

Potensi Polisakarida (Selulosa, Lignin, Pektin) Sebagai Bahan Baku Alternatif Bio-Based Surfaktan Polimerik

Margaretha Hanna Tiffany¹, Andi Marlisa Bossa Samang², Syahmidarni Al Islamiyah³

^{1,2,3}Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Universitas Sulawesi Barat, Majene, Indonesia

*Email: margaretha.hannatiffany@unsulbar.ac.id

Tanggal submisi: 03 Maret 2023; Tanggal penerimaan: 3 April 2023

ABSTRAK

Penggunaan surfaktan polimerik berbasis polisakarida memberikan solusi dalam memanfaatkan sumber daya alam terbarukan dan berkelanjutan sebagai penyusun bagian hidrofilik maupun hidrofobik pada molekul surfaktan. Ulasan ini bertujuan untuk membahas mengenai potensi polisakarida (selulosa, lignin, dan pektin) sebagai bahan baku dalam sintesis surfaktan polimerik untuk aplikasinya di berbagai sistem emulsi dan dispersi pada produk pangan, agrokimia, tekstil, farmasi, perawatan diri dan rumah tangga (*personal care and household*), serta pertambangan minyak bumi. Pembahasan mencakup mengenai metode kimiawi dan fisik yang dapat digunakan dalam memodifikasi polisakarida secara hidrofobik dan hidrofilik untuk mengubah karakteristiknya menjadi agen aktif permukaan (surfaktan). Hal ini dapat dicapai dengan memperkenalkan substituen yang hidrofobik (senyawa non-polar) maupun hidrofilik (senyawa polar) ke dalam gugus fungsional dari polisakarida (gugus hidroksil alifatik dan gugus fenolik). Surfaktan merupakan molekul yang mempunyai gugus polar dan non-polar. Surfaktan dapat terakumulasi pada permukaan cairan atau antarmuka di antara dua fase yang berbeda (polar dan non-polar) dengan peran dalam menurunkan tegangan permukaan dan antarmuka. Modifikasi hidrofobik pada selulosa dan pektin secara kimiawi dilakukan menggunakan metode esterifikasi, transesterifikasi dan amidasi. Modifikasi hidrofilik lignin secara kimiawi menggunakan metode alkilasi, sulfonasi, oksidasi, fenolasi, serta aminasi. Sedangkan modifikasi hidrofilik lignin dan modifikasi hidrofobik pektin secara fisik dilakukan menggunakan metode iradiasi sinar UV. Adapun modifikasi hidrofobik selulosa secara fisik menggunakan metode iradiasi plasma dingin.

Kata kunci: Modifikasi hidrofobik dan hidrofilik polisakarida, selulosa, lignin, pektin

ABSTRACT

The use of polymeric surfactant based polysaccharide provides a solution in utilizing renewable and sustainable natural resources as a constituent of the hydrophilic and hydrophobic parts in surfactant molecules. This review aims to discuss about the potential of polysaccharides (cellulose, lignin, pectin) as raw materials in the synthesis of polymeric surfactants for their application in various emulsion and dispersion system in food, agrochemical, textile, pharmaceutical, personal care, household products, and mining of crude oil. Chemical and physical methods that can be used to modify polysaccharides to transform their properties into surface active agents (surfactants) are discussed. This can be achieved by introducing hydrophobic and hydrophilic substituents into the functional groups of polysaccharides (hydroxyl and phenolic group). Surfactants are a molecule that have polar and nonpolar groups in their structure. Surfactant can accumulate on the surface of the liquid or on the interface between two different phases which play a role in reducing surface and interfacial tension. Chemical processes for hydrophobic modification of cellulose and pectin using esterification, transesterification, and amidation methods. Chemical process for hydrophilic modification of lignin using alkylation, sulphonation, oxidation, phenolation, and amination methods. Hydrophilic modification of lignin and hydrophobic modification of pectin were carried out physically using UV light irradiation method. Hydrophobic modification of cellulose were carried out physically using cold plasma irradiation method.

Keywords: Hydrophobically and Hydrophilically Modified Polysaccharide, Cellulose, Lignin, Pectin

PENDAHULUAN

Surfaktan merupakan molekul yang memiliki karakteristik aktif permukaan. Adanya gugus hidrofilik dan hidrofobik pada surfaktan bertanggungjawab terhadap sifat aktif permukaan dalam suatu larutan yang terdiri dari cairan dengan perbedaan tingkat kepolaran. Hal ini menyebabkan terjadinya adsorpsi surfaktan dan pembentukan misel di atas titik konsentrasi kritik misel (*Critical Micelle Concentration/CMC*). CMC adalah konsentrasi surfaktan yang mampu membentuk misel secara spontan. Misel merupakan gabungan molekul-molekul surfaktan yang berbentuk agregat. Ketika surfaktan dilarutkan di dalam air, maka ia akan teradsorpsi pada permukaan cairan dan akan mengurangi tegangan permukaan antara surfaktan dan molekul air. Surfaktan juga dapat teradsorpsi pada antarmuka suatu larutan yang terdiri dari dua cairan yang berbeda tingkat kepolarannya yakni air dan minyak sehingga menyebabkan gugus hidrofilik akan berorientasi pada molekul polar (air), sedangkan gugus hidrofobik berorientasi pada molekul nonpolar (minyak). Adsorpsi surfaktan juga akan mengurangi tegangan antarmuka (Deodhar *et al.*, 2020).

