

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Lesitin (*Phosphatidylcholine*)

Secara kimia, lesitin didefinisikan sebagai ester dari gliserol dimana salah satu dari gugus hidroksilnya adalah ester dari fosfat yang mengikat kolin^(1,2,3). Lesitin mula-mula diperoleh dari kuning telur (*lekhytos*), karena itu diberi nama lesitin. Jenis lesitin tergantung pada jenis asam lemaknya. Asam lemak yang terdapat pada lesitin antara lain adalah asam palmitat, stearat, oleat, linoleat, dan linolenat. Asam lemak yang mengikat pada atom karbon nomor 1 pada umumnya adalah asam lemak jenuh, dan yang terikat pada atom karbon nomor 2 adalah asam lemak tidak jenuh⁽¹⁾.

Lesitin berupa zat padat lunak seperti lilin, berwarna putih dan dapat berubah menjadi coklat bila kena cahaya, bersifat higroskopis, dan bila dicampur dengan air membentuk larutan koloid. Di samping itu lesitin larut dalam semua pelarut lemak kecuali aseton. Penambahan aseton pada larutan koloid dapat mengendapkan lesitin. Apabila lesitin dikocok dengan asam sulfat akan terjadi asam fosfatidat dan kolin. Selain itu apabila dipanaskan dengan asam atau basa akan menghasilkan asam lemak, kolin, gliserol, dan asam fosfat. Hidrolisis juga dapat terjadi dengan bantuan enzim lesitinase, yaitu enzim yang khas untuk lesitin⁽¹⁾.

Lesitin memiliki sifat sebagai emulsifier karena mempunyai gugus hidrofilik dan gugus hidrofobik pada molekulnya. Dua gugus asam lemak yang bersifat non

polar merupakan gugus hidrofobik, sedangkan gugus fosfat dan nitrogen yang bersifat polar merupakan gugus hidrofilik. Adanya muatan negatif pada gugus fosfat dan muatan positif pada nitrogen menyebabkan lesitin termasuk surfaktan amfoter. ^(2,7)

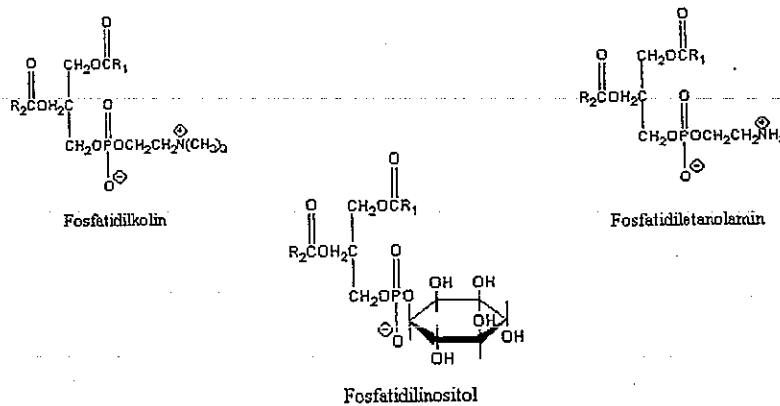
Secara komersial, kedelai merupakan sumber lesitin yang paling utama. Lesitin kedelai merupakan produk samping yang sangat penting dalam pengolahan minyak kedelai, yang diperoleh melalui proses "degumming". Penambahan air atau uap air terhadap minyak kasar akan menghidrasi senyawa tersebut yang kemudian dipisahkan dengan sentrifugasi. ⁽²⁾

Lesitin komersial dari kedelai merupakan suatu kompleks campuran seperti yang disajikan dalam Tabel 2.1 ⁽²⁾.

