

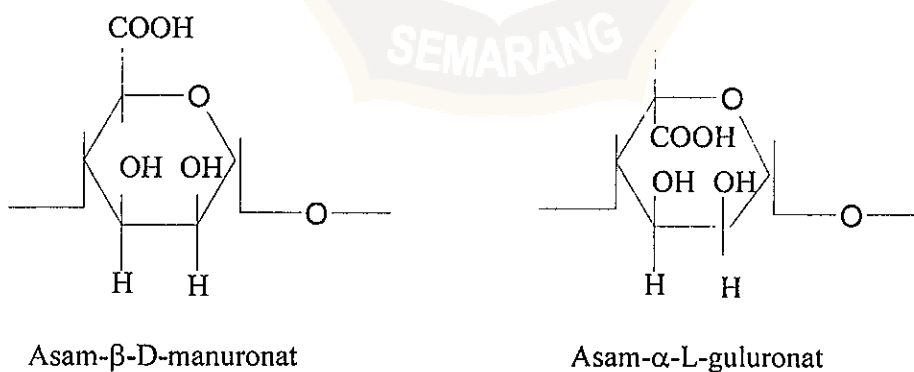
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Alginat

Alginat merupakan suatu zat yang terkandung dalam alga coklat (phaeophyceae) seperti *sargassum sp.* Senyawa ini terdapat dalam dinding intraseluler sel berupa getah membran (*membran mucilage*). Senyawa alginat merupakan polisakarida asam yang tersusun dari polimer gula sederhana yang memiliki berat molekul tinggi (Anggadireja, 1992). Alginat dalam alga coklat terdapat dalam bentuk garam dari sodium, potasium, kalsium dan magnesium (Lembi, 1988).

Secara kimia alginat merupakan polimer murni dari asam uronat yang tersusun dalam bentuk rantai linier yang panjang. Ada 2 jenis monomer penyusun alginat, yaitu asam β -D-manuronat dan asam α -L-guluronat. Istilah alginat sebenarnya adalah garam dari asam alginat. Garam alginat yang paling banyak dijumpai adalah garam dalam bentuk natrium alginat (Lembi, 1988 dan Chanda, 1962 dan Drummond, 1962 dan Percival, 1967).



Gambar 2.1 Struktur senyawa alginat

Asam alginat dengan rumus empiris: $(C_6H_8O_6)_n$ dan berat molekul (BM) asam alginat bervariasi, dipengaruhi oleh model preparasi dan jenis alga sebagai sumber alginat. BM sodium alginat adalah 35.000 sampai 1,5 juta. Berat teoritis asam alginat adalah 176 dan beberapa peneliti menyatakan bahwa BM asam alginat adalah 194. Perbedaan ini mungkin disebabkan adanya satu molekul air dari ikatan hidrasi dari setiap residu asam uronat (Chapman, 1980). Asam alginat di alam tidak terdapat dalam bentuk bebas, tetapi umumnya membentuk garam dengan unsur kimia lain. Alginat membentuk garam yang larut dalam air dengan kation monovalen seperti natrium alginat dan amin dengan berat molekul rendah. Garam alginat dari logam divalen seperti magnesium dan polivalen seperti kalsium alginat tidak larut dalam air maupun pelarut organik (Lembi, 1988 dan Chapman, 1980 dan Percival, 1967).

2.2 Manfaat Alginat

Alginat merupakan molekul linier dengan berat molekul tinggi, maka mudah sekali menyerap air. Karena alasan tersebut, maka alginat baik sekali fungsinya sebagai bahan pengental. Alginat dapat berfungsi sebagai senyawa peningkat daya suspensi larutan (stabilisator) dengan proses pengentalan larutan itu sendiri alginat mampu menjaga suspensi karena muatan negatif dari struktur alginat yang memungkinkan membentuk pembungkus bagi partikel yang tersuspensi. Peranan alginat khususnya natrium alginat sebagai emulsifier terutama terletak pada sifat daya pengentalnya meskipun peranannya sebagai penstabil (stabilisator) juga menonjol. Selain itu alginat juga sering digunakan

