

**KONSEP BARU SURFACE EXCESS PADA ANTAR FASE UDARA-LARUTAN
DENGAN GIBBS ADSORPTION ISOTHERM:
LOKASI SURFACE EXCESS**

Muhammad Rusdi

Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Jambi, Kampus Mandalo Darat Jambi
36361

ABSTRAK

Surface excess Gibbs ditentukan dari kurva tegangan permukaan vs konsentrasi larutan. Konsep baru surface excess diperkenalkan berdasarkan analisis data kecepatan penguapan air, energi aktivasi penguapan dan BAM photos untuk larutan surfaktan. Hasil penelitian penunjukkan bahwa surface excess tidak terkonsentrasi tepat pada permukaan udara-air akan tetapi berada pada kedalaman tertentu sebagai agregat bi-lamellar.

Kata Kunci: surface excess Gibbs, permukaan udara-air, agregat bi-lamellar

ABSTRACT

The Gibbs surface excess was examined by using surface tension vs. concentration curve and a new concept for the surface excess is presented based upon data from the evaporation rate of water, the activation energy of evaporation, and the BAM images for surfactant solution. As the result, the surface excess was found to concentrate not at the air/water interface but at some depth apart below the interface as bi-lamellar aggregates.

Keywords: Gibbs surface excess, air/water interface, bi-lamellar aggregates

PENDAHULUAN

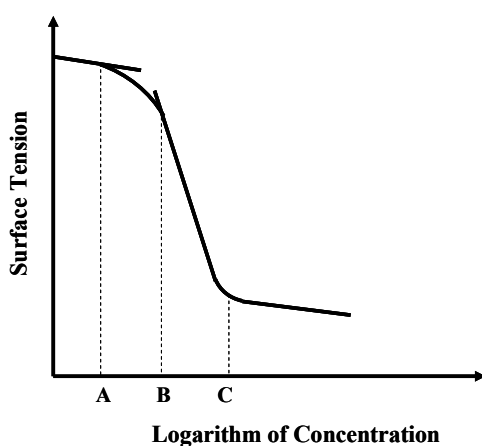
Tegangan permukaan larutan surfaktan menurun secara drastis dengan kenaikan konsentrasi surfaktan sampai mendekati konsentrasi kritis misel (kkm) dan kemudian menurun secara moderat setelah melewati interval kkm [1]. Kecepatan penurunan tergantung pada bilangan agregasi misel diatas kkm. Kecepatan penurunan menjadi semakin kecil untuk aggregate yang memiliki bilangan agregasi yang lebih besar. Perubahan tegangan permukaan dibawah kkm dapat dianalisis dengan Gibbs

adsorption isotherm untuk mendapatkan surface excess. Persamaannya adalah sebagai berikut :

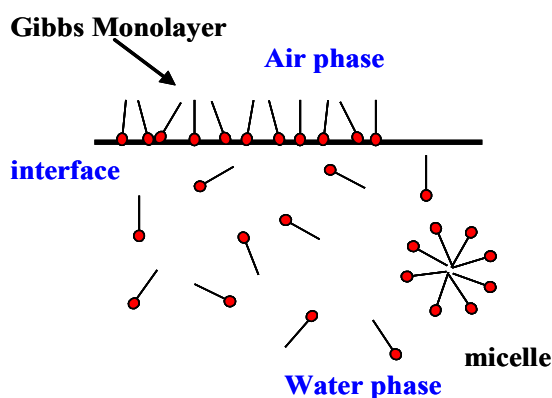
$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{T,p} \quad (1)$$

dimana Γ adalah surface excess, γ adalah tegangan permukaan, a adalah aktivitas monomer surfaktan dalam larutan dan n adalah faktor yang tergantung pada surfaktan. Surface excess dapat ditentukan dari kemiringan (slope) kurva tegangan permukaan vs. logaritma aktivitas. Biasanya, kemiringan relatif konstan mulai pada

konsentrasi setengah kkm untuk hampir semua jenis surfaktan yang bisa membentuk misel, meskipun tetap terjadi penurunan tegangan permukaan dengan kenaikan konsentrasi (perhatikan **Gambar 1a** dan **1b**).



