

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pengharum Ruangan

Pengharum adalah campuran dari zat pewangi yang dilarutkan dalam pelarut yang sesuai. Zat pewangi tersebut dapat berasal dari minyak atsiri atau dibuat secara sintetis. Pengharum memegang peranan penting dalam kehidupan manusia, karena dapat memberikan kesenangan hidup, mempengaruhi kejiwaan dan syaraf serta mewangikan bahan yang tidak berbau wangi. Disamping itu pengharum berfungsi sebagai obat-obatan, misalnya sebagai obat penenang, demam dan sebagai bahan penolong dalam industri (Ketaren, 1985).

2.1.1 Jenis-jenis pengharum ruangan dan zat yang dikandung

Di pasaran ada berbagai jenis pengharum. Ada yang padat (biasanya pewangi yang diperuntukkan untuk toilet dan lemari), ada yang cair, gel, dan ada juga yang semprot. Sementara penggunaannya ada yang diletakkan begitu saja, ditempatkan dibibir AC dan kipas angin. Zat pewangi yang beredar di pasaran, yakni yang berbahan dasar air dan berbahan dasar minyak. Pewangi berbahan dasar air umumnya memiliki kestabilan aroma (wangi) relatif singkat (sekitar 3-5 jam). Itulah mengapa pewangi berbahan dasar air relatif lebih aman bagi kesehatan dibandingkan pewangi berbahan dasar minyak. Memang, pewangi berbahan dasar minyak lebih tahan lama sehingga harga jualnya bisa lebih mahal. Pewangi jenis ini biasanya menggunakan beberapa bahan pelarut/cairan pembawa, diantaranya *isoparafin*, *diethyl phthalate* atau campurannya. Sementara jenis pewangi yang disemprotkan umumnya mengandung *isobutene*, *n-butane*, *propane* dan campurannya. Untuk bentuk gel disertai kandungan bahan gum. Adapun zat aktif aroma bentuk ini umumnya berupa campuran zat pewangi, seperti *limonene*, *benzyl asetat*, *linalool*, *sitronellol*, *ocimene*, dan sebagainya (Viktor, 2008).

2.1.2 Gel Pengharum Ruangan

Gel pengharum ruangan adalah pengharum ruangan yang berbentuk gel yang mengandung bahan pewangi. Saat ini, produk pengharum ruangan berbentuk gel sangat bervariasi perihal aroma, bahan aktif maupun kemasannya.

Dengan kemasan yang kecil dan penyimpanan yang mudah menjadikan pengharum berbentuk gel ini lebih praktis dibandingkan dengan pengharum ruangan berbentuk cair yang penggunaannya harus dengan penyemprotan (Poerwadi dkk., 2013). Pengharum berbentuk gel biasanya diletakkan dengan cara digantung atau diletakkan di suatu tempat. Pengharum ruangan terdiri dari dua bahan dasar yaitu, pewangi dan pelarut. Pelarut ada dua jenis yaitu air dan minyak. Biasanya pengharum yang menggunakan bahan dasar minyak dibuat dalam bentuk padat dan cair, sedangkan pengharum berbahan dasar air dibuat dalam bentuk gel. Pengharum ruangan berbentuk gel memiliki kestabilan aroma yang relatif singkat, namun mudah terurai sehingga aman terhadap lingkungan, sedangkan bentuk semprot biasanya menggunakan bahan kimia seperti isobutene, n-butane, propane atau campurannya (Sinurat, 2009).

Pengharum dideskripsikan dengan perumpamaan musik yang memiliki tiga “*not/notes*” yang membentuk harmoni wangian. Masing-masing *note* tercium seiring waktu dengan dimulai dari impresi pertama dari *top note* diikuti oleh *middle note* yang telah mendalam dan *base note* yang sedikit demi sedikit muncul di akhir. *Note-note* ini dibuat dengan seteliti mungkin berdasarkan pengetahuan proses evaporasi dari wangian. Di bawah ini adalah penjelasan dari masing - masing notes.

1. *Top notes*, Wangi yang langsung tercium ketika parfum disemprotkan. *Top notes* mengandung molekul yang ringan dan kecil yang dapat berevaporasi cepat. *Top note* membentuk impresi pertama dari parfum. Minyak lemon adalah salah satu minyak atsiri yang termasuk *top notes*.