Surfaktan polimerik adalah polimer yang memiliki karakteristik surfaktan karena adanya bagian hidrofilik dan hidrofobik dalam struktur molekulnya. Gugus hidrofilik merupakan hidrokarbon rantai panjang, sedangkan gugus hidrofobik merupakan molekul polar. Penggunaan surfaktan polimerik dapat dijadikan sebagai bahan pengemulsi (*emulsifying agent/emulsifier*), bahan pendispersi (*dispersing agent*), bahan pembusa (*foaming agent*), dan bahan pembasah (*wetting agent*) pada produk pangan, pertanian, kosmetik, pembersih alat-alat rumah tangga, penambangan minyak bumi (*enhanced oil recovery*) secara optimal serta berpotensi dijadikan biomaterial untuk aplikasi biomedis (Xiang *et al.*, 2019).

Polimer alami seperti protein merupakan surfaktan polimer yang telah banyak digunakan sebagai penstabil emulsi. Selain itu, polisakarida juga termasuk golongan surfaktan polimer, contohnya inutec yang berbasis inulin (Usman *et al.*, 2020). Umumnya sangat sulit untuk mengisolasi surfaktan polimer dari sumber alami dikarenakan struktur dan komposisinya sangat bervariasi tergantung pada sumbernya. Oleh sebab itu, ulasan ini bertujuan untuk memberikan gambaran umum mengenai strategi dalam sintesis surfaktan polimerik dari golongan polisakarida (selulosa, lignin, dan pektin) sesuai struktur molekul dan aplikasi produk yang diinginkan. Selulosa, lignin, dan pektin merupakan biomassa yang menjanjikan untuk digunakan sebagai pengganti gugus hidrofilik dan gugus hidrofobik pada surfaktan polimerik yang berasal dari hasil pertanian yang bersifat terbarukan

(*renewable*), berkelanjutan (*sustainable*), serta dapat dimanfaatkan secara maksimal tanpa perlu bersaing dengan bahan lainnya (seperti : pati dan minyak nabati) yang juga memiliki aplikasi dalam produk pangan.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan metode penelitian studi kepustakaan atau *literatur review* yang melakukan tinjauan komprehensif dari penelitian yang sudah dilakukan mengenai topik tertentu dengan melibatkan analisis sekunder pengetahuan secara eksplisit, serta menunjukkan kepada pembaca mengenai apa yang diketahui dari suatu topik dan apa yang belum diketahui (Snyder, 2019 ; Denney dan Tewksbury, 2013). Studi kepustakaan yang dilakukan bersumber dari beberapa jurnal yang berkaitan dengan topik penelitian yang dilakukan.

PEMBAHASAN

Polisakarida adalah bahan baku polimer yang cocok digunakan sebagai surfaktan polimerik berjenis non-ionik. Hal ini dikarenakan polisakarida memiliki keuntungan dari segi ketersediaan yang melimpah di alam dan dapat diperbarui (*renewable*), dapat terurai secara alami (*biodegradable*), tidak beracun, serta mengandung gugus hidroksil dan senyawa aromatik yang dapat ditambahkan dengan gugus hidrofobik dan gugus hidrofilik pada bagian polimer (Kurečić *et al.*, 2013). Bagian hidrofilik pada polimer pektin dan selulosa dapat dimodifikasi secara hidrofobik melalui perlakuan fisik dan kimiawi. Sedangkan, modifikasi hidrofilik pada polimer lignin yang mengandung senyawa aromatik yang hidrofobik dapat dilakukan secara kimiawi. Surfaktan polimerik juga telah banyak diaplikasikan sebagai penstabil dalam sistem emulsi melalui mekanisme stabilisasi sterik (Raffa *et al.*, 2015).

A. Selulosa

Selulosa adalah biopolimer alami yang memiliki morfologi makroskopis dalam bentuk serat pada tumbuhan kayu dan kapas dengan jumlah kandungan masing-masing sekitar 40-50% pada kayu dan 88,0-96,5% pada kapas (Acharya *et al.*, 2021). Selulosa terdiri dari rantai panjang unit anhydro-D—glucopyranose (AGU) yang masing-masing mengandung tiga gugus hidroksil, yakni satu gugus hidroksil (-OH) terikat pada posisi atom C primer dan dua gugus hidroksil berada di posisi atom C sekunder. Hidrofobisitas pada selulosa menyebabkan penurunan energi permukaan yang berkontribusi dalam menciptakan morfologi permukaan skala mikro dan nano untuk menghambat

penyebaran air. Bahan berbasis selulosa yang bersifat hidrofobik memiliki aplikasi potensial di bidang pembuatan kertas dan tekstil (Li *et al.*, 2020).