Gambar 1a. Kurva Perubahan γ vs $\ln C$



Gambar 1b. Model Adsorbed Film saat ini

Dengan perkataan lain, luas permukaan molekul hampir tetap konstan pada konsentrasi diatas setengah kkm, sementara tegangan permukaan menurun. Fakta ini menimbulkan pertanyaan; kenapa tegangan permukaan terus menurun setelah permukaan antar fase telah jenuh oleh surfaktan?. Penurunan ini sangat jelas

mengindikasikan adanya kenaikan konsentrasi monomer surfaktan dengan kenaikan konsentrasi larutan. Hal ini bertentangan dengan penurunan tegangan permukaan diatas kkm, yang mana konsentrasi monomerik meningkat sangat lambat dengan kenaikan konsentrasi, seperti yang diharapkan dari model mass action pembentukan misel [2].

Tegangan permukaan insoluble monolayer pada antar fase udara-cair dapat turun secara dramatis dari $72,0 \text{ mNm}^{-1}$ pada suhu $298,2 \text{ K}$ ke 20 mNm^{-1} dan tergantung juga pada tipe senyawa yang diujicobakan. Dalam kasus ini tegangan permukaan (γ) atau tekanan permukaan ($\pi = \gamma_0 - \gamma$) adalah hasil dari kolaborasi insoluble monolayer dan lapisan molekul yang berada di bawah air. Tekanan permukaan naik secara teratur dengan penurunan luas permukaan molekul pada daerah antarfase kecuali untuk solid condensed film yang memiliki tekanan permukaan meningkat dengan cepat sampai pada tekanan maksimal dengan hanya sedikit perubahan luas permukaan molekul. Peningkatan yang cepat ini hanya ditemukan pada surfaktan tak larut yang berantai panjang. Hal ini merupakan karakteristik lapisan monomolekul tidak larut. Terdapat perbedaan sifat antara insoluble monolayer dan adsorbed film. Telah banyak dilakukan penelitian untuk mengukur surface excess dari surfaktan dapat larut [3-5], akan tetapi

lokasi dari adsorbed film tidak dapat ditentukan dengan jelas.

Pada sisi lain, pengukuran adsorpsi permukaan dengan neutron scattering distandarisasi juga oleh Gibbs surface excess [6]. Pada saat ini, keterbatasan ketelitian neutron reflection dalam menentukan surface coverage adalah ketelitian kalibrasi, penentuan latarbelakang dan kualitas data.

Fakta-fakta diatas memberikan indikasi bahwa adsorbed film adalah sangat berbeda dengan insoluble monolayer dan menyarankan bahwa adsorbed film tidak berlokasi pada tepat diantar fase udara-larutan.

METODE PENELITIAN

Surfaktan dapat larut yang dipergunakan adalah *N*-(1,1-dihydroperfluorooctyl)-*N,N,N*-trimethylammonium chloride (C8-TAC), sodium dodecyl sulfate (SDS) dan *N*-decanoyl-*N*-methylglucamide (MEGA-10). Masing-masing merupakan surfaktan bermuatan positif, negatif dan tidak bermuatan. C8-TAC disintesis dengan kemurnian lebih dari 99 % (analisis NMR)[7]. SDS diperoleh dari Nacalai Tesque dan direkristalisasi dengan beberapa kali dengan air dan ether. Kemurnian diuji dengan mempergunakan elemental analysis. Hasil analisis ini memberikan data dengan kemurnian lebih dari 99 %. MEGA-10 diperoleh dari Fluka dan dipergunakan tanpa

pemurnian lebih lanjut dengan kemurnian diatas 98 %. Semua surfaktan tersebut membentuk adsorbed film pada antarmuka udara/larutan tepat sebelum kkm yaitu 13,6 mmol dm⁻³ untuk C8-TAC, 8,2 mmol dm⁻³ untuk SDS dan 6,5 mmol dm⁻³ untuk MEGA-10 pada suhu 298,2 K.

