

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Emulsi

Emulsi adalah dispersi suatu cairan dalam cairan yang lain, yang molekul-molekul kedua campuran tersebut tidak saling bercampur atau bercampur sebagian. Pada suatu emulsi terdapat tiga bagian utama, yaitu fasa terdispersi, terdiri dari butir-butir yang biasanya terdiri dari minyak, bagian kedua adalah zat pendispersi yang biasanya air dan bagian ketiga adalah emulsifier yang menjaga agar butir-butir minyak tetap terdispersi dalam air (Shaw, 1978).

Air dan minyak merupakan cairan yang tidak saling bercampur, karena keduanya mempunyai kepolaran yang berbeda. Bila minyak dan air dicampur akan terbentuk dua lapisan, tetapi apabila dalam campuran air dan minyak ditambahkan surfaktan maka dalam larutan tersebut akan terbentuk satu fasa. Jika fasa terdispersinya minyak maka sistem emulsinya disebut emulsi minyak dalam air (o/w) dan jika fasa terdispersinya air dalam minyak maka sistem emulsinya adalah emulsi air dalam minyak (w/o) (Rosen, 1978).

2.2 Surfaktan

Surfaktan adalah singkatan kata *surface active agent* yang artinya zat yang aktif pada permukaan, yaitu suatu tipe dari senyawa kimia yang dikenal sebagai senyawa amfifilik. Surfaktan mempunyai struktur yang khas, karena adanya gugus yang mempunyai tarikan yang sangat kecil terhadap air disebut gugus hidrofobik

bersama-sama dengan gugus yang mempunyai tarikan yang kuat terhadap air disebut hidrofilik (Hunter, 1993).

Surfaktan cenderung untuk berakumulasi pada antarmuka. Hal ini dapat menurunkan tegangan antarmuka antara dua fasa sehingga akan mengakibatkan perubahan pada energi sistem dan sistem akan lebih stabil dengan energi bebas yang lebih rendah.

Mekanisme kerja surfaktan sebagai emulsifier

Surfaktan sebagai emulsifier berfungsi untuk memudahkan pembentukan emulsi dengan mekanisme sebagai berikut :

1. Menurunkan tegangan antarmuka

Pengurangan tegangan antarmuka menurunkan energi bebas yang dihasilkan pada dispersi, karena sistem dengan energi bebas yang lebih rendah akan lebih stabil.

2. Pembentukan suatu lapisan antarmuka yang kaku yang berfungsi sebagai pembatas mekanik untuk penggabungan

Surfaktan yang merupakan molekul amfifilik mengatur dirinya pada antarmuka air–minyak dalam posisi yang paling disukai bagian hidrofobik dalam fasa minyak dan bagian hidrofilik dalam fasa air. Selain itu surfaktan cenderung berkumpul pada antarmuka sebagai lapisan-lapisan monomolekuler.

Jika konsentrasi emulsifier cukup tinggi, emulsifier membentuk suatu lapisan yang kaku antara fasa-fasa yang tidak bercampur tersebut, yang bertindak sebagai penghalang mekanik untuk bergabungnya partikel-partikel

terdispersi. Emulsi yang tidak stabil adalah emulsi yang molekul-molekul surfaktannya terkemas rapat (berdekatan) dan membentuk suatu lapisan antarmuka yang kuat.

3. Pembentukan lapisan rangkap listrik sebagai penghalang elektrik untuk mendekatnya partikel-partikel terdispersi

Potensial yang dihasilkan oleh lapisan rangkap tersebut menciptakan suatu pengaruh tolak-menolak antara tetesan-tetesan minyak sehingga mencegah penggabungan (Rosen, 1978)

2.3 Kestabilan Emulsi

Kestabilan kinetik suatu emulsi adalah keadaan dimana sifat-sifat fisika kimia suatu emulsi tidak berubah secara berarti selama suatu periode waktu yang cukup lama. Setelah emulsi terbentuk, berlangsung proses yang tergantung pada waktu dan temperatur dan proses ini dapat mempengaruhi pemisahan emulsi tersebut. Selama penyimpanan, ketidakstabilan emulsi dibuktikan oleh pembentukan krim, flokulasi dan koagulasi.