Modifikasi Hidrofobik Selulosa Secara Kimiawi

Karakteristik hidrofobik pada biopolimer selulosa yang hidrofilik dapat diaplikasikan pada pembuatan kertas yang tahan terhadap cairan, seperti wadah karton telur dan karton susu melalui reaksi esterifikasi menggunakan reagen anhidrida karboksilat. Umumnya, reagen alkenylsuccinic anhydride (ASA) dan reagen alkylketene dimer (AKD) berfungsi dalam memfasilitasi perlindungan tahan air pada permukaan kertas. Kedua reagen tersebut direaksikan dengan gugus hidroksil pada permukaan selulosa yang hal ini merupakan teknik untuk menghidrofobisasi selulosa tersebut. Adapun reagen ASA mampu sepenuhnya bereaksi dengan permukaan selulosa selama pengeringan kertas yang berlangsung dalam beberapa menit pada suhu di bawah titik didih air. ASA dapat diterapkan dengan memanaskan reagen tersebut untuk menginduksi transfer fase uap ke permukaan selulosa. Sedangkan reagen AKD dapat bereaksi dengan gugus hidroksil saat dipanaskan dengan suhu yang tepat, tetapi tidak dapat digunakan secara efektif pada perlakuan menggunakan fase uap dikarenakan ketidakstabilan kimianya terhadap pemanasan. Ciri yang menarik dari reagen AKD adalah bahan baku yang digunakan dalam produksinya yakni asam lemak yang relatif murah dan terbarukan (Hubbe *et al.*, 2015).

Reaksi transesterifikasi juga dapat diterapkan pada permukaan selulosa yang terdapat pada tanaman kapas untuk menghasilkan produk tekstil (kain katun) anti-air melalui modifikasi dengan reagen ester yang sesuai. Senyawa turunan selulosa yang hidrofobik dengan kandungan rantai asil diperoleh dari transesterifikasi menggunakan trigliserida dari beberapa minyak nabati, seperti : minyak kedelai, minyak zaitun, dan minyak kelapa (Dong *et al.*, 2013). Minyak nabati merupakan sumber trigliserida yang melimpah dan terbarukan (*renewable*) yang telah banyak diaplikasikan dalam makanan serta hanya sekitar 14% yang digunakan oleh industri oleokimia, sehingga dapat menjadi bahan alternatif yang ramah lingkungan dalam sistem emulsi untuk memodifikasi serat selulosa secara hidrofobik. Modifikasi permukaan selulosa difasilitasi oleh penguapan pelarut dan diikuti oleh pemanasan pada suhu 110-120°C selama 60 menit menghasilkan kondisi permukaan paling hidrofobik pada selulosa yaitu dari hasil reaksi dengan minyak kedelai 1% dalam larutan aseton yang memiliki nilai sudut kontak air sebesar 80°, nilai penyerapan air sebanyak 0,82 µl/mg, serta nilai penurunan tegangan permukaan yang dihasilkan yakni dari 63,81 mJ/m² menjadi 25,74 mJ/m². Hal ini

dikarenakan minyak kedelai mengandung asam lemak tak jenuh ganda (*polyunsaturated fatty acids*) yang tinggi, sehingga memiliki kapasitas tinggi untuk berikatan silang dengan jaringan hidrofobik yang mampu menurunkan penyerapan air melalui permukaan pada hasil modifikasi selulosa. Akan tetapi, umumnya serat selulosa dalam bentuk kain katun dimodifikasi secara kimiawi melalui dua tahap. Tahap pertama adalah reaksi antara selulosa dengan chloroacetyl chloride dalam larutan THF (Tetrahidrofuran) / pyridine (sebagai pelarut / katalis) yang akan menghasilkan produk kloroasetilasi. Selanjutnya, tahap kedua yakni mereaksikan antara selulosa yang mengalami kloroasetilasi dengan garam kalium dari asam 1-naphthylacetic sehingga menghasilkan campuran selulosa - asam 1-naphthylacetic yang memiliki aktivitas bakterisidal terhadap *Eschericia coli* dan juga menunjukkan hidrofobisitas yang tinggi dengan perolehan sudut kontak air yakni lebih dari 120° (Rodríguez-Fabià *et al.*, 2022). Hidrofobisitas dapat tercapai akibat terjadinya penurunan energi permukaan, sehingga mampu menciptakan morfologi permukaan yang dapat menghambat penyebaran air. Adapun jika sudut kontak air suatu material memiliki nilai yang lebih tinggi dari 90°, maka tergolong sebagai material yang hidrofobik (Elena-Avrămescu *et al.*, 2018).