2. *Middle notes*, Wangi yang muncul setelah *top notes* mulai memudar. *Middle note* mengandung “inti” dari parfum dan juga bertindak sebagai topeng bagi *base note* yang sering kali tidak tercium enak pada pertama kalinya, namun menjadi enak seiring waktu. *Notes* ini juga sering disebut *heart note*. Minyak atsiri yang termasuk dalam kategori *middle notes* adalah minyak lavender, minyak sereh wangi, dan minyak kenanga.

3. *Base notes*, Wangi dari sebuah parfum yang muncul seiring memudarnya *middle notes*. *Base* dan *middle notes* adalah tema wangian utama dari sebuah parfum. *Base notes* memberikan kedalaman yang solid dari parfum.

Kandungan dari *notes* ini biasanya kaya dan dalam, dan tidak tercium setidaknya sampai 30 menit pemakaian. Wangi *top* dan *middle notes* terpengaruhi oleh wangi dari *base notes*. Minyak nilam termasuk dalam kategori *base note* (Sabini, 2006).

Pemakaian parfum yang mengandung senyawa organik/volatile organic compounds (VOCs) yang berlebihan dalam gel pengharum ruangan tidak diperbolehkan karena membahayakan kesehatan. Hal tersebut sesuai dengan peraturan EPA (Environmental Protection Agency), bahwa pemakaian maksimal VOCs dalam pengharum ruangan adalah 3% sedangkan kenyataannya penggunaan senyawa tersebut selalu melebihi 3% sehingga para ahli parfum dan ahli kimia berusaha membuat formulasi gel dari pelarut air (Anggarwal dkk., 1998).

2.1.3 Zat kimia yang tidak boleh ada dalam pengharum ruangan

Pada prinsipnya semua zat pewangi beresiko terhadap kesehatan, terutama pada mereka yang berada pada kondisi rentan, seperti ibu hamil, bayi, dan anak - anak, ataupun orang yang sangat sensitif terhadap zat-zat pewangi. Sekitar 80 % zat pewangi belum teruji keamanannya terhadap manusia. Adapun pewangi yang sudah dilarang *The International Fragrance Association* (IFRA) diantaranya pewangi yang mengandung *musk ambrette*, *geranyl nitrile*, dan *7 methyl coumarin*. Sedangkan yang berbentuk gel dilarang bila mengandung zat-zat pengawet yang berbahaya bagi kesehatan, seperti *formaldehid* dan *methyl-chloroisothiozilinone* (Viktor, 2016).

Gel pengharum ruangan disusun oleh beberapa macam bahan di antaranya adalah bahan dasar pembentuk gel, bahan tambahan, bahan pewangi, dan bahan penahan wangi. Bahan dasar pembentuk gel yang digunakan dalam penelitian ini adalah Kappa carrageenan dan gum arab, kemudian bahan tambahan yang digunakan adalah propilen glikol dan sodium benzoat. Sedangkan bahan pewangi yang digunakan adalah minyak aroma kopi dan bahan penahan wangi minyak nilam.

2.2 Kopi

Kopi merupakan salah satu minuman yang berasal dari proses pengolahan dan ekstraksi biji tanaman kopi. Kopi dapat digolongkan sebagai minuman *psikostimulant* yang akan menyebabkan orang tetap terjaga, sehingga kopi menjadi minuman favorit terutama bagi kaum pria (Saputra E, 2018).

2.2.1 Sistematika Tanaman



Gambar 2.1 Tanaman Kopi (Coffee Land Indonesia, 2019)

Menurut Ria dan Djumidi (2000) sistematika tanaman kopi adalah sebagai berikut :

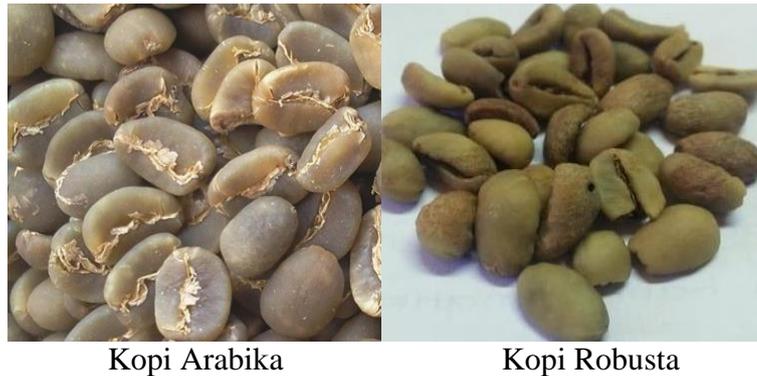
Kingdom	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Sub Divisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledonae
Ordo	: Rubiales
Famili	: Rubiaceae
Genus	: Coffea
Spesies	: <i>Coffea arabica</i> <i>Coffea robusta</i>

