

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Alginat

Scoley (1978) menyebutkan bahwa alginat ditemukan pada tahun 1881 oleh kimiawan dari Inggris; E. C. C. Standford, yang menemukan getah kental dengan mengekstrak *Laminaria stenophylla* (*Laminariaceae*) dengan suatu basa. Hasil itu disebutnya "alginat". Pada penelitian lebih lanjut ditemukan bahwa jika asam mineral ditambahkan, suatu endapan gelatin yang susah mengering akan diperoleh. Alginat ini merupakan polisakarida alami, komponen utama penyusun dinding sel pada semua spesies alga coklat (*Phaeophyta*) yang dapat diekstrak dengan larutan basa (Lembi, 1988).

Alginat terbentuk dari asam manuronat dan asam  $\alpha$ -L-Guluronat dengan perbandingan tak tentu dan sejumlah asam  $\beta$ -D-Manuronat. Selain struktur homopolimer, juga ada yang berbentuk heteropolimer dalam beberapa kelompok alga (Chapman, 1980 dan Littler, 1990). Alginat dari alga coklat merupakan substansi dinding sel (Littler, 1990). Peran utamanya di dalam alga adalah memberi kekuatan dan fleksibilitas. Dinding sel mengandung sekitar 40% alginat di mana alginat ini memiliki afinitas yang besar terhadap kation divalen (kalsium, strontium, barium, atau magnesium) dan memiliki kecenderungan membentuk gel (Littler, 1990 dan Chapman, 1980)

Asam alginat dalam alga coklat terdapat sebagai campuran garam dari kation utama yang ada dalam air laut; natrium, potasium, kalsium dan magnesium (Chapman, 1980). Semua alga coklat mengandung alginat, tetapi menurut Heta

(1992) dan Afrianto (1993) hanya sedikit spesies yang dapat menghasilkan asam alginat dalam jumlah besar. Beberapa spesies yang penting adalah *Macrocytis pyrifera*, *Aschophyllum nodusum*, *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *nereocytis sp*, *Sargassum sp*, dan *Fucus sp*.

Kandungan alginat tersebut menurut Afrianto (1993) dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti species alga, umur, variasi musim, habitat dan bagian tanaman alga yang digunakan. Littler (1990) menyebutkan kandungan alginat pada beberapa alga coklat yaitu *Macrocytis pyrifera* (13-14 %), *Aschophyllum nodusum* (20-32 %), *Laminaria hyperborea* (14-24 %), *Laminaria digitata* (15-40 %), *Sargassum, sp* (13-34.6%).

## 2.2. Sifat Alginat

### 2.2.1. Kelarutan Dalam Air

1. Garam alginat yang larut dalam air meliputi garam dari logam alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), amonia dan amina dengan berat molekul rendah dan senyawa amonium kuarterner (Lembi, 1988).
2. Asam alginat dan garamnya dengan logam polivalen tidak larut, tetapi magnesium-alginat larut. Alginat larut dalam air bercampur dengan pelarut seperti alkohol dan keton (Lembi, 1988).
3. Larutan alginat dapat dibuat dalam keadaan panas atau dingin, tanpa membentuk gumpalan dengan membasahi alginat dengan sejumlah kecil alkohol atau gliserol sebelum ditambahkan air ke dalamnya (Littler, 1990)

### 2.2.2. Viskositas

1. Natrium-alginat atau Propilen Glikol Alginat memiliki viskositas yang tinggi ketika dilarutkan dalam air, di mana viskositasnya bertambah dengan konsentrasi alginat yang digunakan dan berkurang dengan meningkatnya suhu dan menurunnya konsentrasi ion  $\text{Na}^+$  (Littler, 1990).
2. Penambahan sejumlah kecil ion logam polivalen dapat meningkatkan viskositas dan menyusutkan sifat alirannya (Chapman, 1980).
3. Alginat dengan berat molekul rendah menurut Littler (1990) menunjukkan perilaku Newtonian (memiliki viskositas yang konstan).