Modifikasi Hidrofobik Selulosa Secara Fisik

Perlakuan secara fisik pada selulosa juga mampu menimbulkan karakter hidrofobik ke permukaan selulosa tersebut melalui teknik plasma. Modifikasi permukaan serat selulosa menggunakan plasma dingin dengan adanya gas berfluorinasi (seperti : CF₄/Carbon tetrafluoride dan SF₆/Sulfur hexafluoride) akan menghasilkan karakteristik permukaan yang hidrofobik bahkan dapat mencapai kondisi superhidrofobik. Penelitian oleh Szlek *et al.* (2022) mengungkapkan bahwa kertas sebagai substrat selulosa yang diiradiasi oleh plasma dan dengan bantuan senyawa gas CF₄ (Carbon tetrafluoride) menyebabkan substrat selulosa pada kertas memiliki hidrofobisitas tinggi yang ditandai oleh perolehan nilai sudut kontak air sebesar 147° dan mengandung sebanyak 40% fluorine dari hasil analisa menggunakan metode X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Adapun senyawa organik berfluorinasi mempunyai sifat fungsional yang mampu meningkatkan hidrofobisitas pada permukaan suatu molekul, memiliki stabilitas termal dan oksidatif yang tinggi, serta menghasilkan interaksi antarmolekul yang rendah sehingga menurunkan energi permukaan dan tegangan permukaan (Hessel *et al.*, 2021).

B. Lignin

Lignin adalah biopolimer pada tumbuhan berkayu yang memiliki peran dalam memberikan kekuatan dan struktur sel tanaman, mengontrol aliran fluida, bertindak sebagai antioksidan, menyerap sinar UV, serta menyimpan energi (Ganewatta *et al.*, 2019). Persentase kandungan lignin (basis kering) pada kayu lunak (gymnospermae) yakni sebesar 24-33%, pada kayu keras (angiospermae) sebesar 18-28%, dan pada bambu atau ampas tebu sebanyak 15-25%. Lignin diperoleh dari proses pembuatan pulp dan perlakuan fraksinasi secara kimiawi, biokimia, dan termokimia (Laurichesse & Avérous, 2014). Secara alami, lignin mengandung beberapa gugus fungsional seperti : gugus fenolik, alifatik hidroksi, metoksi, karbonil, dan asam karboksilat yang mempengaruhi reaktivitas lignin. Adapun jenis dan jumlah gugus fungsi pada lignin bergantung pada asal tumbuhan dan teknik dalam pembuatan pulp. Umumnya, struktur makromolekul lignin terdiri atas rantai alkohol Coniferyl / guaiacyl, sinapyl / syringyl, dan p-coumaryl / p-hydroxyphenyl (Alwadani & Fatehi, 2018).

Modifikasi Hidrofilik Lignin Secara Kimiawi

Lignin berpotensi besar untuk dijadikan sebagai bahan baku surfaktan. Lignin mengandung senyawa cincin aromatik yang hidrofobik, sehingga mampu dimodifikasi secara hidrofilik agar memiliki karakteristik surfaktan. Lignosulfonat merupakan hasil modifikasi lignin secara hidrofilik yang memiliki kandungan sulfonat (gugus hidrofilik) dan cincin aromatik (gugus hidrofobik). Lignosulfonat diperoleh dari proses pembuatan pulp sulfit yang dapat digunakan sebagai surfaktan dan dispersant. Hal ini disebabkan oleh sifat hidrofilitas dan keelektronegatifan kuat pada lignosulfonat yang dapat membentuk gugus anionik dalam larutan akibat adanya gugus sulfonat sehingga memiliki efek adsorpsi dan efek dispersi (Li *et al.*, 2015). Umumnya, aplikasi lignosulfonat yakni sebagai surfaktan anionik dalam campuran beton, dalam campuran pestisida sebagai inhibitor korosi, pengemulsi, sebagai resin penukar ion, dan digunakan dalam teknik penambangan minyak bumi / *enhanced oil recovery* (Zhang *et al.*, 2018). Akan tetapi, lignosulfonat juga memiliki keterbatasan aplikasi disebabkan oleh karena afinitasnya yang rendah untuk menurunkan tegangan permukaan dan tegangan antarmuka pada minyak-air. Oleh sebab itu, lignosulfonat digunakan sebagai co-surfactant bersama dengan surfaktan lainnya baik kationik maupun non-ionik (Lim *et al.*, 2020).

