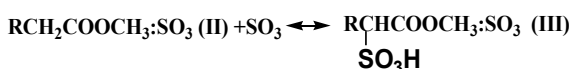
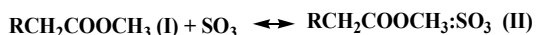
Gambar 7. Diagram alir produksi MES (Metil Ester Sulfonat) (Ani Suryani dkk, 2012).

Metil ester sulfonat (MES) adalah surfaktan anionik dengan struktur kimia $RCH(CO_2Me)SO_3Na$ (α -MES) sebagai komponen aktif dan 5 % $RCH(CO_2Na)SO_3Na$ (garam dinatrium metil ester sulfonat). MES dihasilkan melalui reaksi sulfonasi Metil Ester. Bahan untuk sulfonasi adalah SO_3 yang dilarutkan di dalam gas N_2 dilanjutkan dengan proses bleaching dan netralisasi dengan $NaOH$. (Changfeng et al, 2013). Proses selengkapnya produksi MES secara umum dapat dilihat pada Gambar 7.

Minyak sawit dicampur dengan methanol dalam reaktor. Dengan bantuan katalis asam atau basa, reaksi berlangsung secara trans esterifikasi. Gliserol digantikan oleh gugus metil dari methanol membentuk senyawa baru metil ester. Setiap satu mol minyak nabati membutuhkan 3 mol methanol dan menghasilkan satu mol gliserol dan 3 mol metil ester. Persamaan reaksi trans esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 8. Sedangkan mekanisme reaksi pembentukan metil ester sulfonat dapat dilihat pada Gambar 9.



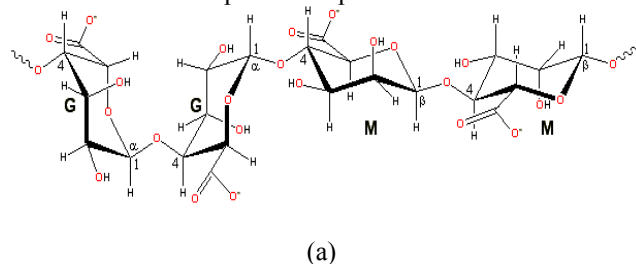
Gambar 8. Persamaan reaksi trans esterifikasi (Ani Suryani dkk, 2012) dan (Yeni Sulatri, 2010).

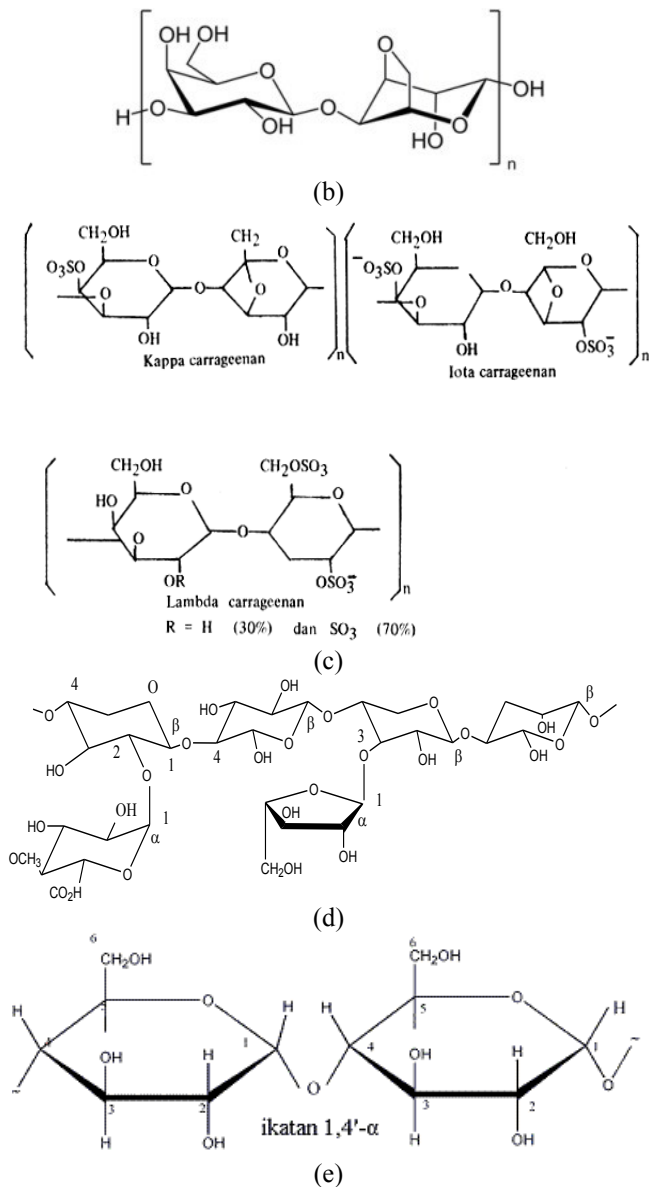


Gambar 9. Reaksi pembentukan Natrium metil ester sulfonat (Ani Suryani dkk, 2012) dan (Yeni Sulatri, 2010).