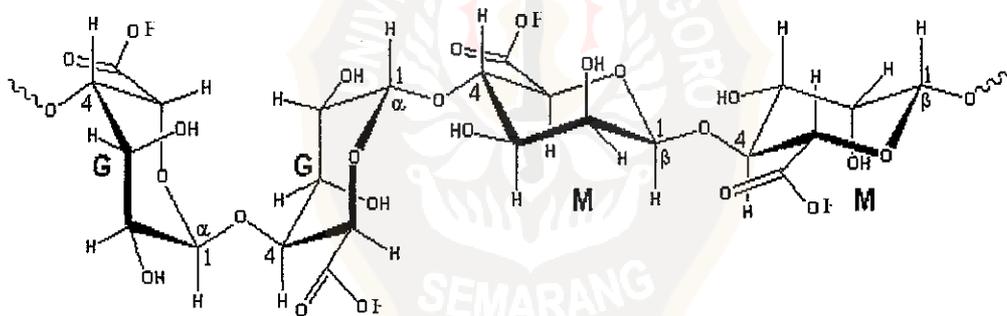
### 2.2.3. Kestabilan

1. Alginat kering, seperti kebanyakan polisakarida alami, sangat rentan terhadap pemanasan, oksigen, ion logam, dan lain-lain. Dalam keadaan demikian alginat akan terdegradasi secara alami (Lembi, 1988).
2. Alginat dengan viskositas yang tinggi akan lebih cepat terdegradasi dibanding pada viskositas rendah atau medium (Littler, 1990).
3. Natrium-alginat dalam penyimpanan menurut Chapman (1980) lebih stabil dibanding asam alginat.
4. Larutan natrium-alginat murni dapat dijaga pada suhu kamar untuk beberapa bulan tanpa perubahan viskositas secara nyata. Sejumlah kecil ion  $\text{Ca}^{2+}$  mungkin menambah kestabilan larutan Na-alginat (Lembi, 1988).
5. Seluruh larutan alginat akan terdepolimerisasi dengan meningkatnya suhu (Chapman, 1980).

6. Larutan alginat stabil pada range pH 5,5 - 10 pada suhu ruangan dalam waktu yang lama, tapi akan membentuk gel di bawah pH 5,5 (Chapman, 1980).

### 2.3. Struktur Alginat

Asam alginat merupakan poliuronat kompleks dengan berat molekul yang besar (Chapman, 1980). Menurut Littler (1990) dan Chanda et al (1952) alginat merupakan polimer rantai lurus tak bercabang yang terdiri dari  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-asamD-manuronat (M) dan  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-asamL-guluronat(G). Meskipun kedua komponen penyusun ini hanya berbeda pada karbon nomor 5, tapi konformasinya sangat berbeda. D-mannuronat memiliki  $^4C_1$  pada posisi ekuatorial, sedangkan L-guluronat memiliki  $^4C_1$  pada posisi aksial. Asam alginat memiliki rumus empiris ( $C_6H_8O_6$ ) (Chapman, 1980 dan Littler, 1990).



Gambar 2.1. Struktur asam alginat

Berat molekul asam alginat dipengaruhi oleh model preparasi dan jenis alga sebagai sumber alginat. Berat molekul natrium alginat = 35.000 – 1,5 juta. Berat teoretis asam alginat adalah 176 dan beberapa peneliti menyatakan bahwa asam alginat adalah 194. Perbedaan ini disebabkan adanya satu molekul air yang terikat (Scoley, 1978).

## 2.4. Isolasi Alginat

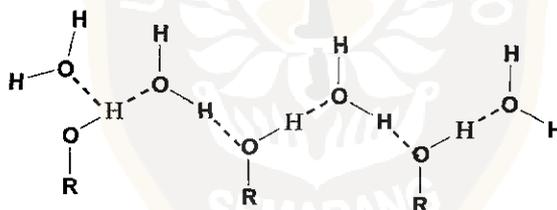
Isolasi alginat mulai dikembangkan sejak 1881 oleh Standford, sejak saat itu berkembang proses-proses lain seperti Gloes (1932), Green's Cold dan Le Gloahec – Herter (Lembi, 1988). Cara yang paling mudah untuk mendapatkan alginat adalah dengan melakukan maserasi rumput laut menggunakan HCl untuk memisahkan garam-garam mineral yang tak larut. Gloes menyebut larutan ini sebagai algin kasar yang kemudian diekstraksi dengan larutan basa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Larutan yang kental ini disaring, endapannya ditambahkan suatu asam lalu dicuci dan disaring untuk memperoleh asam alginat.