Modifikasi lignin dapat dilakukan melalui reaksi alkilasi, sulfonasi, oksidasi, fenolasi, dan aminasi yang bertujuan untuk mengubah reaktivitas, kelarutan, serta aktivitas permukaannya sehingga mampu meningkatkan aktivitas permukaan dan penurunan tegangan antarmuka secara

efektif. Penelitian oleh Morrow (1992) mengenai modifikasi lignin menggunakan metode alkilasi, sulfonasi, dan oksidasi dilakukan melalui 3 tahap secara berurutan. Pertama, lignin dilaklasi dengan memasukkan rantai alkil yang memiliki 3-24 atom karbon ke bagian gugus oksigen fenolik pada lignin. Alkilasi merupakan reaksi awal untuk memberikan perlindungan pada gugus oksigen fenolik dan struktur cincin aromatik dari reaksi sulfonasi dan oksidasi yang kuat. Metode alkilasi yang efektif yakni dengan mereaksikan alkil halida dengan lignin atau lignin teroksidasi dalam pelarut isopropanol dan air selama beberapa jam secara refluks. Kedua, lignin yang telah teralkilasi selanjutnya disulfonasi menggunakan asam sulfat, asam sulfat dengan oleum, sulfur trioxide, atau kompleks sulfur trioxide/dioxane. Ketiga, lignin yang telah mengalami alkilasi dan sulfonasi lalu dioksidasi untuk memecah lignin menjadi senyawa polimer dan monomer yang lebih kecil dimana memiliki karakteristik surfaktan yang larut dalam air dan dapat diaplikasikan dalam teknik penambangan minyak bumi (*enhanced oil recovery*). Namun, tidak semua zat pengoksidasi cocok digunakan dalam mengoksidasi lignin teralkilasi dan tersulfonasi, kecuali asam nitrat. Reaksi samping yang tidak diinginkan seperti kondensasi cincin aromatik pada lignin akan menghasilkan senyawa dengan berat molekul yang tinggi. Adapun zat pengoksidasi diharapkan mampu memecah rantai karbon diantara cincin aromatik pada lignin menjadi fragmen yang lebih kecil, seperti gugus aldehida, keton, atau karboksilat yang terikat pada cincin aromatik lignin. Oksidasi dengan asam nitrat tidak akan menimbulkan produk samping dan akan mengendapkan gugus nitro (NO_2) pada cincin aromatik yang dapat meningkatkan persentase yield.

Metode modifikasi lignin secara fenolasi untuk menghasilkan surfaktan yang larut dalam minyak yakni fenol lignin tersulfonasi dilakukan melalui reaksi antara fenol lignin dengan benzyl alkohol pada suhu tinggi ($150\text{-}250^\circ\text{C}$) serta menggunakan bantuan katalis basa non-nukleofilik (pottasium tertiary butoxide atau sodium hydride) sehingga diperoleh produk reaksi fenol lignin. Fenol lignin diproduksi dengan cara menempatkan lignin dalam air untuk mengubah lignin menjadi lignin fenol yang memiliki berat molekul rendah dengan adanya agen pereduksi karbon monoksida atau hidrogen. Reduksi terjadi pada suhu 200°C dan tekanan 100 psi. Selanjutnya, lignin yang telah difenolasikan kemudian disulfonasi dengan asam sulfat atau sulfur trioksida untuk memperoleh benzyl alkohol / lignin fenol tersulfonasi (Nae & Centha Davis, 1992).

Aminasi juga termasuk sebagai salah satu metode modifikasi yang mempengaruhi hidrofilitas / hidrofobitas lignin. Aminasi lignin didasarkan pada reaksi Mannich antara amina

dengan formaldehyde untuk menghasilkan produk surfaktan kationik berbasis lignin. Reaksi Mannich dapat dilakukan dengan menggunakan diethylenetriamine/formaldehyde dan piridin sebagai pelarut pada suhu 90°C selama 2,5 jam atau dengan menggunakan N-(2-aminoethyl) dehydroabietamide/diethylenetriamine/formaldehyde dan pelarut NaOH 1M pada suhu 90°C selama 3 jam (Liu *et al.*, 2016). Selain itu, produk dari reaksi Mannich juga dapat diaplikasikan pada pembuatan komposit yang tahan air yakni komposit PVC-tepung kayu. Teknik aminasi menggunakan aminosilane sebagai *coupling agent* (agen pengikat) mampu meningkatkan adhesi antarmuka diantara matriks PVC dan tepung kayu (Yue *et al.*, 2011).

Modifikasi Hidrofilik Lignin Secara Fisik

Iradiasi UV mampu menyebabkan peningkatan hidrofilisitas pada lignin. Iradiasi UV merupakan metode untuk membuat ikatan silang pada lapisan polimer lignin. Hal ini dikarenakan paparan radiasi energi tinggi dapat memutus ikatan hidrogen pada gugus hidroksil fenol dan menghasilkan radikal bebas yang bereaksi untuk membentuk ikatan silang polimer. Souza Jr. *et al.* (2019) melakukan penelitian tentang pembuatan lapisan lignin dengan teknik spin-coating (mendepositkan lapisan tipis ke substrat silicon). Lapisan lignin dibuat dengan cara mendispersikan soda lignin dalam campuran aseton:air (9:1) menggunakan teknik spin-coating. Lapisan lignin tersebut kemudian disinari dengan sinar UV pada panjang gelombang sekitar 200-460 nm selama 15 dan 30 menit. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa penyinaran sinar UV menyebabkan pembentukan lapisan halus dan berkontribusi pada penurunan intensitas absorpsi pita OH dalam analisa FTIR serta pembentukan ikatan C=O yang memberikan sifat hidrofilik pada permukaan lapisan lignin.