Tanaman kopi terdiri atas akar, batang, daun, bunga, buah dan biji yang tumbuh tegak, bercabang dan bila dibiarkan dapat tumbuh mencapai tinggi 12 m serta memiliki daun berbentuk bulat telur dengan ujung yang agak meruncing. Buah kopi berbentuk bulat seperti kelereng dengan diameter sekitar 1 cm yang merupakan bagian utama dari pohon ini, karena bagian inilah yang dimanfaatkan sebagai bahan minuman. Saat masih muda, kulit kopi berwarna hijau kemudian menjadi kuning dan setelah masak berwarna merah. Biji kopi merupakan bagian dalam dari buah kopi yang berwarna coklat kehijauan. Lapisan

luar biji kopi berupa kuliati ari yang sangat tipis dan bagian dalam berupa endospermae yang membentuk belahan tepat dibagian tengah buah, sehingga buah tampak terbelah sama besar (Rahmat, 2014).

2.2.2 Jenis Kopi

Ada beberapa jenis kopi yang telah dibudidayakan yaitu kopi arabika dan robusta.



Gambar 2.2 Kopi Arabika dan kopi Robusta (Merina, 2020)

1. Kopi Arabika

Kopi ini ditanam pada dataran tinggi sekitar 1350-1850 m dari permukaan laut, sedangkan di Indonesia kopi ini dapat tumbuh pada ketinggian 1000 – 1750 m dari permukaan laut (Najiyati dan Danarti, 1997). Kopi pada umumnya memiliki dua keping biji. Biji kopi arabika berbentuk agak memanjang, bidang cembungunya tidak terlalu tinggi, celah tengah dibagian datar tidak lurus memanjang kebawah tetapi berlekuk. Untuk biji yang sudah dikeringkan, celah tengah terlihat putih (Pangabeian, 2012). Perbedaan kopi arabika dan kopi robusta:

- a. Arabika memiliki kadar kafein 2x lebih rendah daripada Robusta.
- b. Kadar gula pada kopi Arabika 2x lebih tinggi dibandingkan kopi Robusta
- c. Arabika juga memiliki acidity lebih tinggi dibandingkan Robusta
- d. Kopi Arabika harganya lebih mahal dibandingkan kopi Robusta, dikarenakan lebih sulit merawat tanaman kopi ini hingga waktu panen
- e. Biji kopi Arabika bentuknya oval dan ukurannya sedikit lebih besar dibandingkan biji kopi Robusta (Anshori, 2015)

2 Kopi Robusta

Produksi kopi Robusta menyumbang sekitar 30% dari total produksi kopi di dunia, dimana Vietnam adalah negara pengekspor terbesarnya. Dari statistik, tahun 2017 dan 2018, produksi kopi Robusta di seluruh dunia mencapai sekitar 64.89 juta (standar 60kg). Tanaman kopi Robusta jauh lebih mudah untuk ditanam dan dirawat, bahkan dapat memberikan hasil panen yang lebih banyak dibandingkan Arabika. Rahasia ketahanan tanaman kopi Robusta juga terletak pada kandungan kafein dan asam klorogeniknya yang tinggi, yang berfungsi sebagai pestisida alami untuk melindungi diri dari serangan hama dan penyakit. Hal ini juga menjadi alasan utama mengapa dari sisi harga, Robusta jauh lebih murah dibandingkan Arabika. Robusta tidak repot dan mudah sekali ditanam dibandingkan Arabika (Laban, 2012)

Kopi ini dapat tumbuh pada ketinggian 1.700 m dari permukaan laut dan dapat juga tumbuh di ketinggian yang lebih rendah dibandingkan dengan lokasi perkebunan arabika. Jenis kopi ini berasal dari Afrika (Aak, 1980). Kopi robusta juga disebut kopi *Canephora*. Kopi robusta memiliki biji yang agak bulat, lengkungan biji lebih tebal dibandingkan kopi arabika dan garis tengah dari atas kebawah hampir rata (Pangabea, 2012).

