

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

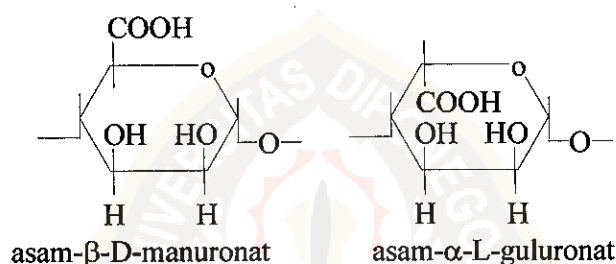
2.1. Alginat

Pada umumnya, alginat terdapat dalam semua spesies alga yang tergolong dalam kelas Phaeophyta dengan kadar yang berbeda-beda. Asam alginat terdapat antara 14 – 40% dalam rumput laut kering. Secara komersial sebagian besar alginat diproduksi dari spesies *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria sp*, *Ascophyllum nodosum*, *Eclonia maxima*, *Durvillea*, *Eichenia* (Lembi, 1988; Wheaton, 1985 dan Percival, 1967). Menurut Indriani (1992) terdapat beberapa jenis *Sargassum* yang tumbuh di Indonesia yang menghasilkan alginat. Alginat merupakan metabolit primer dari *Sargassum* dapat diisolasi menggunakan metode Green (Angkasa, 1996; Atmadja, 1996; Chapman, 1980 dan Strong, 2000).

Alginat merupakan molekul linier dengan berat molekul tinggi sehingga mudah menyerap air. Oleh karena itu alginat dapat berfungsi sebagai bahan pengental (Winarno, 1990). Pada berbagai kondisi alginat dapat berfungsi sebagai peningkat daya suspensi larutan (stabilisator) dengan proses pengentalan larutan itu sendiri. Sifat viskositasnya yang tinggi mampu mempengaruhi stabilitas emulsi minyak dalam air. Peranan alginat khususnya natrium alginat sebagai zat pengemulsi (emulsifier) terutama terletak pada sifat daya pengentalnya, meskipun daya perlindungan sebagai pembungkus juga sering menonjol (Sharma, 2001 dan Winarno, 1990). Karakter alginat sangat disukai karena sistem emulsi yang dibentuk mempunyai tekstur dan karakter yang khas. Contohnya pada produk pangan, ukuran koloid dari alginat sangat membantu memperbaiki tekstur dan

kehalusan es krim serta mencegah pembentukan es yang kasar (Suprayitno dkk., 2001). Pemanfaatannya dalam industri farmasi berfungsi sebagai pembentuk suspensi, pemantap, pembentukan lapisan, pengental, koloid pelindung, pembungkus kapsul dan lain-lain (Harold, 1978).

Menurut beberapa peneliti terdahulu monomer penyusun alginat adalah asam- β -D-manuronat dan asam- α -L-guluronat (gambar 2.1). Berdasarkan kedua jenis monomer tersebut alginat dapat berupa senyawa homopolimer yang terdiri dari monomer sejenis atau berupa senyawa heteropolimer (kopolimer) jika monomer penyusunnya adalah gabungan kedua jenis monomer tersebut (Bangun, 2001, Winarno, 1990, dan Chapman, 1980).



Gambar 2.1. Struktur kimia asam- β -D-manuronat dan asam- α -L-guluronat

Asam alginat dengan rumus empiris ($C_6H_8O_6$) dan BM per unit 200,0 memiliki sifat tidak larut dalam air dan pelarut-pelarut organik (Lembi, 1988). Asam alginat di alam tidak terdapat dalam bentuk bebas, tetapi pada umumnya membentuk garam dengan unsur kimia lain. Alginat membentuk garam yang larut dalam air dengan kation monovalen seperti natrium alginat, amin dengan berat molekul rendah dan ion magnesium. Garam alginat dari logam divalent dan poliven seperti kalsium alginat tidak larut dalam air maupun pelarut organik (Bangun, 2001, Sharma, 2001 dan Winarno, 1990). Menurut Aslan (1991) dan

Lembi (1988) senyawa alginat merupakan polimer murni asam uronat yang tersusun dalam bentuk rantai linier yang panjang. Molekul alginat mengandung gugus hidrofilik yaitu gugus OH dan COOH.