Tabel 2.1. Komposisi kimia lesitin kedelai komersial alami ⁽²⁾

Fraksi	%
Minyak kedelai	35
Fosfatidilkolin	16
Fosfatidiletanolamin	14
Fosfatidilinositol	10
Fitoglicolipid dan fosfatidat yang lain	17
Karbohidrat	7
Campuran lainnya	1

Jenis fosfolipid yang menjadi komponen utama lesitin kedelai komersial adalah fosfatidilkolin (PC), fosfatidiletanolamin (PE) dan fosfatidilinositol (PI). Dari struktur kimianya dapat diketahui bahwa PC dan PE merupakan surfaktan amfoter sedangkan PI adalah surfaktan anionik ^(2,7).



Gambar 2.2. Struktur kimia komponen lesitin kedelai⁽²⁾

2.2. Emulsi

Emulsi didefinisikan sebagai sistem dispersi cair-cair dimana fasa-fasa cairnya tersebut bercampur sebagian atau sama sekali tidak bercampur. Terdapat dua tipe emulsi berdasarkan ukuran partikel yang terdispersi, yaitu makroemulsi dan mikroemulsi. Ukuran partikel makroemulsi adalah $0,2 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ dan dapat dilihat dengan mikroskop. Sedangkan ukuran mikroemulsi adalah $0,01 \mu\text{m}$ - $0,2 \mu\text{m}$ ^(8,9,10,11).

Secara umum suatu sistem emulsi terdapat tiga bagian utama, yaitu bagian yang terdispersi, bagian pendispersi, dan bagian pengemulsi. Bagian terdispersi merupakan bagian yang relatif lebih sedikit kuantitasnya dibandingkan dengan bagian pendispersi. Bagian kedua disebut juga media pendispersi yang dikenal juga dengan fasa kontinu yang memiliki bagian yang relatif lebih banyak kuantitasnya. Bagian yang lain adalah zat pengemulsi yang berfungsi menjaga agar bagian terdispersi tetap terdispersi dalam fasa kontinu^(8,9,10,11,12,13).

Jika fasa terdispersinya minyak maka sistem emulsinya disebut sebagai emulsi minyak dalam air (O/W) sedangkan jika fasa terdispersinya air maka sistem emulsinya disebut sebagai emulsi air dalam minyak (W/O) ^(8,9,10,11,12,13).

Tipe yang dibentuk oleh fase minyak dan air tergantung pada sifat zat pengemulsi dan besarnya volume air dan minyak. Secara umum emulsi O/W dihasilkan oleh zat pengemulsi yang lebih larut dalam air, sedangkan emulsi W/O dihasilkan oleh zat pengemulsi yang lebih larut dalam minyak. Hal ini dikenal dengan aturan Bancroft⁽⁸⁾. Ada beberapa cara dalam menentukan tipe emulsi yang terbentuk⁽⁸⁾:

1. Umumnya emulsi O/W mempunyai tekstur seperti susu dan emulsi W/O mempunyai tekstur seperti minyak
2. Tipe emulsi dapat diketahui dengan melarutkan zat warna yang dapat larut dalam medium pendispersi
3. Umumnya emulsi O/W mempunyai daya hantar yang lebih besar daripada W/O

2.3. Surfaktan

Emulsi umumnya tidak stabil tanpa adanya zat ketiga yang dikenal sebagai zat pengemulsi, emulsifier atau surfaktan. Surfaktan adalah suatu bahan dalam suatu sistem dengan konsentrasi rendah yang mempunyai sifat terserap ke dalam permukaan atau antarmuka sistem tersebut, yang akan mengubah energi bebas permukaan atau antarmuka sistem. Surfaktan akan menurunkan energi bebas permukaan, walaupun dengan tujuan tertentu dapat dibuat sebaliknya. Efek ini disebut sebagai aktif permukaan (surface active). Istilah "antarmuka" (interface) menunjukkan batas antara dua fasa yang tidak bercampur, sedangkan istilah

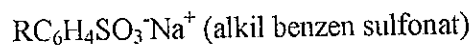
“permukaan” (surface) menunjukkan suatu antarmuka yang salah satu fasanya adalah gas, biasanya udara^(8,9,11,12,13).