2.2.3 Minyak Kopi

Minyak kopi (coffee bean oil) merupakan suatu senyawa yang sebagian besar mengandung triasilgliserol dengan sejumlah konstituen senyawa aromatik. Biji Kopi mengandung 10-15% minyak kopi dimana minyak ini dihasilkan dari biji kopi yang telah disangrai (Antono, 2017).

Sifat kimia minyak kopi menyerupai sifat kimia minyak kacang tanah. Adapun sifat fisik dan kimia minyak kopi adalah sebagai berikut :

- Berbau harum dan menyengat seperti bau kopi
- Berwarna coklat kehitaman (berasal dari kopi yang telah disangrai)
- Tidak larut dalam air
- Mempunyai titik didih 220-290°C
- Mempunyai berat jenis (densitas) 0,94 – 0,98 gr/ml
- Mempunyai angka penyabunan berkisar antara 188 – 195 mg NaOH/gr minyak (Antono, 2017)

Adapun kandungan senyawa dan asam lemak total pada minyak kopi :

Tabel 2.1 Senyawa yang Terkandung dalam Minyak Kopi, Identifikasi oleh Kromatografi Gas (Tamzil Aziz, 2009)

Senyawa
Caffeine
Diphenylsulfone
hexadecanoic acid (Palmitic acid)
cis-9, cis-12-octadecadienoic acid (Linoleic acid)
octadecanoic acid (Stearic acid)
2-vinyl-2,3-dihydrobenzofuran
2,3-dimethylbenzofuran
3-buten-2-one, 4-phenyl
2-phenyl-3-(4-methoxyphenyl)indene
2-[1-(2,4-dimethoxyphenyl)vinyl]phenol
12-methoxy-3-methylcholanthrene

Tabel 2.2 Asam Lemak Total pada Minyak Kopi, Identifikasi oleh Kromatografi Gas (Tamzil Aziz, 2009)

No	Senyawa	Asam Lemak	Berat Molekul
1.	hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitat	256,42
2.	cis-9, cis-12-octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleat	208,44
3.	cis-10-octadecadecenoic acid, methyl ester	Oleat	282,45
4.	octadecanoic acid, methyl ester	11`	284,47
5.	eicosanoic acid, methyl ester	Arachidic	321,52

Adapun fungsi atau kegunaan utama minyak kopi ialah sebagai sumber aroma kopi terutama pada kopi instant dengan cara fogging (penyemprotan).

Adapun kegunaan minyak kopi ialah sebagai berikut :

1. pemberi aroma khas pada kopi
2. bahan untuk pembuatan produk olahan kopi lainnya, seperti permen kopi
3. bahan kosmetik, contoh : lulur (Lamona, 2018)

Senyawa-senyawa kimia pada biji kopi dapat dibedakan atas senyawa volatil dan non volatil.

- a. Senyawa volatil adalah senyawa yang mudah menguap, terutama jika terjadi kenaikan suhu. Senyawa volatil yang berpengaruh terhadap aroma kopi antara lain golongan aldehid, keton dan alkohol.
- b. Senyawa non volatil yang berpengaruh terhadap mutu kopi antara lain kafein, asam klorogenat dan senyawa-senyawa nutrisi (Aziz, 2017)

Kafein yang merupakan unsur terpenting pada kopi berfungsi sebagai perangsang, sedangkan kafeol merupakan faktor yang menentukan flavor. Kafein merupakan suatu alkaloid dari metal xantin yaitu 1,3,7 trimetil xantin. Kafein murni berupa kristal berwarna putih atau berbentuk seperti benang sutra yang panjang dan kusut. Kafein akan mencair pada suhu $235-237,5^{\circ}\text{C}$ dan akan menyublim pada suhu 176°C di ruang terbuka (Kirk dan Otmer, 1949). Senyawa nutrisi pada biji kopi terdiri dari karbohidrat, protein, lemak, dan mineral. Sukrosa yang termasuk golongan karbohidrat merupakan senyawa disakarida yang terkandung dalam biji kopi, kadarnya bisa mencapai 75% pada biji kopi kering (Rahmawati, 2017).