C. Pektin

Pektin merupakan polisakarida kompleks yang terdapat di bagian lamella tengah pada dinding sel tanaman. Umumnya, pektin komersial diekstraksi dari kulit jeruk dan ampas apel dalam kondisi agak asam (Wang *et al.*, 2014). Beberapa penelitian mengungkapkan bahwa kandungan pektin (basis kering) pada kulit jeruk sekitar 25-30% (Kute *et al.*, 2020) dan pada ampas ampel 10-15% (Luo *et al.*, 2019). Struktur pektin bervariasi tergantung jenis bahan baku, lokasi pertumbuhan bahan baku, dan kondisi ekstraksi (Polanco-Lugo *et al.*, 2019). Pektin dapat terbentuk dari 17 monosakarida yang berbeda dengan beberapa kandungan gugus karboksilat, gugus metil ester, gugus asetil, bahkan gugus feruloyl (Christiaens *et al.*, 2016). Pektin terdiri dari 3 bagian yakni homogalacturonan (HG), rhamnogalacturonan-I (RG-I), dan rhamnogalacturonan-II (RG-II). HG memiliki persentase sekitar

lebih dari 60% dalam struktur pektin yang terbentuk dari rantai lurus dengan ikatan 1,4 α -D-galacturonic acid, dimana sebagian mengalami metil esterifikasi pada posisi atom C6 karboksil atau mengalami asetilasi pada posisi atom C2 dan/atau C3. RG-I memiliki ikatan 1,4 α -D-galacturonic acid yang diselingi oleh ikatan 1,2 α -L-rhamnosa dimana mengandung arabinan, galactan, atau arabinogalactan pada posisi atom C4 dengan persentase sebesar 20-80%. Adapun bagian RG-I juga dapat tersubstitusi dengan gugus feruloyl, yakni asam ferulat (ferulic acid) yang teresterifikasi pada posisi atom O2 dalam rantai arabinan dan pada posisi atom O6 dalam rantai galactan. RG-II merupakan struktur pektin paling kompleks dengan persentase sekitar kurang dari 10% yang terdiri dari sekitar 9 unit HG (beberapa mengalami metil esterifikasi) dengan rantai samping yakni 12 jenis gula pada 20 tautan yang berbeda, seperti : apiose, aceric acid, deoxyxyoheptulopyranosylaric acid, dan ketodeoxymannooctulopyranosylonic acid (Colodel *et al.*, 2017). Sebagai tambahan, beragam sumber bahan baku juga dapat memberikan hasil substitusi rantai galacturonan yang berbeda, seperti xylogalacturonan dan apiogalacturonan (Yapo & Gnakri, 2014). Penggunaan pektin bertujuan sebagai bahan pembentuk gel (*gelling agent*), pengental (*thickening agent*), dan penstabil (*stabilizer*) dalam produk makanan dan minuman, serta sebagai bahan penyalut obat (*drug delivery*) dalam industri farmasi (Kar *et al.*, 2019).

Modifikasi Hidrofobik Pektin Secara Kimiawi

Pektin yang bersifat hidrofilik dapat dimodifikasi secara hidrofobik melalui reaksi amidasi, sehingga menghasilkan senyawa pektin teramidasi (*amidated pectin*). Reaksi amidasi terjadi antara gugus ester pada struktur molekul pektin dengan senyawa alkilamin. Senyawa alkilamin yang bersifat non-polar akan menyebabkan polimer pektin memiliki sifat aktif permukaan yang dapat menurunkan tegangan permukaan dan antarmuka pada emulsi minyak dengan air.

Penelitian oleh Zouambia *et al.* (2009) telah melaporkan elaborasi mengenai pektin teramidasi yang memodifikasi pektin secara hidrofobik melalui reaksi kimiawi dengan menggunakan senyawa alkilamin (N-octylamine, N-dodecylamine, dan N-octadecylamine). Hasil analisa terhadap pektin teramidasi menunjukkan kemampuannya untuk dapat digunakan sebagai penstabil droplet (*stabilizer*) dalam sistem emulsi minyak dalam air (*oil in water*) yang dibuktikan dari hasil karakterisasi terhadap perolehan nilai tegangan antarmuka dan aktivitas pengemulsi. Nilai tegangan antarmuka dan aktivitas pengemulsi merupakan indikator adanya kandungan senyawa aktif permukaan pada sistem emulsi. N-dodecylpectinamide adalah jenis pektin teramidasi yang diperoleh dari reaksi antara pektin

dengan senyawa N-dodecylamine yang menghasilkan nilai tegangan antarmuka dan aktivitas pengemulsi masing-masing sebesar 14,5 mN/m dan 66,6%. Sedangkan, nilai tegangan antarmuka dan aktivitas pengemulsi pada pektin tanpa modifikasi (pektin tidak teramidasi) yakni masing-masing sebesar 37,2 mN/m dan 47,3%. Adapun pektin teramidasi juga berpotensi diaplikasikan dalam bidang farmasi sebagai penghantar obat (*drug delivery*) dan sebagai biosorben untuk menghilangkan residu senyawa non-polar dalam bidang pemeliharaan lingkungan.