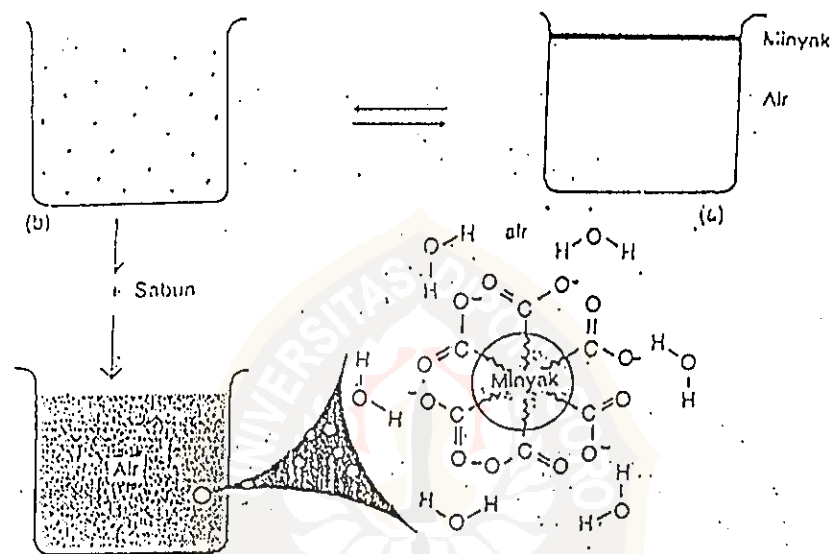
sebagai stabilisator emulsi, stabilisator es krim, atau juga sebagai stabilisator bagi produk susu. Alginat dapat dimanfaatkan dalam beberapa kondisi penting seperti dalam industri hasil susu, roti kue, serta jenis makanan lainnya. Selain untuk industri makanan alginat juga banyak dimanfaatkan dalam industri farmasi dan kosmetika. Konsentrasi alginat yang biasa digunakan sekitar 0,25-2,0 %. Alginat juga berperan penting dalam industri kertas dan tekstil, dimana dalam industri kertas alginat digunakan sebagai *surface sizing* (Chapman, 1980).

2.3 Zat Pengemulsi

Emulsi merupakan suatu campuran koloid hasil dispersi dua cairan yang tidak dapat bercampur. Emulsi yang stabil memerlukan zat ketiga sebagai penstabil, disebut dengan emulsifier atau agen pengemulsi (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 amfifilik (Rosen, 1976 dan Pelletier, 2001).

Daya kerja zat pengemulsi dapat digambarkan oleh bentuk molekulnya yang dapat terikat baik pada minyak maupun air. Bila zat pengemulsi tersebut lebih terikat baik pada air atau lebih larut dalam air maka dapat membantu terjadinya dispersi minyak dalam air sehingga terjadi emulsi o/w. Sebaliknya bila zat pengemulsi lebih larut dalam minyak terjadilah emulsi w/o.

Mekanisme kerja zat pengemulsi (Gambar 2.2) dapat digambarkan sebagai berikut: bila butir-butir lemak telah terpisah karena adanya energi mekanik (pengocokan), maka butir-butir lemak yang terdispersi tersebut segera terselubungi oleh selaput tipis zat pengemulsi. Bagian zat pengemulsi yang non polar larut dalam lapisan butir-butir lemak, sedangkan bagian polar menghadap ke pelarut (Winarno, 1997).



Gambar 2.2. Mekanisme terjadinya emulsi minyak dalam air

2.4 Alkohol

Alkohol berbobot molekul rendah dan sangat larut dalam air. Kelarutan dalam air ini disebabkan oleh ikatan hidrogen antara alkohol dan air. Karena alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen antara molekul-molekulnya, maka titik

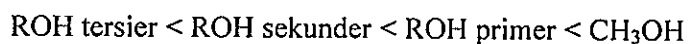
didih alkohol lebih tinggi daripada titik didih alkil halida atau eter, yang bobot molekulnya sebanding (Astle, 1976 dan Fessenden, 1992).

Rantai hidrokarbon dari alkohol bersifat hidrofobik yakni memiliki tarikan yang sangat kecil terhadap air. Semakin panjang rantai hidrokarbonnya maka kelarutan alkohol dalam air akan makin rendah, karena rantai hidrokarbon yang semakin panjang akan meningkatkan sifat hidrofobik dari alkohol sehingga mengalahkan sifat hidrofilik dari gugus hidroksil pada alkohol (Astle, 1976 dan Fessenden, 1992).

Percabangan meningkatkan kelarutan dalam air. Meskipun 1-butanol hanya sedikit larut, t-butil alkohol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ dapat campur dengan air. Hal ini disebabkan oleh lebih kompak dan kurang hidrofobnya gugus t-butil, dibandingkan dengan gugus n-butil. Bertambah banyaknya gugus OH juga menaikkan hidrofilisitas dan kelarutan (Astle, 1976 dan Fessenden, 1992).