5.3 Biosurfaktan dari selulosa/karbohidrat

Ester dapat disintesis dari asam karboksilat dan karbohidrat. Karbohidrat dapat diperoleh dari tanaman baik tanaman darat maupun laut. Karbohidrat yang terkandung di dalam makro alga (tanaman laut) mempunyai struktur yang mirip dengan karbohidrat tanaman darat tetapi ada perbedaan gugus fungsi yang terikat pada atom C nomer 6 pada setiap mosakarida. Struktur karbohidrat tanaman laut (makro alga) hiau, perang dan coklat, karbohidrat tanaman darat dan selulosa dapat dilihat pada Gambar 10.

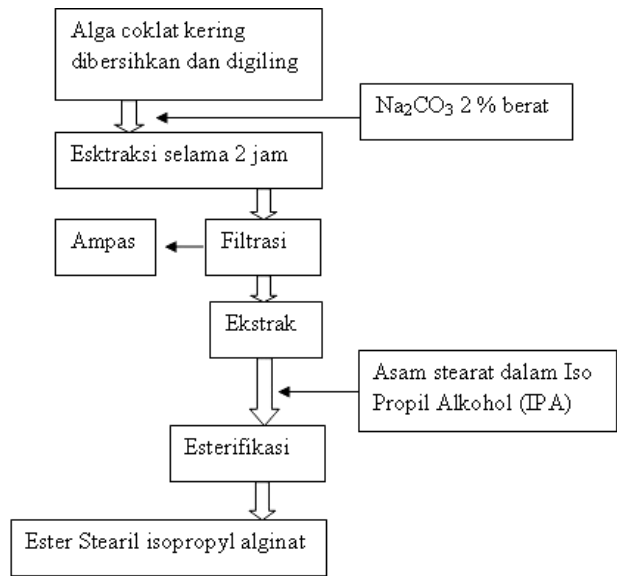




Gambar 10. (a) Karbohidrat (alginat) dari alga coklat (Sargassum sp.) (pada atom C nomer 6 pada setiap monomernya terikat gugus karboksilat (COOH)), (b) Struktur kimia agarose (karbohidrat alga hijau) atau Glacillaria, (c) Struktur kimia karagenan (karbohidrat alga perang) Eucheuma sp., (d) Struktur kimia selulosa (serat tanaman darat), (e) Struktur amilum (karbohidrat tanaman darat).

Gugus fungsi yang terikat pada monomer monosakarida merupakan gugus fungsi yang reaktif sehingga pembuatan senyawa turunan karbohidrat alga dapat melalui gugus reaktif tersebut. Salah satu senyawa turunan dari karbohidrat alga coklat adalah alkil-alginat.

Ester ini dibuat dari esterifikasi ekstrak alga coklat yang mengandung karbohidrat (alginat) dengan isopropil alkohol dan Asam stearat. Reaksi terjadi pada suhu 120 °C pada tekanan atmosferis pada kondisi basa. Diagram alir proses sintesis dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Diagram alir sintesis biosurfaktan dari alga coklat (Mahreni dan Renung, 2015).

Surfaktan ester karbohidrat dikenal sebagai emulsifier, *wetting agent*, *stabilizer*, detergen dan dispersan. Selanjutnya kegunaan surfaktan sebagai zat penurun tegangan permukaan ditentukan oleh sifat sifat fisis dan kimia surfaktan tersebut. Oleh karena itu sangat penting untuk menentukan karakteristik surfaktan sebelum menggunakannya dalam berbagai bidang.