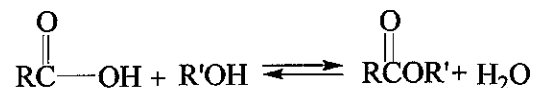
2.2. Esterifikasi Asam Alginat

Secara umum proses pembuatan ester alginat menggunakan *n*-alkohol hampir sama dengan pembuatan alkilen glikol alginat dari rumput laut kelas Phaeophyta yakni meliputi perlakuan asam terhadap rumput laut sehingga diperoleh asam alginat, mereaksikan asam alginat dengan *n*-alkohol dan memisahkan *n*-alkohol alginat dari campuran produk esterifikasi lain seperti pembuatan alkilen glikol alginat menurut Strong (2000). Alkohol dengan asam karboksilat akan membentuk ester, reaksinya disebut reaksi esterifikasi. Ester suatu asam karboksilat merupakan suatu senyawa yang mengandung gugus $-COOR$ dengan R dapat berbentuk alkil atau aril (March, 1992 dan Day, 1960). Alginat karena mempunyai gugus $-COOH$ dapat diesterifikasikan dengan alkohol.

2.3. Reaksi Esterifikasi

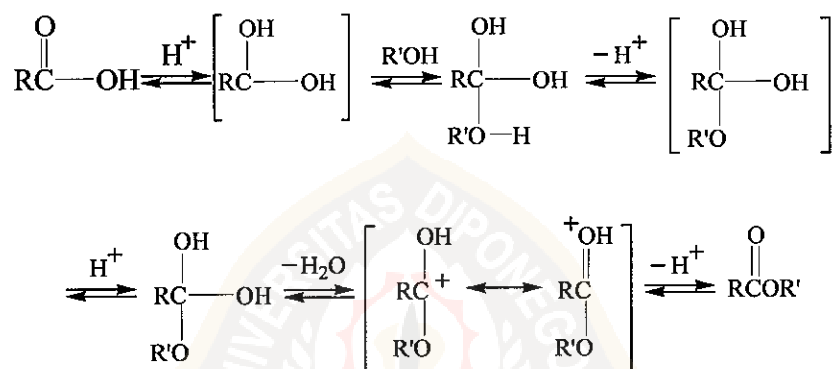
Reaksi antara asam karboksilat dan alkohol dengan adanya katalis asam adalah metode standar untuk membentuk suatu ester. Reaksi tersebut bersifat reversibel dan dikenal dengan reaksi esterifikasi Fisher. Berbagai macam ester dapat dibuat dengan reaksi esterifikasi Fisher (Meislich, 2000).

Reaksi umum:



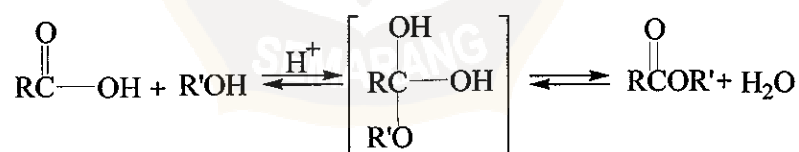
Gambar 2.2. Reaksi esterifikasi Fisher

Esterifikasi suatu asam karboksilat berlangsung melalui serangkaian tahap protonasi dan deprotonasi. Oksigen karbonil diprotonasi, alkohol nukleofilik menyerang karbon positif, dan eliminasi air akan menghasilkan ester yang dimaksud. Menurut March (1992) mekanisme reaksi esterifikasi dapat diuraikan sebagai berikut:



Gambar 2.3. Mekanisme reaksi esterifikasi

Mekanisme ini dapat diringkas sebagai berikut:



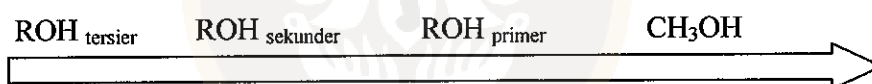
Gambar 2.4. Persamaan reaksi esterifikasi

Esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol akan sempurna jika dilakukan suatu cara untuk mengarahkan kesetimbangan kearah kanan. Ada beberapa cara yang dapat dilakukan, antara lain: (1) penambahan salah satu

reaktan yang berlebih, biasanya alkohol; (2) memisahkan ester atau air dengan destilasi; (3) memisahkan air dengan destilasi azeotropik dan (4) memisahkan air menggunakan agen dehidrasi; (5) memisahkan sisa alkohol dari campuran reaksi; (6) meningkatkan temperatur (March, 1992).