Di Amerika, menurut Chapman (1980) berkembang 2 metode umum; Proses Green's Cold dan Le Gloahec – Herter. Proses Green's Cold disebut juga proses dingin karena dilakukan pendinginan pada suhu relatif rendah yaitu  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Rumput laut segar direndam dengan HCl 5% selama beberapa jam, lalu disaring dan ditambahkan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ke dalam filtrat sampai pH 10 selama 30 menit. Larutan lalu ditambahkan air sampai didapat pH 9,6 – 11, baru kemudian dikeringkan dan diperoleh Na-alginat. Untuk mendapat hasil yang lebih murni, larutan disaring menggunakan filter dan presser pada suhu  $49,8\text{ }^\circ\text{C}$ . Filtrat ditambah dengan  $\text{CaCl}_2$  10 – 11% dengan pengadukan untuk meningkatkan distribusi ion  $\text{Ca}^{2+}$  ke dalam alginat. Pemutih ( $\text{NaClO}$ ) diperlukan untuk menghilangkan warna yang terbentuk dalam Ca-alginat. Endapan yang diperoleh dipisahkan dan ditambah dengan HCl 5% untuk mengubah Ca-alginat menjadi asam alginat.

## 2.5. Alkohol

Alkohol merupakan salah satu zat organik yang berkaitan erat dengan kehidupan sehari-hari, seperti etanol yang biasa digunakan sebagai pelarut, metanol sebagai komponen spiritus digunakan sebagai bahan bakar, isopropil alkohol juga banyak digunakan sebagai pembunuh kuman (bakteriosida). Dalam industri maupun laboratorium alkohol digunakan sebagai reagensia dan juga sebagai pelarut (March 1992).

Alkohol berbobot molekul rendah larut dalam air, sedangkan alkil halida padanannya tidak larut. Kelarutan dalam air ini disebabkan adanya ikatan hidrogen antara air dan alkohol. Kekuatan ikatan hidrogen ini bisa mencapai 6 kg/ cal (Astle, 1976), meskipun demikian beberapa ikatan hidrogen dapat terputus sebelum alkohol diuapkan. Meskipun eter berisomer dengan alkohol, akan tetapi eter tidak dapat membentuk ikatan hidrogen karena tidak memiliki hidrogen yang terikat pada oksigen (March, 1992).



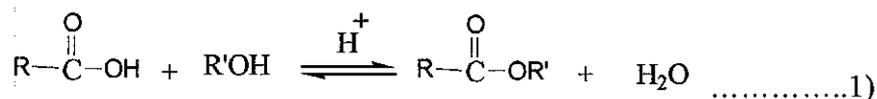
Gambar 2.2. Ikatan hidrogen antara alkohol dan air (---)

## 2.6. Reaksi Esterifikasi

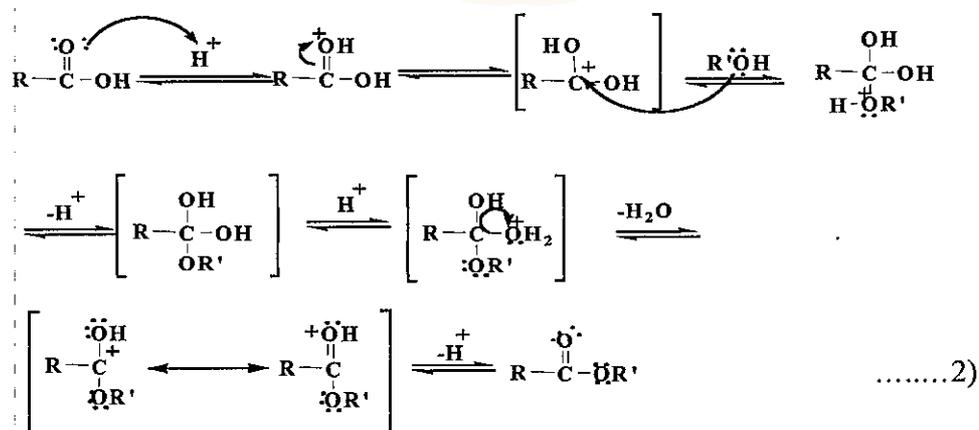
Alkohol dengan asam karboksilat dan turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat, reaksinya disebut reaksi esterifikasi. Ester suatu asam karboksilat merupakan suatu senyawa yang mengandung gugus  $\text{-CO}_2\text{R}$  dengan R dapat berbentuk alkil maupun aril (March, 1992).