6. Kesimpulan.

Surfaktan adalah senyawa kimia yang sangat penting sebagai bahan pembasah, pengemulsi, pendispersi, detergen dan *solubilizer*. Diperlukan di bidang farmasi, makanan dan sebagai bahan detergen. Surfaktan sintesis dibuat dari bahan baku petroleum adalah *nonbiodegradable* harus dipertimbangan untuk diganti dengan surfaktan *biodegradable* atau biosurfaktan. Teknologi proses produksi biosurfaktan terus berkembang dan kini tengah dikembangkan biosurfaktan dari mikroorganisme dan biosurfaktan dari bahan alam berupa karbohidrat dan lemak. Biosurfaktan dari mikroorganisme merupakan harapan baru untuk menggantikan surfaktan konvensional tetapi sampai saat ini masih menghadapi hambatan komersialisasi. Hambatan tersebut diantaranya adalah waktu produksi lama, ketersediaan bahan baku dan biaya pemurnian mahal. Untuk mengatasi hambatan tersebut kini telah diproduksi biosurfaktan dari bahan alam berupa minyak nabati dan karbohidrat.

Daftar Pustaka.

Ahmed M. Elazzazy, T.S. Abdelmoneim, O.A. Almaghribi, 2015, Isolation and characterization of biosurfactant production under extreme environmental conditions by alkali-halo-thermophilic bacteria from

- Saudi Arabia, *Saudi Journal of Biological Sciences*. Vol. 22, 466–475.
- Al-Bahry S.N, Y.M. Al-Wahaibi, A.E. Elshafie, A.S. Al-Bemani, S.J. Joshi, H.S. Al-Makhmari, H.S. Al-Sulaimani, 2013, Biosurfactant production by *Bacillus subtilis* B20 using date molasses and its possible application in enhanced oil recovery. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 81, 141-146.
- Ani Suryani, Februadi Bastian, dan Titi Candra Sunarti, 2012, Peningkatan kecerahan pada proses sintesis surfaktan nonionik alkil poliglikosida (apg) berbasis tapioka dan dodekanol. *Reaktor*, Vol. 14 No. 2, 143-150.
- Changfeng Zeng, Chongqing Wang, and Lixiong Zhang Eng, 2013, Preparation of Methyl Ester Sulfonates Based on Sulfonation in a Falling Film Microreactor from Hydrogenated Palm Oil Methyl Esters with Gaseous SO₂. *Chem. Res.*, 52 (10), 3714–3722).
- Danyelle K.F. Santos, Yana B. Brandão, Raquel D. Rufino, Juliana M. Luna, Alexandra A. Salgueiro, Valdemir A. Santos, Leonie A. Sarubbo, 2014, Optimization of cultural conditions for biosurfactant production from *Candida lipolytica*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Volume 3, Issue 3, 48-57.
- Davies JT. 1957, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent" (PDF), Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface, *Proceedings of the International Congress of Surface Activity*: 426–38.
- Desai JD, Banat IM, 1997, Microbial production of surfactants and their commercial potential, *Microbiol. Mol. Biol. Rev* Vol. 61 (1): 47–64. *PMC 232600. PMID 9106364*.
- El-Sheshtawy H.S, M.M. Doheim, 2014, Selection of *Pseudomonas aeruginosa* for biosurfactant production and studies of its antimicrobial activity, *Egyptian Journal of Petroleum* Vol. 23, 1–6.
- Fisseha Andualem Bezza, Evans M. Nkhalambayausi Chirwa, 2015, Production and applications of lipopeptide biosurfactant for bioremediation and oil recovery by *Bacillus subtilis* CN2, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 101, 168-178.
- Grau, A, J C. Gomez Fernandez, and R Peypoux, 1999, A Study on the Interactions of Surfactin With Phospholipid Vesicles. *BBA*, 1418: 307–319. Dalam Wikipedia, the free encyclopedia (<https://en.wikipedia.org/wiki/Surfactin>).
- Hemlata B, J. Selvin, K. Tukaram, 2015, Optimization of iron chelating biosurfactant production by *Stenotrophomonas maltophilia* NBS-11, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol. 4, Issue 2, 135-143.
- <http://zzm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension.pdf>. (Diakses Agustus 2015)
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Rhamnolipid>. (Diakses Agustus 2015)
- Ítalo Waldimiro Lima de França, Andrea Parente Lima, João Alexandre Monteiro Lemos, Celina Gentil Farias Lemos, Vania Maria Maciel Melo, Hosiberto Batista de Sant'ana, Luciana. Rocha Barros Gonçalves Production of a biosurfactant by *Bacillus subtilis* ICA56 aiming bioremediation of impacted soils. *Catalysis Today*, In Press, Corrected Proof,
- Ji Sheng Yang, Qi Quan Zhou, Wen He, 2013, Amphiphaticity and self-assembly behavior of amphiphilic alginate esters, *Carbohydrate Polymers* Vol. 92, 23–227.
- Kuttuvan Valappil Sajna, 2015, Crude oil biodegradation aided by biosurfactants from *Pseudozyma* sp. NII 08165 or its culture broth, *Bioresource Technology* Vol. 191, 133–139.
- Laurier L. Schramm, 2001, *Surface Chemistry in the Petroleum Industry* James R. Kanicky, Juan-Carlos Lopez-Montilla, Samir Pandey and Dinesh O. Shah Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Edited by Krister Holmberg ISBN 0471 490830 John Wiley & Sons, Ltd.
- Mahreni dan Renung Reningtyas, 2015, Pembuatan Surfaktan Di Alkil Karbohidrat dari Alga. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" ISSN 1693-4393 Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia Yogyakarta*.
- Naim Kosaric, Fazilet Vardar Sukan, 1993, *Biosurfactants: Production: Properties: Applications*, Marcel Dekker, Inc, New York. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. Entry "critical micelle concentration, cmc".
- Najafi A.R, R. Roostaazad, M. Soleimani, D. Arabian, M.T. Moazed, M.R. Rahimpour, S. Mazinani. 2015. Comparison and modification of models in production of biosurfactant for *Paenibacillus alvei* and *Bacillus mycoides* and its effect on MEOR efficiency. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 128, 177-183.
- Nathália Maria P. Rocha e Silva, Raquel D. Rufino, Juliana M. Luna, Valdemir A. Santos, Leonie A. Sarubbo. 2014. Screening of *Pseudomonas* species for biosurfactant production using low-cost substrates. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol 3, Issue 2, 132-139.
- Nguyen KT, Kau D, Gu JQ. 2006. "A glutamic acid 3-methyltransferase encoded by an accessory gene locus important for daptomycin biosynthesis in *Streptomyces roseosporus*". *Mol Microbiol*. 61 (5): 1294–307. doi:10.1111/j.1365-2958.2006.05305.x. PMID 16879412.
- Nic, M. J. Jirat, B. Kosata; 2006. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org>.
- Ochsner UA, Fiechter A, Reiser J. 1994. "Isolation, characterization, and expression in *Escherichia coli* of the *Pseudomonas aeruginosa* rhlAB genes encoding a rhamnosyltransferase involved in rhamnolipid