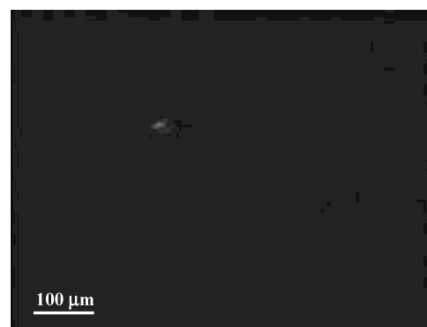
Untuk mendapatkan photo permukaan larutan dengan akurat mempergunakan Brewster Angle Microscope (BAM) dari Nippon Laser Electronic, NL-EMM633). Pada awalnya sudut iluminasi diatur untuk meminimalkan cahaya yang direfleksikan oleh permukaan larutan. Photo yang gelap diperoleh dari hasil pengamatan untuk permukaan air murni, akan tetapi photo yang terang diperoleh untuk permukaan lapisan surfaktan yang terkondensasi. Photo diambil dengan kamera CCD dan direkam dengan video tape recorder. Photo hasil dari BAM ditransfer ke komputer dan dianalisis dengan software yang sesuai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tidak ada orang yang meragukan bahwa proses penguapan terjadi di antar muka udara-air. Jika permukaan ditutupi oleh adsorbed film atau oleh insoluble monolayer akan terjadi pengurangan kecepatan penguapan air dan energi aktivasinya akan berbeda dari air murni [8]. Pada kenyataannya kecepatan penguapan dan energi aktivasi air yang melewati lapisan insoluble monolayer adalah berbeda dengan

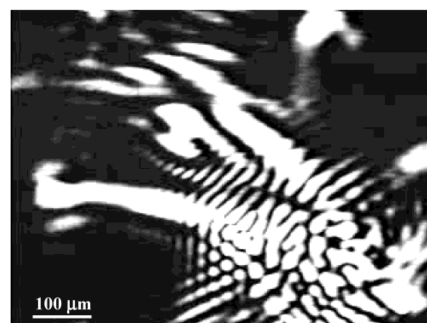
air murni saja. Hasil yang sangat menakjubkan adalah untuk air yang permukaannya dilapisi dengan adsorbed film kecepatan penguapan air dan energi aktivasinya adalah sama dengan air murni saja. Hal ini berarti bahwa adsorbed film (Gibbs monolayer) tidak berada tepat dipermukaan (sesuai dengan konsep penguapan) akan tetapi berada dibawah permukaan pada level lapisan molekular. Adsorbed film yang terbentuk adalah dari larutan C₁₈E₈ (octaethyleneglycol mono-*n*-octadecylether) dengan luas permukaan molekulnya adalah 0,11 nm². Luas tersebut adalah setengah dari cross sectional area rantai karbon. Hal ini menyarankan telah terbentuk lapisan bi-molekular terkondensasi dibawah antarmuka. Kecepatan penguapan air dan energi aktivasi penguapan tersebut untuk larutan C18E8 pada kkm 298,2 K adalah $3,18 \times 10^{-7} \text{ mol sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dan 48,2 kJ mol⁻¹. Sedangkan kecepatan penguapan air dan energi aktivasi penguapan untuk air murni pada suhu 298,2 K adalah $3,26 \times 10^{-7} \text{ mol sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dan 48,2 kJ mol⁻¹.

Photo dari BAM dapat digunakan untuk mengamati monolayer antar fase udara/larutan [9]. Photo BAM yang hitam gelap untuk permukaan air murni dan tiga jenis surfaktan dapat larut pada kkm yang diilustrasikan pada **Gambar 2-a**



Gambar 2a. Photo BAM untuk Air Murni, C18-TAC, SDS dan MEGA-10 pada kkm

mengindikasikan bahwa tidak ada yang dapat diamati dipermukaan keempat sistem tersebut. Disamping itu tingkat kehitamannyapun sama untuk keempat permukaan tersebut. Fakta yang demikian dapat memberikan penafsiran bahwa tidak ada surfaktan tak larut yang terkondensasi di permukaan untuk membentuk adsorbed film. Akan tetapi untuk larutan MEGA-10 yang dibiarkan selama satu jam atau lebih pada aerobic atmosphere, beberapa struktur dapat teramati dipermukaan(**Gbr 2-b**).



Gambar 2b. Photo BAM untuk MEGA-10 pada beberapa bagian

Pada sisi lain, struktur yang berbeda diamati pada insoluble monolayer [8]. Jika tidak terdapat senyawa surfaktan pada antarfase udara/cair berdasarkan kecepatan