2.3.1. Pengelompokan Surfaktan^(8,11,12,13)

Berdasarkan gugus yang bersifat hidrofilik yaitu gugus yang bersifat polar, dikelompokkan sebagai berikut :

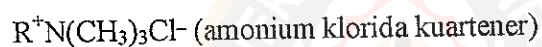
1. Surfaktan anionik, yaitu kelompok surfaktan yang mempunyai muatan negatif.

Contoh : RCOONa^+ (sabun)



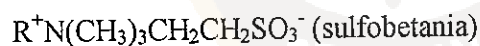
2. Surfaktan kationik, yaitu kelompok surfaktan yang mempunyai muatan positif.

Contoh : $\text{R}^+\text{NH}_3\text{Cl}^-$ (garam amonium rantai panjang)



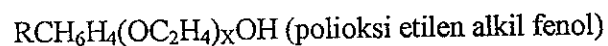
3. Surfaktan zwitter ion, yaitu kelompok surfaktan yang mempunyai muatan positif maupun muatan negatif.

Contoh : $\text{R}^+\text{NH}_3\text{CHCOO}^-$ (asam amino rantai panjang)



4. Surfaktan non ionik, yaitu kelompok surfaktan yang tidak mempunyai muatan ionik yang jelas.

Contoh : $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monogliserida asam lemak rantai panjang)



Gugus hidrofobik biasanya adalah residu hidrokarbon rantai panjang dan jarang sebagai suatu hidrokarbon terhalogenasi atau teroksidasi. Perbedaan sifat antar jenis gugus hidrofobik biasanya kurang nyata daripada hidrofilik. Walaupun demikian mereka mencakup struktur-struktur yang berbeda-beda yaitu sebagai berikut :

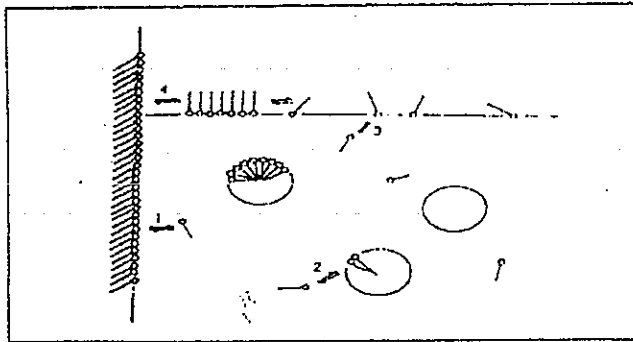
1. Rantai lurus, gugus alkil rantai panjang ($C_8 - C_{20}$)
2. Rantai bercabang, gugus alkil rantai panjang ($C_8 - C_{20}$)
3. Residu alkil benzena rantai panjang ($C_8 - C_{15}$)
4. Residu naftalen rantai panjang
5. Polimer, poliolienaoksida dengan berat molekul tinggi (turunan polioksi propilen glikol)
6. Gugus perfluoro alkil panjang
7. Gugus-gugus polisiloksan

2.3.2. Daya Kerja Surfaktan

Daya kerja surfaktan terutama disebabkan oleh bentuk molekulnya yang dapat terikat baik pada minyak maupun air. Bila zat pengemulsi tersebut lebih terikat pada air atau lebih larut dalam air (polar) maka dapat membantu terjadinya dispersi minyak dalam air sehingga terjadilah emulsi O/W. Sebaliknya bila zat pengemulsi lebih larut dalam minyak (non polar) akan terjadi emulsi W/O⁽⁹⁾.

Daya kerja zat pengemulsi dapat diterangkan sebagai berikut : bila butir-butir lemak telah terpisah karena adanya energi mekanik (pengocokan), maka butir-butir minyak yang terdispersi tersebut segera segera terselubungi oleh selaput tipis

yang disusun oleh zat pengemulsi⁽⁹⁾. Bagian zat pengemulsi yang bersifat polar akan menghadap ke pelarut polar (misalnya air) seperti terlihat pada Gambar 2.2.