- biosurfactant synthesis". *J. Biol. Chem.* 269 (31): 19787–95. PMID 8051059
- Raida Zouari, Semia Ellouze-Chaabouni, Dhouha Ghribi-Aydi. 2014. Optimization of *Bacillus subtilis* SPB1 Biosurfactant Production Under Solid-state Fermentation Using By-products of a Traditional Olive Mill Factory. *Achievements in the Life Sciences*, Vol 8, 162–169.
- Rengathavasi Thavasi, Singaram Jayalakshmi, Ibrahim M. Banat. 2011. Application of biosurfactant produced from peanut oil cake by *Lactobacillus delbrueckii* in biodegradation of crude oil. *Bioresource Technology* Vol. 102, 3366–3372.
- Sakthipriya N., Mukesh Doble, Jitendra S. Sangwai. 2015. Biosurfactant from *Pseudomonas* species with waxes as carbon source—Their production, modeling and properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 28 June 2015.
- Smita Sundaram, Indu Shekhar Thakur. 2015. Biosurfactant production by a CO₂ sequestering *Bacillus* sp. strain ISTS2. *Bioresource Technology* Vol. 188, 247–250.
- Stephan Thies, Beatrix Santiago-Schübel, Filip Kovačić, Frank Rosenau, Rudolf Hausmann, Karl-Erich Jaeger. 2014,. Heterologous production of the lipopeptide biosurfactant serrawettin W1 in *Escherichia coli*. *Journal of Biotechnology*, Vol. 181, 27-30.
- US Patent: 6911525 No B2) US Patent 6911525 - Lipopeptides as antibacterial agents dalam Wikipedia <http://www.google.com/patents/US691152>.
- Yeni Sulastrı. 2010. Sintesis methyl ester sulfonic acid (mesa) dari crude palm oil (CPO) menggunakan single tube falling film reactor. Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor Bogor.
- Yu-Chi Chen, Tsung-Ju Chiang, Tzu-Wen Liang, I-Li Wang, San-Lang Wang. 2012. Reclamation of squid pen by *Bacillus licheniformis* TKU004 for the production of thermally stable and antimicrobial biosurfactant. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol. 1, Issue 1, 62-69.