Di bawah pengaruh gravitasi, partikel-partikel atau tetesan-tetesan terdispersi cenderung naik atau mengendap, tergantung pada perbedaan berat jenis antara kedua fasa tersebut. Jika pembentukan krim berlangsung tanpa adanya agregasi apapun, emulsi dapat dibentuk kembali dengan pengocokan atau pengadukan.

Flokulasi adalah bergabungnya partikel-partikel tanpa merusak lapisan antarmukanya. Flokulasi dan tetesan emulsi dapat terjadi hanya bila pembatas listrik atau mekanik cukup untuk mencegah menggumpalnya tetesan.

Penggumpalan (koagulasi) adalah proses bergabungnya partikel-partikel terdispersi membentuk partikel yang lebih besar. Untuk mencegah penggumpalan, lapisan antarmukanya harus kuat.

Kestabilan suatu emulsi dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu:

1. Sifat fisik film (lapis tipis) antarmuka

Dua tetesan emulsi adalah bentuk konstan dan mempunyai frekuensi tumbukan di antara mereka. Jika terjadi tumbukan, maka film antara dua tetesan tersebut akan pecah dan tetesan tersebut bergabung membentuk tetesan yang lebih besar, karena berkurangnya energi bebas sistem dan bila hal ini berlanjut akan menyebabkan emulsi akan pecah.

Kekuatan mekanik film antarmuka merupakan faktor utama yang menentukan kestabilan emulsi. Kestabilan mekanik maksimum terjadi jika molekul-molekul surfaktan yang teradsorpsi terkondensasi oleh gaya antar molekul yang kuat dan menghasilkan film antarmuka dengan keelastisan yang tinggi.

2. Adanya halangan sterik dan elektrik pada tetesan.

Penghalang listrik dan sterik akan mencegah terjadinya penggabungan antara tetesan fasa terdispersi. Adanya muatan pada tetesan terdispersi merupakan halangan elektrik untuk penggabungan tetesan tersebut, hal ini terutama merupakan faktor yang berarti untuk emulsi o/w, sumber muatan pada tetesan terdispersi berasal dari lapisan surfaktan yang teradsorpsi dengan gugus hidrofiliknya terorientasi ke fasa air (Rosen, 1978).

Adanya molekul polimer dalam fasa ruah larutan atau pada antarmuka air dan minyak mempengaruhi energi interaksi antara sepasang tetesan emulsi. Stabilisasi oleh polimer teradsorpsi disebut stabilisasi sterik.

Kondisi-kondisi penting yang harus dipenuhi agar stabilisasi sterik efektif:

- a. Permukaan partikel harus tertutup rata oleh polimer. Jika tidak, dapat terjadi *polimer bridging* (jembatan polimer), yang dapat menaikkan tarikan antar partikel.
 - b. Polimer harus terikat kuat pada permukaan, tetapi sebagian segmennya harus menonjol keluar ke fasa kontinyunya sehingga dapat memberikan *steric barrier* pada ketebalan tertentu.
 - c. Segmen-segmen yang keluar dari permukaan harus berada pada solven yang baik, kalau tidak, dapat terjadi tarikan karena adanya energi bebas pencampuran yang negatif (Dickinson, 1992).
3. Viskositas (kekentalan) fasa kontinyu (fasa luar).

Kenaikan viskositas fasa kontinyu akan menurunkan koefisien difusi tetesan terdispersi. Dengan berkurangnya koefisien difusi, frekuensi tumbukan tetesan-tetesan dan kecepatan penggabungan juga berkurang. Viskositas fasa luar meningkat dengan bertambahnya suspensi partikel (tetesan yang terdispersi), hal ini merupakan alasan bahwa emulsi lebih stabil di dalam larutan kental dibandingkan larutan encer. Viskositas fasa luar (kontinyu) dalam emulsi seringkali membesar dengan penambahan bahan tertentu seperti zat pengental alam atau sintetik.