Pada penelitian ini, digunakan kopi jenis robusta, yang mempunyai komposisi kimia sebagai berikut : kaffein, trigonelin, protein, asam amino, sukrosa, polisakarida, asam aliphatic, asam quinat, asam khlorogenat, lemak, mineral, dan air (Tamzil Aziz, 2009)

2.3 Bahan Dasar Untuk Pembentuk Gel

2.3.1 Karagenan



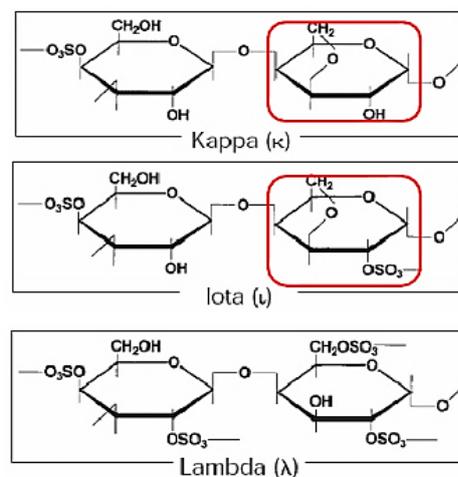
Gambar 2.3 Tepung Karagenan (Elisabeth, p. 2020)

Karagenan merupakan getah rumput laut yang diperoleh dari hasil ekstraksi rumput laut merah dengan menggunakan air panas (*hot water*) atau larutan alkali pada suhu tinggi (Glicksman 1983).

Karagenan adalah polisakarida linier yang tersusun atas unit-unit galaktosa dan 3,6-anhidrogalaktosa dengan ikatan glikosidik $\alpha(1,3)$ dan $\beta(1,4)$ secara bergantian. Karagenan dijual dalam bentuk bubuk, warnanya bervariasi dari putih sampai kecoklatan bergantung dari bahan mentah dan proses yang digunakan.

Karagenan merupakan galaktan sulfat yang diekstrak khusus dari jenis rumput laut merah, seperti *Eucheuma* dan *Gigartina* (Bixler dan Jhondro, 2006) dan biasanya diklasifikasikan ke dalam tiga kelompok utama, yaitu kappa carrageenan, iota carrageenan, dan lambda carrageenan, dengan struktur kimia yang berbeda mengakibatkan gel yang dihasilkan juga khas dalam larutan garam KCl (Imeson, 2000). Karagenan memiliki kemampuan untuk membentuk gel secara thermo reversible sehingga banyak dimanfaatkan sebagai pembentuk gel, pengental, dan bahan penstabil di berbagai industri seperti pangan, farmasi, kosmetik, percetakan, dan tekstil (Campo dkk., 2009).

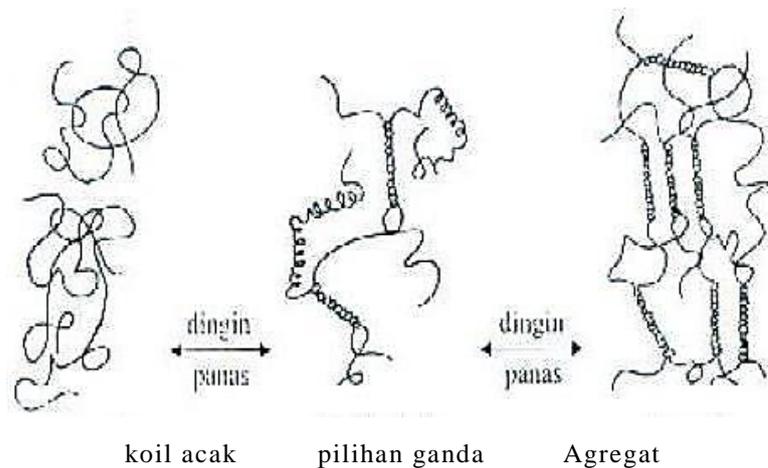
Selanjutnya dikemukakan oleh Campo dkk (2009), karagenan dikelompokkan berdasarkan strukturnya menjadi enam jenis yaitu kappa, iota, lambda, mu, nu, dan theta, keenam karagenan tersebut mempunyai sifat kimia dan fisik yang berbeda tergantung jumlah dan letak gugus sulfatnya yang bervariasi. Karagenan dapat dibedakan menjadi tiga jenis, yaitu Struktur karagenan jenis kappa, iota, dan lambda (Angka dan Suhartono 2000) disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.4. Struktur kimia kappa, iota, dan lambda karagenan (Bubnis 2000)

Gugus molekul yang diberi lingkaran merah merupakan gugus 3,6-anhidrogalaktosa, sedangkan gugus molekul yang tidak diberi lingkaran merah adalah gugus galaktosa.