Beberapa alkohol yang dipakai untuk reaksi esterifikasi diantaranya adalah isopropil alkohol, isobutil alkohol dan isoamil alkohol. Ketiga alkohol tersebut merupakan jenis alkohol rantai cabang yang paling sederhana. Isopropil alkohol merupakan alkohol sekunder sedangkan isobutil dan isoamil alkohol adalah alkohol primer. Alkohol primer lebih reaktif dibanding alkohol sekunder.

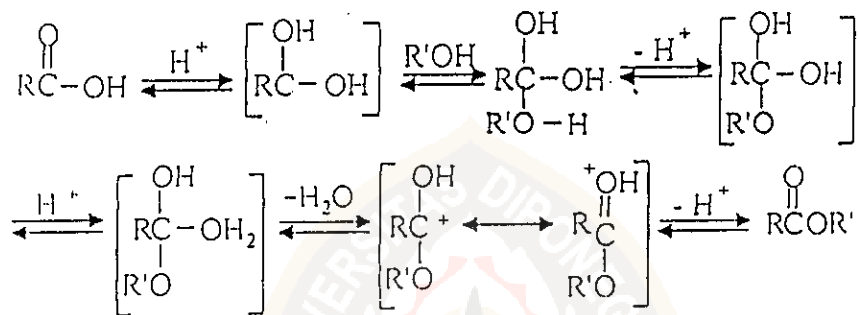
Urutan kereaktifan jenis alkohol terhadap esterifikasi sebagai berikut:



2.5 Reaksi Esterifikasi

Jika asam karboksilat, alkohol dan katalis asam (HCl atau H₂SO₄) dipanaskan, terdapat kesetimbangan dengan ester dan air, maka proses ini dinamakan esterifikasi Fischer (Hart, 1983). Suatu ester dapat dibentuk dengan reaksi langsung antara suatu asam karboksilat dan suatu alkohol yang disebut reaksi esterifikasi. Esterifikasi berkatalis asam dan merupakan reaksi reversibel (Astle, 1976).

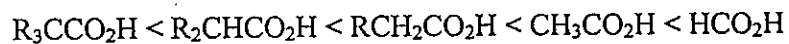
Mekanisme reaksi esterifikasi:



Gambar 2.3 Mekanisme reaksi esterifikasi

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 asam karboksilat terhadap esterifikasi:



Esterifikasi suatu asam karboksilat berlangsung melalui serangkaian tahap protonasi dan deprotonasi. Pada reaksi esterifikasi ikatan yang terputus adalah ikatan C-O dari asam karboksilat bukan ikatan O-H dari asam atau ikatan C-O

dari alkohol. Bukti untuk mekanisme ini ialah reaksi suatu alkohol bertanda seperti $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ dengan suatu asam karboksilat. Dalam kasus ini, ^{18}O itu tetap bersama gugus metil (Astle, 1976 dan Fessenden, 1992).

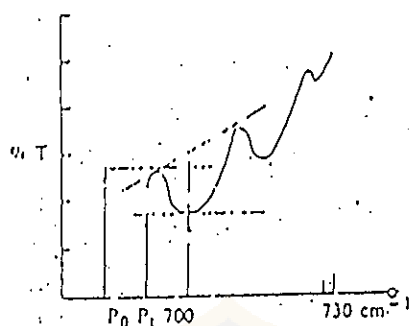
Dengan bertambahnya halangan sterik dalam zat antara, laju pembentukan ester akan menurun. Rendemen esternyapun berkurang. Alasannya ialah karena esterifikasi itu merupakan suatu reaksi yang bersifat reversible dan spesi yang kurang terintangi akan lebih disukai (Astle, 1976 dan Fessenden, 1992).

2.6 Spektrofotometer Infra Merah

Untuk menentukan gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa dapat dilakukan dengan suatu analisa menggunakan Infra Merah. Inti atom yang berikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi. Bila molekul menyerap radiasi IR, energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitudo getaran atom yang terikat, sehingga molekul akan berada dalam keadaan tereksitasi. Untuk panjang gelombang absorpsi suatu tipe ikatan bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu tipe ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi IR pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan (Fessenden, 1986).