4. Distribusi ukuran tetesan.

Lebih sempit distribusi ukuran tetesan, emulsi lebih stabil, karena tetesan-tetesan besar mempunyai luas permukaan yang persatuan volume yang lebih kecil daripada tetesan dengan ukuran yang kecil maka di dalam sistem emulsi makro mereka lebih stabil.

5. Perbandingan volume fasa.

Volume fasa terdispersi di dalam makro emulsi meningkat, film antarmuka mengembang dan ketidakstabilan sistem meningkat, dengan bertambahnya volume fasa terdispersi suatu jenis emulsi (o/w atau w/o) menjadi relatif tidak stabil terhadap jenis emulsi lain karena daerah luas antarmuka menjadi lebih tertutup oleh fasa terdispersi daripada oleh fasa kontinyu, maka akan terjadi inversi jenis emulsi jika emulsi tidak mampu untuk hanya membentuk satu jenis emulsi.

6. Temperatur.

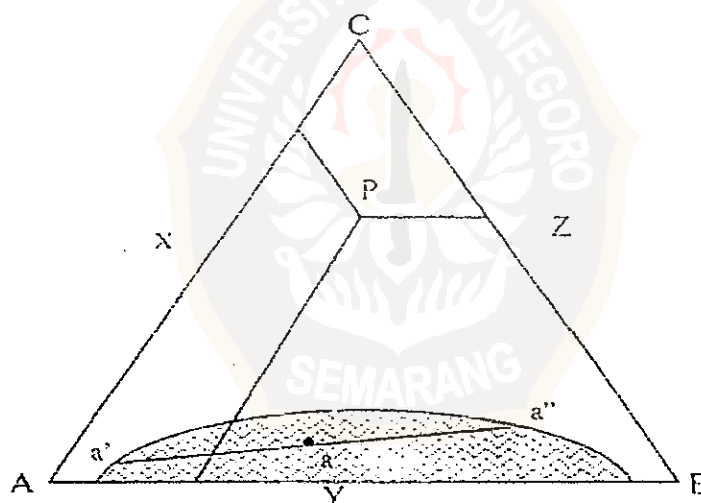
Perubahan temperatur menyebabkan perubahan-perubahan tegangan antarmuka kedua fasa, keadaan fisik dan viskositas film antarmuka, kelarutan relatif emulsifier dalam kedua fasa, tekanan uap dan viskositas fasa pendispersi. Maka, perubahan temperatur biasanya menyebabkan perubahan yang berarti terhadap kestabilan emulsi, akan terjadi inversi jenis emulsi atau emulsi pecah (Rosen, 1978).

2.4 Diagram Terner

Jumlah fasa dalam sistem campuran tiga komponen bergantung pada daya saling larut antarkomponen tersebut dan temperatur. Emulsi termasuk ke dalam sistem campuran tiga komponen yang berfasa satu.

Air dan minyak merupakan dua cairan yang tidak saling campur, dengan adanya emulsifier maka molekul minyak dapat terdispersi dalam air sehingga akan terbentuk suatu emulsi. Kelarutan minyak dalam air dengan bantuan fosfolipid dapat dilihat dari kurvanya.

Karena sistemnya adalah tiga komponen, diagram yang digunakan adalah diagram terner.



Gambar 2.1 Diagram Terner

Keterangan:

 Daerah 2 fasa

 Daerah 1 fasa

A: Zat A

X: Skala untuk fraksi zat A dimulai dari C ke A

B: Zat B

Y: Skala untuk fraksi zat B dimulai dari A ke B

C: Zat C

Z: Skala untuk fraksi zat A

P: Contoh untuk campuran tiga zat dengan perbandingan fraksi berat sesuai untuk titik P

Fraksi mol tiga komponen dari sistem tiga fasa sesuai dengan

$$X + Y + Z = 1$$

Garis aa' disebut garis hubung yang mewujudkan komposisi fasa-fasa pada perpotongannya dengan batas-batas antara daerah dua fasa. Untuk titik a, maka komposisinya adalah a' dan a'' yang berada dalam kesetimbangan. Komposisi kedua fasa yang setimbang harus ditentukan secara eksperimen.