Reaksi esterifikasi dengan adanya katalis asam adalah metode standar pembentukan suatu ester, di mana reaksinya bersifat reversibel dan dikenal sebagai reaksi esterifikasi Fisher (Astle, 1976 dan March 1992). Berbagai macam ester dapat dibuat dengan metode reaksi Fisher.

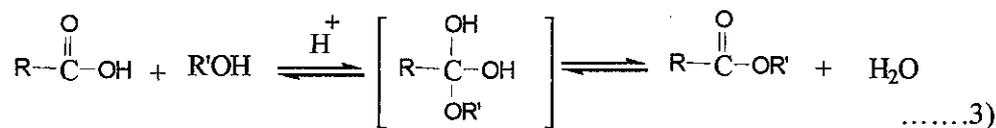
Reaksi umum esterifikasi menurut Meislich et al (2000):



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 (Astle, 1976; March, 1992 dan Meislich, 2000). Pada kondisi normal, komposisi kesetimbangan campuran tidak dipengaruhi oleh ada tidaknya katalis (Adams, 1963). Akan tetapi, eksperimen menunjukkan bahwa  $K_{\text{observasi}}$  akan meningkat dua kali lipat dengan adanya katalis berlebih. Katalis ini akan mengubah kondisi sistem dan melepaskan produk dengan proses hidrasi  $\text{H}_2\text{O}$  yang terbentuk pada reaksi. Menurut Meislich et al (2000) dan Adams (1963) mekanisme reaksinya:



Secara ringkas, mekanisme itu dapat dituliskan:



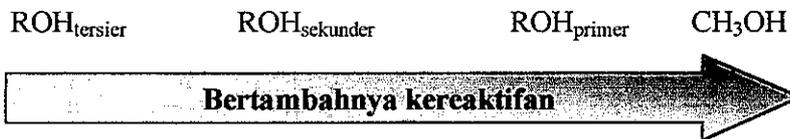
Esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol akan sempurna jika dilakukan dengan cara mengarahkan kesetimbangan ke arah kanan. Menurut Adams (1963) dan March (1992) ada beberapa cara yang dapat dilakukan, antara lain: 1) penambahan salah satu reaktan secara berlebih, biasanya alkohol; 2) memisahkan ester atau air dengan distilasi azeotropik 3) memisahkan air dengan menggunakan agen dehidrasi, 4) memisahkan produk dari campuran reaksi, serta 5) meningkatkan suhu reaksi.

Laju esterifikasi dipercepat dengan adanya ion  $\text{H}^+$ , sehingga katalis asam berfungsi sebagai sumber ion  $\text{H}^+$  yang membantu pembentukan senyawa intermediet reaktif dalam reaksi tersebut. Laju esterifikasi sebanding dengan jumlah asam kuat yang ditambahkan ketika konsentrasinya rendah (Astle, 1976 dan Meislich, 2000). Laju esterifikasi juga meningkat sebanding dengan suhu yang menyebabkan kesetimbangan bergeser ke produk. Akan tetapi, untuk reaksi esterifikasi dengan katalis enzim, peningkatan suhu tidak selalu meningkatkan produk karena justru menyebabkan terdenaturasinya enzim. Hal ini mengakibatkan produk justru menurun, sehingga diperlukan suhu optimum untuk bereaksi (Adams, 1963). Demikian juga untuk produk-produk ester yang tidak tahan terhadap suhu tinggi, peningkatan suhu harus diatur agar tidak merusak struktur produk atau juga reaktan.