Selain untuk menentukan adanya gugus fungsi dalam suatu senyawa, radiasi IR juga bisa dipakai untuk menentukan analisa kuantitatif menggunakan hukum Lambert Beer. Akan tetapi pada nilai absorpsi yang tinggi hukum Lambert Beer tidak dapat digunakan. Oleh karena itu digunakan metode empiris. Metode Baseline (Gambar 2.4) adalah untuk menyeleksi pita absorpsi yang dianalisis yang

tidak jatuh kembali pada pita komponen yang dianalisis. Jika P_0 menunjukkan intensitas sinar yang didapat dengan cara menarik garis lurus tangensial pada kurva spektrum absorpsi pada pita absorpsi yang dianalisis. Transmittan P_1 diukur dari titik absorpsi maksimum. Kurva kalibrasi didapat dengan cara mengalurkan nilai $\text{Log}(P_0/P_1)$ terhadap konsentrasi (Khopkar, 1990).



Gambar 2.4. Analisis kuantitatif

2.7 Daya Emulsi Alginat

Daya emulsi alginat dapat diketahui berdasarkan nilai konsentrasi miselisasi kritis (cmc). Nilai cmc adalah konsentrasi kritis dimana misel mulai terbentuk. Misel adalah kumpulan dari surfaktan. Terbentuknya misel pada titik cmc ini dapat diamati dari perubahan drastis sifat kimia dan fisiknya antara lain tekanan osmotiknya, kekeruhan, solubilisasi, resonansi magnetik, tekanan permukaan, konduktivitas dan difusinya.

Nilai cmc sangat berpengaruh pada kestabilan suatu emulsi. Jika nilai cmc rendah berarti kestabilan emulsi telah tercapai pada konsentrasi surfaktan kecil sehingga volume surfaktan yang diperlukan juga kecil, dan semakin rendah harga

cmc (dalam molaritas) maka suatu misel akan cepat terbentuk sehingga mempermudah pembentukan emulsi.

Faktor-faktor yang mempengaruhi pembentukan misel diantaranya adalah (Shaw, 1978):

1. Struktur surfaktan

Struktur surfaktan yaitu gugus hidrofilik dan gugus hidrofobik akan mempengaruhi pembentukan misel. Pada media air, semakin panjang rantai hidrokarbon akan semakin meningkatkan sifat hidrofobik surfaktan sehingga pembentukan misel akan makin mudah. Rantai hidrokarbon yang bercabang akan mengurangi kemampuannya sebagai gugus hidrofobik sehingga menurunkan pembentukan misel. Surfaktan yang mengandung lebih dari satu gugus hidrofilik atau sifat hidrofiliknya kuat akan menurunkan pembentukan misel.

2. Adanya zat elektrolit

Elektrolit pada larutan air akan mengurangi kontak gugus hidrofilik dengan air terutama jika surfaktan bersifat anion atau kation sehingga elektrolit menurunkan sifat hidrofilik surfaktan. Karena itu, adanya zat elektrolit akan menyebabkan pembentukan misel meningkat.

3. Penambahan senyawa organik

Adanya senyawa organik, misal alkohol, pada larutan air dapat meningkatkan pembentukan misel jika senyawa organik tersebut dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air sehingga dapat mengurangi interaksi air dengan gugus hidrofilik surfaktan. Senyawa organik juga dapat

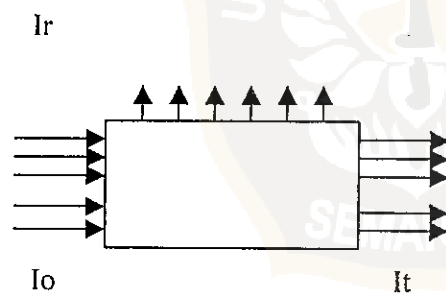
menurunkan pembentukan misel jika senyawa tersebut meningkatkan kelarutan surfaktan pada gugus hidrofobiknya.

4. Suhu

Pengaruh suhu sangat kompleks. Pembentukan misel mula-mula akan meningkat sebanding dengan meningkatnya suhu, tetapi pada suhu yang terus meningkat, pembentukan misel akan menurun.

Ada berbagai metode yang dapat dilakukan untuk menentukan nilai cmc. Metode yang banyak digunakan dalam penentuan cmc salah satunya adalah turbidimetri. Turbidimetri adalah analisa kimia berdasarkan pengukuran intensitas sinar yang melemah. Ketika seberkas sinar dilewatkan pada suatu larutan yang mengandung partikel tersuspensi berkurangnya intensitas sinar disebabkan oleh absorpsi dan hamburan sinar (Halim, 2001).

Peristiwa hamburan dan absorpsi sinar oleh larutan keruh dapat dilihat pada gambar di bawah ini:



Gambar 2. 5 Hamburan dan absorpsi sinar oleh larutan keruh

Dengan = I_0 = Intensitas sinar mula-mula
 I_t = Intensitas sinar yang diteruskan
 I_r = Intensitas sinar yang dihamburkan