Karagenan mempunyai sifat unik yang tidak dapat digantikan dengan jenis gum lainnya. Kegunaan karagenan dinilai dari dua kunci utama, yakni kemampuannya untuk membentuk gel yang kuat dengan garam tertentu atau jenis gum lain dan kemampuannya untuk berinteraksi dengan protein tertentu. Pembentukan gel adalah suatu fenomena penggabungan atau pengikatan silang rantai-rantai polimer sehingga terbentuk suatu jala tiga dimensi bersambung. Selanjutnya jala tersebut menangkap atau mengimobilisasikan air di dalamnya dan membentuk struktur yang kuat dan kaku. Sifat pembentukan gel ini beragam dari suatu jenis hidrokolloid ke jenis lainnya tergantung pada jenisnya. Gel mempunyai sifat seperti padatan, khususnya sifat elastis dan kekakuan (Fardiaz 1989).



Gambar 2.5. Mekanisme pembentukan gel karagenan (Glicksman 1983)

Proses pembentukan gel diawali dengan perubahan polimer karagenan menjadi bentuk gulungan acak (*random coil*). Perubahan ini disebabkan proses pemanasan dengan suhu yang lebih tinggi dari suhu pembentukan gel karagenan. Ketika suhu diturunkan, polimer karagenan akan membentuk struktur *double helix* (pilinan ganda) dan menghasilkan titik-titik pertemuan (*junction points*) dari rantai polimer (Glicksman 1979). Jika diteruskan, ada kemungkinan proses pembentukan agregat terus terjadi dan gel akan mendorong air yang tidak terikat di dalam gel. Proses keluarnya air tersebut dinamakan sineresis (Fardiaz 1989).

Proses pembentukan gel karagenan terjadi ketika larutan panas karagenan dibiarkan menjadi dingin. Gel yang dihasilkan bersifat *thermoreversible* yaitu gel akan mencair jika dipanaskan dan akan membentuk gel kembali bila didinginkan (Glicksman 1983).

Jumlah karagenan yang digunakan berkisar 0,01-0,05 % pada industri farmasi, karagenan digunakan sebagai bahan pengental (suspensi), emulsi, dan penstabil pada proses pembuatan pasta gigi, obat-obatan, minyak mineral, dan lain-lain. Selain itu, karagenan juga digunakan dalam industri tekstil, cat, dan keramik. Industri pasta gigi merupakan industri terbesar di Indonesia yang menggunakan karagenan, hal ini dikarenakan kemampuan karagenan sebagai pengental dalam pasta gigi untuk mengikat air secara efektif dan membentuk gel yang lunak yang sangat stabil terhadap degradasi enzimatis (Kiswanti 2009).

Pada gel pengharum ruangan, karagenan berfungsi sebagai pengemulsi minyak pengharum pada bahan hidrofobik. Karagenan yang dijadikan bahan pembuat gel pengharum ruangan berfungsi melepaskan minyak aroma secara perlahan (*slow release*) (Hargreaves 2003). Pada produk pengharum ruangan, gel dibuat dengan menggunakan karagenan yang dikombinasikan dengan gum jenis lain serta garam pembentuk gel (hingga 2.5 % b/b dari gum). Kombinasi tersebut mengikat minyak pengharum sehingga pelepasan terjadi secara bersamaan dari permukaan gel hingga gel mengering (Van de Velde dan De Ruiter 2005).

a. Sifat Dasar Karagenan

Sifat dasar karagenan terdiri dari tiga tipe karagenan yaitu kappa, iota dan lambda karagenan. Tipe karagenan yang paling banyak dalam aplikasi pangan adalah kappa karagenan. Sifat-sifat karagenan adalah sebagai berikut :