Untuk menentukan kurva binodal yaitu dengan cara menambahkan zat B ke dalam berbagai komposisi campuran A dan C. Titik pada lengkungan sistem pada saat terjadi perubahan dari satu fasa ke dua fasa.

Adanya suatu zat terlarut akan mempengaruhi kelarutan zat lainnya. Jika suatu garam ditambahkan ke dalam air, maka kelarutan zat lain akan berkurang (salting out) atau bertambah (salting in) (Atkins, 1994).

2.5 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 (Johannes, 1973). Turbiditas (τ) didefinisikan sebagai logaritma dalam fraksi intensitas sinar menerus yang susut oleh lapisan larutan koloid setebal satu satuan (Thomas, 1942).

Dalam persamaannya sebagai berikut:

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

dengan: τ = turbiditas (NTU)

l = tebal cuvet

c = konsentrasi (g/L) I_0 = Intensitas mula-mula

I_t = Intensitas sinar yang diteruskan

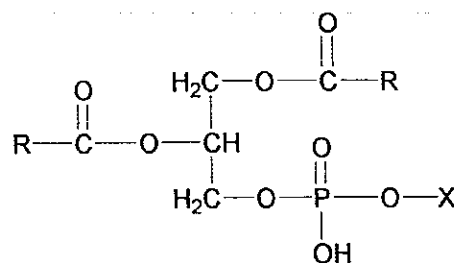
k = koefisien kekeruhan molar larutan

Kekeruhan dalam air disebabkan oleh adanya zat tersuspensi, seperti: lempung, lumpur, zat organik, plankton, zat-zat halus lainnya. Kekeruhan merupakan sifat optis dari suatu larutan, yaitu hamburan dan absorpsi cahaya yang lainnya (Alaerts dan Santica, 1984).

2.6 Fosfolipid

Fosfolipid adalah ester dari gliserol yang salah satu dari gugus hidroksilnya adalah ester dari fosfor. Oleh karena itu, fosfolipid disebut juga fosfogliserida. Senyawa-senyawa dalam golongan fosfogliserida dipandang sebagai derivat asam fosfatidat (Girindra, 1990).

Gugus yang diikat oleh asam fosfatidat ini antara lain kolin, etanolamin, serin dan inositol. Dengan demikian senyawa termasuk fosfolipid ini adalah fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin, foafatidilserin dan fosfatidilinositol. Struktur umum dari asam fosfatidat dapat dilihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.2 Struktur umum asam fosfatidat

Fosfolipid termasuk lipid polar. Semua senyawa fosfolipid mempunyai muatan negatif di gugus fosfat pada pH 7,0. Gugus X (gugus inositol) pada fosfatidilinositol tidak mengandung muatan listrik tetapi sangat polar, sedangkan gugus X pada fosfatidiletanolamin dan fosfatidilkolin mempunyai muatan positif pada pH 7,0. karena itu kedua fosfolipid ini merupakan *zwitter ion*. Fosfatidilserin pada pH 7,0 mempunyai muatan negatif (Girindra, 1990).

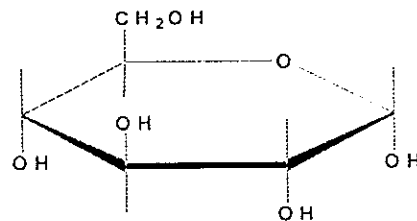
Asam lemak yang terdapat dalam fosfolipid antara lain adalah asam palmitat, stearat, oleat, linoleat, dan linolenat. Fosfolipid berupa zat lunak seperti lilin, berwarna putih dan mudah dicampurkan dalam air membentuk koloid. Disamping itu lesitin larut dalam semua pelarut lemak kecuali aseton. Penambahan aseton akan mengendapkan lesitin. Apabila lesitin dikocok dengan asam sulfat akan terjadi asam fosfatidat dan kolin. Selain itu apabila dipanaskan dengan basa atau asam akan menghasilkan asam lemak, kolin gliserol, dan asam fosfat (Lacham dkk, 1994).