Keterangan gambar :

1. Orientasi unimer pada antarmuka larutan-padatan nonpolar.
2. Agregasi unimer menjadi misel dan sebaliknya.
3. Orientasi misel pada antarmuka larutan-udara.
4. Orientasi unimer surfaktan pada antarmuka larutan-udara dan larutan-padatan.

Gambar 2.2 Skema terjadinya emulsi minyak dalam air⁽⁹⁾

2.3.3. Dasar Pemilihan Surfaktan Sebagai Zat Pengemulsi⁽¹²⁾

Hal yang penting dalam menyiapkan suatu emulsi adalah pemilihan surfaktan yang sesuai, sehingga akan diperoleh suatu emulsi yang stabil. Namun demikian hubungan antara struktur kimia surfaktan dan kekuatan emulsifikasinya adalah sangat kompleks yaitu berdasarkan fakta bahwa komponen kedua fase, minyak dan air, dapat berubah-ubah. Lebih dari itu konsentrasi zat pengemulsi yang digunakan tidak hanya menentukan kekuatan emulsifikasinya tetapi juga menentukan tipe emulsi yang dapat dibentuk (O/W atau W/O), sehingga tidak semua surfaktan dapat digunakan sebagai zat pengemulsi yang baik untuk suatu sistem emulsi tertentu.

Ada beberapa pedoman umum yang dapat digunakan dalam memilih surfaktan sebagai zat pengemulsi, yaitu :

1. Zat pengemulsi yang larut dalam minyak membentuk emulsi W/O, begitu pula sebaliknya

2. Campuran zat pengemulsi yang larut dalam minyak dan larut dalam air akan menghasilkan emulsi yang lebih stabil daripada penggunaan zat pengemulsi secara individual
3. Semakin polar fase minyak, semakin hidrofilik zat pengemulsi yang harus digunakan, semakin non polar minyak yang diemulsifikasikan maka semakin lipofilik zat pengemulsi yang harus digunakan.

Hal-hal tersebut adalah dasar bagi sejumlah metode dalam memilih zat pengemulsi atau kombinasi dari zat pengemulsi yang sesuai untuk suatu sistem tertentu.

2.4. Misel

Pada konsentrasi yang tinggi (jenuh) molekul-molekul amfifilik akan membentuk agregat dalam larutan. Proses agregasi ini tergantung pada jenis amfifilik dan kondisi sistemnya. Suatu perubahan sifat fisika-kimia akan terlihat apabila pada larutan yang mengandung molekul amfifilik atau surfaktan dengan rantai hidrofobik panjang diubah konsentrasinya sehingga akan berorientasi membentuk agregat. Range konsentrasi dimana perubahan ini terjadi disebut **konsentrasi miselisasi kritis (c.m.c.)** dan agregat yang terbentuk diatas harga c.m.c. disebut misel. Pada kondisi ini, campuran mengalami perubahan sifat-sifat fisiknya diantaranya tekanan osmotik, *turbiditas (kekeruhan)*, tegangan permukaan, viskositas, daya hantar listrik. Oleh karena itu nilai c.m.c. dapat ditentukan dari perubahan sifat-sifat fisik tersebut^(8,9,11,12,13,14)

2.5. Faktor-faktor yang Mempengaruhi C.M.C.⁽⁹⁾

2.5.1. Gugus Kepala dan Panjang Rantai

Untuk surfaktan dengan satu rantai hidrokarbon, nilai c.m.c. berhubungan dengan jumlah atom karbon dalam rantai (m_c) oleh persamaan :

$$\log \text{c.m.c.} = b_0 - b_1 m_c$$

dengan b_0 dan b_1 adalah konstanta yang dipengaruhi oleh sifat gugus kepala.

Untuk gugus kepala non ionik biasanya mempunyai nilai b_0 yang lebih rendah daripada gugus kepala ionik yang mempunyai nilai b_0 yang lebih besar.

Modifikasi dari rantai hidrokarbon (seperti adanya cabang, ikatan ganda, atau adanya gugus polar dalam rantai) biasanya akan meningkatkan nilai c.m.c.