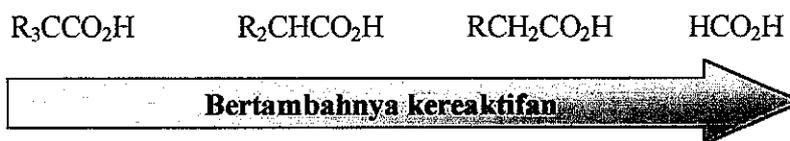
Menurut Astle (1976) laju esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung terutama pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilatnya. Kuat asam

dari asam karboksilat hanya memainkan peranan kecil dalam laju pembentukan ester.

Kereaktifan alkohol terhadap esterifikasi (Meislich, 2000):



Kereaktifan asam karboksilat terhadap esterifikasi:



## 2.7. Esterifikasi Asam Alginat

Secara umum, seperti dikatakan Littler (1990) dan Scoley (1978) proses esterifikasi alginat dari alga coklat meliputi perlakuan asam terhadap rumput laut sehingga diperoleh asam alginat, kemudian mereaksikannya dengan alkohol dan memisahkan ester alginat dari campuran produk esterifikasi yang lain. Katalis asam dapat ditambahkan untuk meningkatkan laju reaksi esterifikasi, dengan mempertahankan nilai pH spesifik (Heta, 1992).

Esterifikasi alginat akan mengubah sifat asam alginat, seperti dikatakan Chanda (1952) dan Pelletier et al (2001) alginat yang teresterifikasi akan meningkatkan kemampuannya sebagai penstabil dan pengental dalam berbagai aplikasi makanan dan lebih tahan terhadap kondisi asam.

## 2.8. Agen Pengemulsi

Emulsi merupakan suatu campuran koloid hasil dispersi dua cairan yang tidak dapat bercampur. Emulsi yang stabil memerlukan adanya zat ketiga sebagai penstabil, disebut dengan emulsifier atau agen pengemulsi (Ross et al, 1988). Menurut Rosen (1976) kestabilan emulsi dapat dilakukan oleh agen pengemulsi karena struktur molekulnya yang khas; adanya gugus hidrofobik atau gugus yang mempunyai tarikan yang sangat kecil terhadap air dan juga gugus hidrofilik yang tarikannya sangat kuat terhadap air. Kekhasan struktur ini disebut struktur ampifilik.

Menurut Rosen (1976) dan Harkins (1954) sistem kerja agen pengemulsi dapat diterangkan dari bentuk molekulnya yang dapat terikat baik pada minyak maupun air. Emulsi terbagi menjadi 2; minyak terdispersi dalam air (o/w) dan air terdispersi dalam minyak (w/o). Bila agen pengemulsi lebih terikat atau lebih larut dalam minyak maka dapat membantu terjadinya dispersi air dalam minyak sehingga terjadi emulsi w/o. Sebaliknya, bila agen pengemulsi lebih terikat pada air terjadilah emulsi o/w (Ross et al, 1988)



Gambar 2.3. Emulsi o/w dan w/o

Mekanisme kerja agen pengemulsi dapat digambarkan oleh Rosen (1976), Babak (2000) dan Ross et al (1988) sebagai berikut; jika butir-butir lemak telah terpisah karena adanya energi mekanik (pengocokan), maka butir-butir lemak

yang telah terdispersi tersebut segera terselubungi oleh selaput tipis agen pengemulsi. Bagian agen pengemulsi yang nonpolar larut dalam lapisan butir-butir lemak, sedangkan bagian polar menghadap ke pelarut (air).

Beberapa persyaratan agen pengemulsi menurut Moroi (1922) dan Shaw (1978) antara lain:

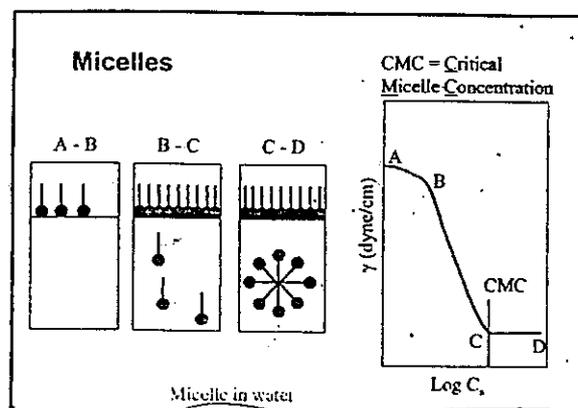
1. Dapat menurunkan tegangan muka.
2. Dapat teradsorpsi dengan cepat ke sekeliling butiran terdispersi tanpa terjadi koagulasi atau koalesen.
3. Struktur molekulnya berupa ampifilik; ujung polar berinteraksi dengan air sedang ujung nonpolar berinteraksi dengan minyak.
4. Dapat larut dalam fasa kontinyu sehingga teradsorpsi di sekeliling butiran-butiran emulsi.
5. Mempunyai daya pengemulsi yang besar dengan konsentrasi kecil.
6. Tidak beracun.

### **2.9. Penentuan *Critical Micell Concentration (CMC)***

Daya emulsi dari suatu zat dapat ditentukan dengan mengukur konsentrasi misel. Misel ini menurut Moroi (1922) dan Ross et al (1988) merupakan molekul agregat yang terbentuk secara spontan dari rantai hidrokarbon pada molekul amfipatik yang bervariasi ukurannya dari mulai dimer sampai molekul kompleks yaitu 50 molekul atau lebih.

Keberadaan misel dalam larutan amfipatik dapat dideteksi dengan mengukur sifat koligatif seperti tekanan osmosis, penurunan titik beku, kenaikan titik didih atau penurunan tekanan uap, yaitu dengan membuat diagramnya, maka akan

terlihat suatu konsentrasi yang mengalami perubahan drastis, yang disebut dengan CMC (Moroi, 1922 dan Ross et al (1988).



Gambar 2.4. Pembentukan Misel dalam air

Metode penentuan CMC menurut Braun (1987) dapat dilakukan dengan memvariasi sifat fisik seperti turbiditas, densitas, indeks bias dan lain-lain. Pada grafik, ion amfipatik akan diskontinyu pada konsentrasi yang sama. Metode yang paling populer adalah dengan mengukur intensitas hamburan cahaya di mana intensitasnya akan tajam pada titik CMC karena hamburan dari misel lebih terang dibanding dengan mediumnya (Ross et al, 1988). Telah banyak metode yang dikembangkan berdasarkan hamburan cahaya, di antaranya adalah metode nefelometrik dan metode Hellige Turbidimetri (Ross et al, 1988).

## 2.10. Analisis Turbidimetri

Turbiditas merupakan sifat optik akibat dispersi sinar dan dapat dinyatakan sebagai perbandingan cahaya yang dipantulkan terhadap cahaya yang datang (Braun, 1987). Menurut Ewing (1993) dan Braun (1987) turbidimetri meliputi

pengukuran cahaya yang diteruskan dengan mengukur absorpsi akibat partikel yang tersuspensi.

Turbiditas ( $\tau$ ) didefinisikan sebagai logaritma dalam fraksi intensitas sinar menerus yang susut oleh lapisan larutan koloid setebal satu satuan. Dalam persamaan berikut (Braun, 1987):

$$\tau = \frac{\log I_0}{\log I_t} = klc$$

Di mana  $\tau$ = turbiditas(Ntu)

$c$ = konsentrasi (g/L)

$l$ = tebal kuvet

$I_0$ = Intensitas sinar mula-mula

$I_t$ = intensitas sinar yang diteruskan

$k$ = koefisien kekeruhan molar larutan

Kekeruhan di dalam air disebabkan oleh adanya zat tersuspensi, seperti lempung, lumpur, zat organik, plankton dan zat-zat halus lainnya. Kekeruhan merupakan sifat optik dari suatu larutan, yaitu hamburan dan absorpsi cahaya yang melaluinya (Braun, 1987). Pada alat turbidimeter terdapat sinyal yang berbanding langsung pada konsentrasi zat tersuspensi. Alat ini sensitif terhadap warna pelarut / partikel atau fluktuasi dari lampu (Ewing, 1993 dan Braun, 1987).