Sefalin adalah fosfogliserida yang tidak larut dalam aseton dan alkohol. Yang termasuk sefalin adalah fosfatidietanolamin dan fosfatidilserin. Kedua jenis senyawa ini terdapat dalam berbagai jaringan dan sel, terutama banyak terdapat dalam sel otak dan sel saraf lainnya bersama-sama dengan lesitin.

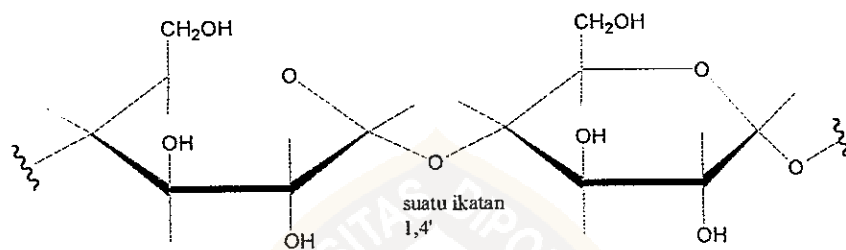
2.7 Amilum

Amilum terdiri atas dua macam polisakarida yang kedua-duanya adalah polimer dari glukosa, yaitu amilosa (kira-kira 20-28%) dan sisanya amilopektin. Amilosa terdiri atas 250-300 unit D-glukosa yang terikat dengan ikatan α -1,4-glikosidik, jadi molekulnya merupakan rantai terbuka. Amilopektin juga terdiri atas

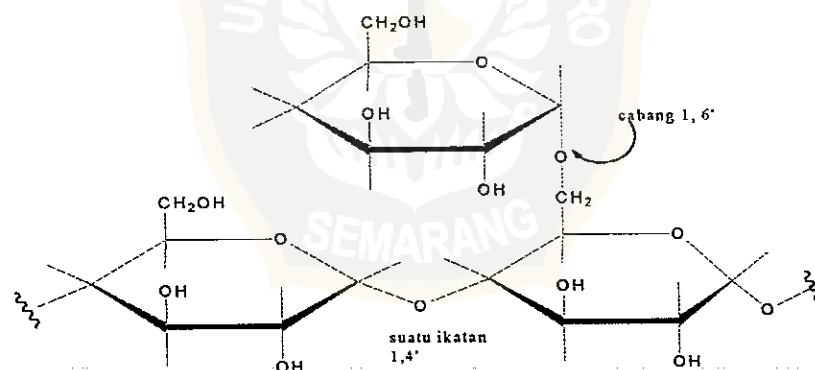
D-glukosa yang sebagian besar mempunyai ikatan 1,4 glikosidik dan sebagian lagi 1,6 glikosidik (Fessenden, 1992).



Gambar 2.3 Struktur α -D Glukosa



Gambar 2.4 Struktur Amilosa



Gambar 2.5 Struktur Amilopektin

Amilosa bersifat sangat hidrofilik karena banyak mengandung gugus hidroksil, sehingga cenderung membentuk susunan paralel melalui ikatan hidrogen. Kumpulan amilosa di dalam air sulit membentuk gel meski konsentrasinya sangat tinggi. Oleh karena itu, molekul amilum tidak mudah larut dalam air. Berbeda

dengan amilopektin yang strukturnya bercabang, maka akan mudah mengembang dan membentuk koloid dalam air.