Modifikasi Hidrofobik Pektin Secara Fisik

Modifikasi hidrofobik pektin menggunakan teknik ikatan/tautan silang (*crosslinking*) mampu meningkatkan ketahanan terhadap air pada lapisan polisakarida, sehingga dapat diaplikasikan untuk keperluan pembuatan hidrogel dalam sistem penghantaran obat (*drug delivery system*). *Crosslinking* adalah proses menghubungkan rantai polimer dengan ikatan kovalen dan non-kovalen melalui iradiasi yang akan membentuk jaringan tiga dimensi (hidrogel). Hidrogel pektin diperoleh melalui reaksi antara pektin-ion Fe^{3+} dengan poliakrilamid hidrofobik yang kemudian diiradiasi di bawah sinar UV pada panjang gelombang 365 nm selama 3 jam. Adapun hidrogel pektin-poliakrilamid tergolong sebagai hidrogel berbasis polisakarida yang memiliki kinerja mekanik yang baik serta bersifat biokompatibel (Wu *et al.*, 2020).

KESIMPULAN

Pengembangan surfaktan berbasis polisakarida (selulosa, lignin, dan pektin) melalui modifikasi pada gugus hidrofilik maupun gugus hidrofobiknya secara kimiawi dan fisik mampu menjadikan polisakarida sebagai surfaktan polimerik. Surfaktan polimerik adalah material yang dapat digunakan dalam sistem emulsi dan dispersi pada produk pangan, farmasi, dan kosmetik. Produksi surfaktan polimerik yang ramah lingkungan yakni berasal dari bahan baku pektin, selulosa, dan lignin menjadi sumber daya yang andal untuk memproduksi bio-based surfaktan.

DAFTAR PUSTAKA

- Acharya, S., S. Liyanage., P. Parajuli, S.S. Rumi, J.L. Shamshina, N. Abidi. (2021). Utilization of Cellulose to Its Full Potential : A Review on Cellulose Dissolution, Regeneration, and Applications. *Polymers*. 13 (24) : 4344
- Alwadani N, Fatehi P. (2018). Synthetic and lignin-based surfactants: Challenges and opportunities. *Carbon Resources Conversion*. 1 (2): 126-138.

- Christiaens S, Sandy Van Buggenhouta, K Houbena, ZJ Kermania, Katlijn RN Moelantsa, Eugénie D Nguémazonga, Ann Van Loeya, Marc E.G. Hendrickx, KU Leuven. (2016). Process–Structure–Function Relations of Pectin in Food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 56 (6): 1021-1042.
- Colodel C, RM das Gracas Bagatin, TM Tavares, CL de Oliveira Petkowicz. (2017). Cell wall polysaccharides from pulp and peel of cubiu : a pectin-rich fruit. *Carbohydrate Polymers*. 174 : 226-234.
- Denney, A. S., & Tewksbury, R. (2013). *How to Write a Literature Review*. *Journal of Criminal Justice Education*. 24 (2): 218–234.
- Deodhar S, P. Rohilla, M. Mannivannan, Sumesh PT, Madivala GB. (2020). Robust method to determine critical micelle concentration via spreading oil drops on surfactant solutions. *Langmuir*. 36 (28): 8100-8110.
- Dong, X., Dong Y., Jiang M., Wang L., Tong J., & Zhou J. (2013). Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface hydrophobization. *Industrial Crops and Products*. 46: 301–303.
- Elena Avrănescu, R., Ghica M.V., Dinu- Pîrvu C., Prisada R., Popa L. (2018). Superhydrophobic natural and artificial surfaces - A structural approach. *Materials*. 11(5): 866.
- Ganewatta, M. S., Lokupitiya, H. N., Tang, C. (2019). Lignin biopolymers in the age of controlled polymerization. *Polymers*. 11(7), 1176.
- Hubbe M, O Rojas, L. Lucia. (2015). Green modification of surface characteristics of cellulosic materials at the molecular or nano scale: a review. *Bioresources*. 10 (3): 6095-6206.
- Kar, M., Chourasiya, Y., Maheshwari, R., & Tekade, R. K. (2019). Current Developments in Excipient Science. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 29–83.
- Kurečić, Manja Smole, Majda Sfiligoj, K Stana-Kleinschek. (2013). Use of polysaccharide based surfactants to stabilize organically modified clay particles aqueous dispersion. *Carbohydrate Polymers*. 94 (1): 687-694.
- Kute AB, D Mohapatra, N Kotwaliwale, SK Giri, BP Sawant. (2020). Characterization of pectin extracted from orange peel powder using microwave-assisted and acid extraction methods. *Agricultural Research*. 9 (2): 241-248.
- Hessel, V., Tran Nam, Asrami M.R., Tran D.Q. (2021). Sustainability of green solvents- Review and perspective. *Green Chemistry*. 24(2): 410-437.
- Laurichesse S, L Avérous. (2014). Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 39 (7): 1266-1290.
- Li Z, Y Ge, L Wan. (2015). Fabrication of a green porous lignin-based sphere for the removal of lead ions from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*. 285 : 77-83.
- Li, Q., Wang S., Jin X., Huang C., Xiang Z. (2020). The Application of Polysaccharides and Their Derivatives in Pigment, Barrier, and Functional Paper Coatings. *Polymers*. 12 (8):18-37.
- Lim, ZQ., NAA Aziz, AK Idris, NA Md Akhir. (2020). Green lignosulphonate as co-surfactant for wettability alteration. *Petroleum Research*. 5 (2): 154-163.
- Liu Z, X Lu, L An, C Zu. (2016). A novel cationic lignin-amine emulsifier with high performance reinforced via phenolation and mannich reactions. *Bioresources*. 11 (3): 6438-6451.
- Luo J, Y Xu, Y Fan. (2019). Upgrading pectin production from apple pomace by acetic acid extraction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 187 (4): 1300-1311.