Analisis dengan metode ini, Braun (1987) menggunakan larutan standar suspensi kekeruhan yang dibuat bervariasi pada konsentrasi tertentu. Larutan standar ini diencerkan dengan air bebas kekeruhan. Biasanya beberapa standar kekeruhan yang lebih stabil disediakan bersama peralatan turbidimeter. Sebelum melakukan analisis, turbidimeter dikalibrasi dengan beberapa larutan standar tersebut. Sampel dikocok, gelembung udara dibiarkan lepas, kemudian langsung

dibaca skala alat yang telah dikalibrasi. Untuk mendapatkan hasil yang teliti, maka harus dibuat duplikat untuk setiap analisis.

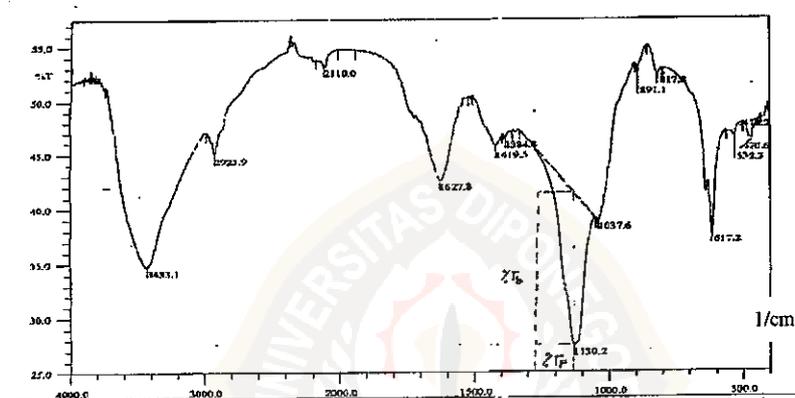
### 2.11. Analisis Kuantitatif dengan Infra Merah

Pancaran inframerah menurut Hardjono (1992) terletak pada bilangan gelombang  $10.000 - 10 \text{ cm}^{-1}$  diserap oleh sebuah molekul organik dan diubah menjadi energi getaran molekul. Spektrum yang tercatat bukan sebagai garis-garis melainkan berupa pita-pita. Hal ini karena perubahan energi getaran tunggal selalu disertai sejumlah energi putaran. Kimiawan organik berkepentingan pada pita getaran putaran yang terutama terletak pada daerah  $4000 - 666 \text{ cm}^{-1}$  (Silverstin, 1986).

Analisis kuantitatif infra merah dapat dianalogkan dengan analisis kuantitatif menggunakan spektrofotometer UV-Vis, yang juga menggunakan hukum Lambert Beer pada panjang gelombang tertentu untuk mengetahui kadar analit (Braun, 1987). Karena puncak infra merah lebih sempit dibanding puncak UV-Vis, maka analisis dengan infra merah akan lebih rumit. Suhu sampel harus dikontrol karena dapat mempengaruhi lebar, posisi dan intensitas puncak (Braun, 1987). Keuntungan menggunakan spektroskopi dalam analisis ini yaitu bahwa kemurnian sampel tidak perlu ditentukan secara terpisah karena pengukuran dilakukan terhadap puncak karakteristik dari zat yang dianalisis (Roberts, 1992). Ketepatan spektrofotometer infra merah meningkat sebanding dengan perlakuan yang tepat selama analisis. Braun (1987) menyebutkan bahwa puncak yang dipilih untuk analisis kuantitatif infra merah lebih disukai jika terpisah dan harus terjadi pada panjang gelombang di mana tidak ada komponen lain yang diserap pada

larutan. Jika terjadi demikian, sesuai hukum Lambert Beer maka absorbansinya akan bersifat aditif, sehingga konsentrasi yang terukur adalah campuran.

Menentukan kadar analit dilakukan dengan mengukur persen transmitans ( $\%T_p$ ) dari puncak dan garis dasar  $\%T_b$ , yaitu garis interpolasi yang terletak tepat pada pangkal puncak pada panjang gelombang yang sama, kemudian digunakan untuk menghitung absorbansi puncak (Braun, 1987). Kurva kalibrasi dapat dibuat dengan cara mengalurkan nilai  $\log (\%T_b/\%T_p)$  terhadap konsentrasi.



Gambar 2.5. Analisis kuantitatif dengan spektrofotometer FT-IR