Esterifikasi dikatalisis oleh asam. Asam sulfat, asam klorida, dan asam p-toluensulfat adalah katalis yang sering digunakan (Astle, 1976 dan Adam, 1963). Laju esterifikasi dipercepat dengan adanya ion H^+ . Katalis asam berfungsi sebagai sumber ion H^+ yang membantu pembentukan senyawa intermediet reaktif dalam reaksi esterifikasi tersebut. Laju esterifikasi adalah sebanding dengan jumlah asam kuat yang ditambahkan ketika konsentrasi H_2SO_4 rendah (March, 1992 dan Royals, 1954). Laju esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung terutama pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilatnya. Kuat asam dari asam karboksilatnya hanya memainkan peranan kecil dalam laju pembentukan ester (March, 1992).

Kereaktifan alkohol terhadap esterifikasi:



Kereaktifan asam karboksilat terhadap esterifikasi:



Gambar 2.5. Kereaktifan alkohol dan asam-karboksilat terhadap esterifikasi

2.4. Alkohol

Alkohol merupakan senyawa yang mempunyai rumus umum $R-OH$ dimana R adalah gugus alkil atau alkil tersubstitusi. Penggolongan alkohol

bergantung pada macam atom C yang mengikat gugus OH, dibedakan menjadi alkohol primer, alkohol sekunder, dan alkohol tersier (Morrison, 1987 dan Schmid, 1996).

Alkohol primer: $R-CH_2OH$

Alkohol sekunder: $R-CH(OH)-R'$

Alkohol tersier: $R-C(OH)(R')(R'')$

Gambar 2.6. Struktur kimia penggolongan alkohol

Penelitian ini menggunakan jenis alkohol primer yaitu propanol, butanol, dan heksanol. Suatu alkohol mengandung gugus $-OH$ sehingga alkohol relatif mudah larut dalam air karena dengan adanya OH tersebut suatu alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air. Dalam air, gugus OH pada alkohol tersebut disebut gugus hidrofilik (larut dalam air) sedangkan R-nya disebut gugus hidrofobik (tidak larut dalam air). Dengan demikian makin bertambahnya rantai R-nya, suatu alkohol makin berkurang kelarutannya dalam air (Schimid, 1996 dan Morrison, 1987). Sifat-sifat fisik alkohol primer dari atom C_1-C_6 dapat dilihat pada tabel 2.1 (Morrison, 1987).

Tabel 2.1. Sifat-sifat fisik alkohol primer dari atom C_1-C_6 (Morrison, 1987).

Nama	Rumus molekul	Titik didih (°C)	Titik leleh (°C)	Massa jenis (20 °C)	Kelarutan g/100 g dalam H ₂ O
Metanol	CH ₃ OH	64,5	-97	0,793	∞
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	78,3	-115	0,789	∞
<i>n</i> -Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	-126	0,804	∞
<i>n</i> -Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	118	-90	0,810	7,9
<i>n</i> -Pentanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	138	-78,5	0,817	2,3
<i>n</i> -Heksanol	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	156,5	-52	0,819	0,6

2.5. Emulsi

Emulsi didefinisikan sebagai sistem dispersi cair-cair dimana fasa-fasa cairnya tersebut bercampur sebagian atau sama sekali tidak bercampur. Terdapat 2 tipe emulsi berdasarkan ukuran partikel yang terdispersi yaitu makroemulsi dan mikroemulsi. Ukuran partikel makroemulsi adalah $0,2 - 50 \mu\text{m}$ dan dapat dilihat dengan mikroskop, sedangkan ukuran mikroemulsi adalah $0,01 - 0,2 \mu\text{m}$ (Rossen, 1976; Hunter, 1993, dan Shaw, 1980).

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) (Shaw, 1980 dan Adamson, 1983). Tipe yang dibentuk oleh fasa minyak dan air tergantung pada sifat zat pengemulsi dan besarnya volume air dan minyak. Secara umum emulsi w/o dihasilkan oleh zat pengemulsi yang lebih larut dalam minyak. Hal ini dikenal dengan aturan Bancroft. Ada beberapa cara dalam menentukan tipe emulsi yang terbentuk (Rossen, 1976):

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 dari pada w/o.