- Morrow RL. (1990). Enhanced oil recovery using alkylated, sulfonated, oxidized lignin surfactants. US Patent. 19 : 1-7.
- Nae DG, Centha A Davis. (1992). Enhanced oil recovery using oil soluble sulfonates from lignin and benzyl alcohol. US Patent. 19 : 1-8.
- Polanco-Lugo E, JI Martínez-Castillo, JC Cuevas-Bernardino, T González-Flores, R Valdez-Ojeda, N Pacheco, T Ayora-Talavera. (2019). Citrus pectin obtained by ultrasound-assisted extraction: physicochemical, structural, rheological and functional properties. *CYTA-Journal of Food*. 17 (1): 463-471.
- Raffa, P., DAZ Wever, F Picchioni, AB Broekhuis. (2015). Polymeric surfactants: Synthesis, properties, and links to applications. *Chemical Reviews*. 115 (16): 8504-8563.
- Rodríguez-Fabià, S., Torstensen J., Johansson L., Syverud K. (2022). Hydrophobization of Lignocellulosic materials part II: chemical modification. *Cellulose*. 29: 8957-8995.
- Snyder, H. (2019). Literature review as a research methodology: An overview and guidelines. *Journal of Business Research*. 104: 333–339.
- Souza, J. R., Araujo, J. R., Archanjo, B. S., Simão, R. A. (2019). Cross-linked lignin coatings produced by UV light and SF6 plasma treatments. *Progress in Organic Coatings*. 128, 82–89.
- Szlek, D.B., Reynolds A., Hubbe M.A. (2022). Hydrophobic molecular treatments of cellulose based or other polysaccharide barrier layers for sustainable food packaging : A review. *Bioresources*. 17(2): 3551-3673.
- Usman, M., Zhang C., Patil P. J., Mehmood A., Li X., Bilal M., Haidar J., Ahmad S. (2020). Potential applications of hydrophobically modified inulin as an active ingredient in functional foods and drugs - A review. *Carbohydrate Polymers*. 252: 117-176.
- Wang, X., Chen, Q., Lü, X. (2014). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*. 38, 129–137.
- Wu, X., Sun H., Qin Z., Che P., Yi X., Yu Q., Zhang H., Sun X., Yao F., Li J. (2020). Fully physically crosslinked pectin-based hydrogel with high stretchability and toughness for biomedical application. *International Journal of Biological Macromolecules*. 149 (2020) : 707-716.
- Xiang W, Blaise Tardy, Long Bai, Cosima Stubenrauch, Orlando JR. (2019). Measuring the interfacial behavior of sugar-based surfactants to link molecular structure and uses. *Biobased surfactants*. 387-412.
- Yapo, B. M., & Gnakri, D. (2014). Pectic pectins polysaccharides and their functional properties. *Polysaccharides*. 1–18.
- Yue X, F Chen, X Zhou. (2011). Improved interfacial bonding of PVC/wood-flour composites by lignin amine modification. *Bioresources*. 6 (2): 2022-2034.
- Zhang J, Y Ge, L Qin, W Huang, Z Li. (2018). Synthesis of a lignin-based surfactant through amination, sulfonation, and acylation. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 39 (8): 1140-1143.
- Zouambia Y, N Moulai-Mostefa, M Krea. (2009). Structural characterization and surface activity of hydrophobically functionalized extracted pectins. *Carbohydrate Polymers*. 78 (4): 841-846.