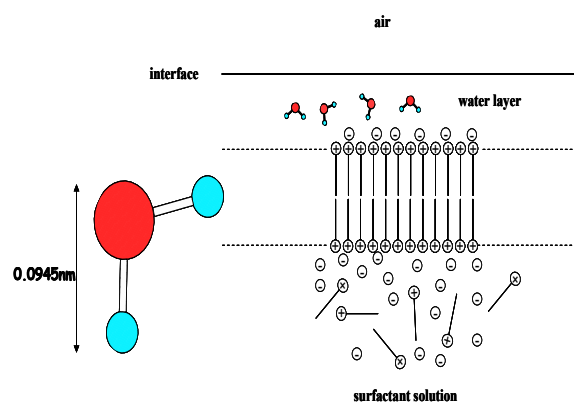
penguapan air juga akan berimplikasi pada ketiadaan gambar yang bisa diamati dari BAM. Secara teknis BAM akan dapat menangkap cahaya yang direpleksikan oleh suatu permukaan. BAM juga dapat memotret dengan jelas pada kedalaman tertentu (mencapai kedalaman dalam skala nanometer) jika terdapat perbedaan refractive index sekitar permukaan tersebut. Pada kenyataannya BAM bisa mengamati insoluble monolayer pada kondisi liquid expanded, meskipun tidak sejelas dalam kondisi solid condensed. Surface excess yang berhubungan dengan luas permukaan molekul adalah sekitar $0,4 \text{ nm}^2$ yang mewakili kondisi liquid expanded dari insoluble monolayer. Akan tetapi tidak terdapat gambar dari BAM untuk surfaktan bermuatan pada konsentrasi surface excess yang mirip yaitu $0,34 - 0,41 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ [8].

Jika fase gas digantikan dengan fase cairan organik, yang dikenal dengan nama antarfase minyak-air, surfaktan terlarut bisa terkonsentrasi di antarfase tersebut, karena hal itu lebih baik secara energetik. Akan tetapi, apakah surfaktan yang terkonsentrasi antarfase udara-larutan lebih baik secara energetik atau tidak?. Jawabannya adalah harus dipandang dari prespektif termodinamika.

Untuk keberadaan insoluble monolayer tepat dipermukaan dapat juga dibuktikan

dengan adanya penurunan tegangan muka ketika insoluble monolayer tersebut disedot dari permukaan melalui pipet pada penelitian sifat-sifat insoluble monolayer.

Berdasarkan pertimbangan-pertimbangan diatas distribusi konsentrasi molekul yang digambarkan pada **Gambar 3** adalah lebih mudah untuk diterima dari prespektif energi bebas Gibbs.



Gambar 3 Model Adsorbed Film yang Baru

Energi bebas menurun per $-\text{CH}_2$ group pada waktu terjadinya transfer dari larutan ke kondisi misel (-720 sampai $-650 \text{ cal mol}^{-1}$) adalah lebih besar dari ke kondisi antarmuka (hanya $-625 \text{ cal mol}^{-1}$) [10]. Dengan perkataan lain, pembentukan bi-molecular layer atau bi-lamellar micellization pada jarak tertentu dibawah permukaan adalah lebih cocok untuk kasus adsorpsi surfaktan. Struktur lapisan tersebut adalah dengan ekor yang saling berdekatan sebagai ganti posisi udara dan lapisan luarnya adalah head group yang bermuatan (perhatikan Gambar 3). Bi-lamellar tersebut tidak memungkinkan untuk

mendekati permukaan, karena terdapat daya tolak dari image force, seperti yang terjadi pada negative adsorption pada garam antar fase udara-larutan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Mukerjee, P., Mysel, K.J., *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant System*, NSRDS-NBS 36, 1971., p.14
2. Moroi, Y., *Micelle : Theoretical and Applied Aspects*; Plenum Press, New York, 1992, Chapter 4.
3. Muramatsu, M. : Tajima, K.: Sasaki, T. *Bull. Chem.Soc. Jpn*, 1968, 41, 1279.
4. Tajima, K.: Muramatsu, M. : Sasaki, T. *Bull. Chem.Soc. Jpn*, 1970, 43, 1991
5. Defay, R. : Prigogine, I.: Bellemans. A.: Everat, D.H. *Surface Tension and Adsorption*; Longmans, London, 1966, Chapter 7, p.92.
6. Lu, J.R.: Thomas, R.K. : Penfold, J., *Adv Colloid Interface Sci*, 2000, 84, 143.
7. Kubo, K, : Moroi, Y.: Nomura, K.: Abe, Y.: Takahashi, T. *Langmuir*, 2002, 18, 8770.
8. Moroi, Y. : Rusdi, M.: Kubo, I. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 6351-6358
9. Kubo, I.: Adachi, S.: Maeda, H.: Seki, A. *Thin Solid Films*, 2001, 393, 80-85.
10. Mukerjee, P. *Micellization, Solubilization, and Microemulsion*, Ed. K.L. Mittal, Plenum Press: New York, 1977: vol.1 p. 171.