Emulsi umumnya tidak stabil tanpa adanya zat ketiga yang dikenal sebagai pengemulsi, emulsifier/surfaktan (Adamson, 1983; Rossen, 1976; Hunter, 1993, dan Shaw, 1980).

2.6. Penentuan Daya Emulsi

Konsentrasi kritis dimana misel mulai terbentuk disebut konsentrasi miselisasi kritis (C.M.C). Terbentuknya misel pada titik C.M.C ini dapat diamati dari perubahan drastis dari sifat kimia fisiknya antara lain tekanan osmotik, kekeruhan, solubilisasi, resonansi magnetik, tegangan permukaan, konduktivitas dan difusinya (Moroi, 1992). Nilai C.M.C menunjukkan konsentrasi mulai terbentuknya misel yang mempengaruhi kestabilan emulsi (Hunter, 1993). Jika nilai C.M.C rendah berarti kestabilan emulsi telah tercapai pada konsentrasi surfaktan kecil sehingga volume surfaktan yang diperlukan juga kecil (Shaw, 1980).

Pada konsentrasi yang tinggi (jenuh) molekul-molekul amfifilik akan membentuk agregat dalam larutan. Range konsentrasi dimana perubahan ini terjadi disebut *konsentrasi miselisasi kritis* (C.M.C) dan agregat yang terbentuk di atas harga C.M.C disebut misel. Diatas harga C.M.C ini campuran mengalami perubahan sifat-sifat fisiknya diantaranya tekanan osmotik, turbiditas, tegangan permukaan, viskositas, daya hantar listrik. Oleh karena itu nilai C.M.C dapat ditentukan dari perubahan sifat-sifat fisik tersebut (Johnson, 1999). Penentuan C.M.C ini dapat digunakan dengan metode turbidimetri. Turbidimetri adalah analisa kimia berdasarkan pengukuran intensitas sinar yang melemah, ketika seberkas sinar dilewatkan pada suatu larutan yang mengandung partikel-partikel tersuspensi. Berkurangnya intensitas sinar disebabkan oleh absorpsi dan hamburan sinar menerus yang susut oleh lapisan larutan koloid setebal 1 satuan (Khopkar, 1990).

Nilai turbiditas dapat ditentukan melalui persamaan sebagai berikut:

$$\tau = \log \frac{I_0}{I_t} = K l c$$

Gambar 2.7. Persamaan dalam turbidimetri

dengan τ : turbiditas (NTU)	I_0 : intensitas sinar mula-mula
l : tebal cuvet	I_t : intensitas sinar yang diteruskan
c : konsentrasi (g/L)	K: koefisien kekeruhan molar larutan

2.7. Spektroskopi inframerah (IR)

Apabila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedangkan frekuensi lainnya diteruskan atau ditransmisikan tanpa diserap. Serapan yang terjadi di dalam inframerah berkaitan dengan perubahan vibrasi di dalam molekul. Vibrasi tersebut menyebabkan setiap molekul menyerap radiasi IR pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan. Spektra inframerah mempunyai kekhasan sebuah molekul karena gugus-gugus atom tertentu memberikan serapan tertentu pula. Oleh karena itu spektrofotometer IR dapat digunakan untuk mendeteksi adanya gugus fungsi dari suatu senyawa (Sastrohamidjojo, 1991 dan Khopkar 1990).

Menurut Braun (1985) dan Ewing (1975) dalam penentuan analisis kuantitatif dengan FTIR dapat digunakan metode base line. Metode base line adalah suatu metode untuk menyeleksi pita absorpsi yang dianalisis yang tidak diketahui jumlahnya pada pita komponen yang dianalisis. Jika P_0 menunjukkan intensitas sinar yang didapat dengan cara menarik garis lurus tangensial pada

kurva spektrum absorpsi pada posisi pita absorpsi yang dianalisis. Transmittan P_i diukur dari titik absorpsi maksimum. Kurva kalibrasi didapat dengan cara mengalurkan nilai $\log \frac{P_0}{P_i}$ terhadap konsentrasi. Analisis daya esterifikasi diuji menggunakan FTIR dengan metode “base line” pada serapan $1115 - 1190 \text{ cm}^{-1}$.