2.5.2. Temperatur

Proses miselisasi akan bertambah sulit dengan meningkatnya temperatur sistem. Ditinjau dari segi kelarutan, dengan naiknya temperatur maka kelarutan monomer surfaktan dalam larutan menjadi naik. Hal tersebut menyebabkan energi yang dibutuhkan untuk melaksanakan agregasi menjadi relatif besar. Ini berarti bahwa untuk membentuk suatu misel memerlukan suatu konsentrasi dan jumlah surfaktan yang lebih besar, yang berarti pula nilai c.m.c.-nya akan ikut menjadi besar pula.

2.5.3. Garam

Adanya garam dalam surfaktan ionik dan non ionik akan memberikan efek pada c.m.c., namun pada non ionik efeknya lebih kecil. Pada surfaktan ionik akan mengurangi tolakan antar gugus kepala sehingga menurunkan c.m.c., sedangkan surfaktan non ionik akan menyebabkan kompetisi antara surfaktan dan elektrolit

untuk berasosiasi dengan air. Fenomena ini melibatkan peristiwa “salting in” dan “salting out” oleh elektrolit. Jika monomer mengalami “salting out” oleh elektrolit, maka c.m.c.-nya akan turun.

2.5.4. Senyawa Organik

Adanya sejumlah kecil senyawa organik dapat mempengaruhi c.m.c.. Hal ini disebabkan terjadinya persaingan atau kompetisi antara proses adsorpsi molekul organik tersebut pada antarmuka larutan-udara dan dengan proses solubilisasi senyawa organik ke dalam misel, sehingga terjadi perlawanan terhadap gaya agregasi.

2.6. Turbidimetri^(15,16)

Turbiditas merupakan sifat optik akibat dispersi cahaya dan dapat dinyatakan sebagai perbandingan cahaya yang dipantulkan terhadap cahaya yang datang. Intensitas cahaya yang dipantulkan oleh suatu dispersi adalah fungsi konsentrasi jika kondisi-kondisi lainnya konstan.

Metode pengukuran turbiditas dapat dikelompokkan dalam tiga golongan, yaitu pengukuran perbandingan intensitas cahaya yang dihamburkan terhadap intensitas cahaya yang datang, pengukuran perbandingan cahaya yang diteruskan terhadap cahaya yang datang dan pengukuran efek ekstensi, yaitu kedalaman dimana cahaya mulai tampak di dalam lapisan medium yang keruh. Instrumen pengukur perbandingan adalah Tyndal meter. Dalam instrumen ini intensitas diukur secara langsung. Turbidimetri meliputi pengukuran cahaya yang diteruskan. Turbiditas berbanding lurus terhadap konsentrasi, ketebalan dan juga warna.

Prinsip spektroskopi adsorpsi dapat digunakan pada turbidimeter dan nefelometer. Pada turbidimeter, adsorpsi akibat partikel yang tersuspensi diukur. Sedang pada nefelometer, hamburan cahaya oleh suspensilah yang diukur. Meskipun ketelitian metode ini tidak tinggi tetapi mempunyai kegunaan praktis, sedang akurasi pengukuran tergantung pada ukuran dan bentuk partikel.

Turbiditas yang diakibatkan suatu suspensi adalah :

$$S = \text{Log} \frac{P_0}{P} = \frac{Kbcd^3}{\delta^4 \alpha \lambda^4} \dots \dots \dots (1)$$

Dimana S adalah turbidansi; P_0 adalah intensitas cahaya yang datang; λ adalah panjang gelombang; P adalah intensitas yang dilewatkan; c konsentrasi; b ketebalan lapisan sampel; d diameter rata-rata partikel; dan δ , K adalah tetapan. Persamaan ini berlaku untuk larutan encer. Untuk radiasi monokromatis α , K, d, λ , adalah tetapan sehingga persamaan diatas dapat diringkas menjadi :

$$S \propto bc \text{ atau } S = Kbc \dots \dots \dots (2)$$