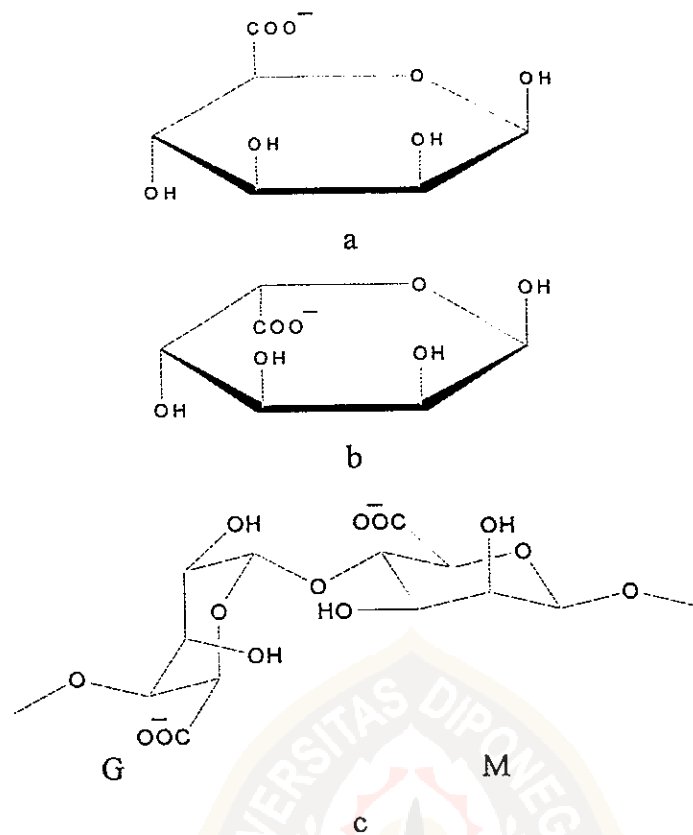
Amilum merupakan komponen terbesar yang terdapat pada singkong, beras, sagu, jagung, kentang, talas dan ubi jalar. Pemanfaatan amilum sebagai bahan baku di kalangan industri berupa produk makanan dan obat-obatan. Khusus untuk industri makanan, amilum sangat penting untuk pembuatan makanan bayi, kue, *pudding*, bahan pengental susu, permen *jelly*, dan pembentukan *dekstrin*. Salah satu sifat amilum adalah tidak larut dalam air dingin. Karena molekulnya berantai lurus atau bercabang tidak berpasangan, sehingga membentuk jaringan yang mempersatukan granula amilum.

2.8 Alginat

Alginat adalah suatu polikonida yang ditemukan dalam alga coklat (*phaeophyceae*). Pertama kali ditemukan oleh E.C.C Stanford, seorang ahli kimia dan farmasi, pada tahun 1880 (Chapman, V.J and Chapman, D.J, 1980).

2.8.1 Struktur Alginat

Asam alginat merupakan suatu senyawa organik kompleks dengan berat molekul besar. Secara kimia, asam alginat merupakan polimer asam berkarbon 5. Polimer ini terdiri dari asam β -D- mannuronat dan asam α -L-guluronat yang dihubungkan dengan ikatan (1 \longrightarrow 4) kedua monomer tersebut sebagai epimer C-5. Asam alginat mempunyai rumus empiris ($C_6 H_8 O_6$) (Siemens, 2000).



Gambar 2.6 Konformasi rantai dari alginat: a. β -D-mannuronat (M), b. α -L-guluronat (G), c. Rantai G-M dari alginat.

2.8.2 Aplikasi alginat di bidang makanan

Sifat mengentalkan dari alginat berguna dalam saus, sirup dan lapisan atas dari es krim. Dengan pengentalan isian pie oleh alginat, pelembekan *pastry* oleh cairan isiannya akan berkurang. Penambahan alginat pada es dapat membuat es tidak mengkristal dan memungkinkan roti tetap bagus saat dikemas dengan plastik kedap udara. Emulsi air dalam minyak, seperti *mayonnaise* dan *salad dressing* sukar terpecah menjadi komponen aslinya yaitu, minyak dan air jika dikentalkan dengan alginat. Sodium alginat tidak dapat digunakan jika emulsi bersifat asam, karena terbentuknya asam alginat yang tidak larut (Leigh, 1979).