1. Kelarutan

Towle (1973) mengemukakan bahwa kelarutan karagenan dalam air dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya tipe karagenan, temperatur, pH, kehadiran jenis ion tandingan dan zat-zat terlarut lainnya. Gugus hidroksil dan sulfat pada karagenan bersifat hidrofilik, sedangkan gugus 3,6-anhidro-D-galaktosa lebih hidrofobik. Lambda karagenan mudah larut dalam semua kondisi karena tanpa unit 3,6-anhidro-D-galaktosa dan mengandung gugus sulfat yang tinggi. Karagenan jenis iota bersifat lebih hidrofilik karena adanya gugus 2-sulfat

dapat menetralkan 3,6-anhidro-D-galaktosa yang kurang hidrofilik. Karagenan jenis kappa kurang hidrofilik karena lebih banyak memiliki gugus 3,6-anhidro-D-galaktosa. Karakteristik daya larut karagenan juga dipengaruhi oleh bentuk garam dari gugus ester sulfatnya (Towle, 1973).

Jenis sodium umumnya lebih mudah larut sementara jenis potassium lebih sukar larut. Hal ini menyebabkan kappa karagenan dalam bentuk garam potassium lebih sukar larut dalam air dingin dan diperlukan panas untuk mengubahnya menjadi larutan, sedangkan dalam bentuk garam sodium lebih mudah larut. Lambda karagenan larut dalam air dan tidak tergantung jenis garamnya (cPKelco Aps 2004).

Tabel 2.3 Kelarutan Karagenan Pada Berbagai Media Pelarut (Glicksman 1983)

Sifat – sifat	Kappa	Iota	Lambda
Air panas	Larut suhu >60°C	Larut suhu >60°C	Larut
Air dingin	Larut Na ⁺	Larut Na ⁺	Larut garam
Susu panas	Larut	Larut	Larut
Susu dingin	Kental	Kental	Lebih kental
Larutan gula	Larut (panas)	Susah larut	Larut (panas)
Larutan garam	Tidak larut	Tidak larut	Larut (panas)
Larutan organik	Tidak larut	Tidak larut	Tidak larut

2. Stabilitas pH

Karagenan dalam larutan memiliki stabilitas maksimum pada pH 9 dan akan terhidrolisis pada pH dibawah 3,5. Pada pH 6 atau lebih umumnya larutan karagenan dapat mempertahankan kondisi proses produksi karagenan (cPKelco ApS, 2004). Selanjutnya dikemukakan oleh Imeson (2000) bahwa hidrolisis asam akan terjadi jika karagenan berada dalam bentuk larutan, hidrolisis akan meningkat sesuai dengan peningkatan suhu. Larutan karagenan akan menurun viskositasnya jika pH-nya diturunkan dibawah 4,3. Kappa dan iota karagenan dapat digunakan sebagai pembentuk gel pada pH rendah, tetapi mudah terhidrolisis sehingga tidak dapat digunakan dalam pengolahan pangan. Penurunan pH menyebabkan terjadinya hidrolisis dari ikatan glikosidik yang mengakibatkan kehilangan visositas. Hidrolisis dipengaruhi oleh pH, suhu dan waktu. Hidrolisis dipercepat oleh panas pada pH rendah (Moirano, 1977).

Tabel 2.4. Stabilitas Karagenan Dalam Berbagai Media Pelarut (Glicksman, 1983)

Stabilitas pH netral dan alkali	Kappa Stabil	Iota Stabil	Lambda Stabil
pH asam	Terhidrolisis jika dipanaskan, stabil dalam bentuk gel	Terhidrolisis, stabil dalam bentuk gel	Terhidrolisis

3. Viskositas

Viskositas suatu hidrokoloid dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu konsentrasi karagenan, temperatur, jenis karagenan, berat molekul dan adanya molekul-molekul lain (Towle 1973; FAO 1990). Jika konsentrasi karagenan meningkat maka viskositasnya akan meningkat secara logaritmik. Viskositas akan menurun secara progresif dengan adanya peningkatan suhu, pada konsentrasi 1,5% dan suhu 75°C nilai viskositas karagenan berkisar antara 5 – 800 cP (FAO 1990). Selain itu BM karagenan juga merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi viskositas suatu cairan dimana semakin tinggi BM karagenan, viskositas akan semakin tinggi. Begitu pula sebaliknya semakin rendah BM karagenan maka akan semakin rendah viskositasnya (FMC Corp 1977).

Viskositas larutan karagenan terutama disebabkan oleh sifat karagenan sebagai polielektrolit. Gaya tolakan (*repulsion*) antar muatan negatif sepanjang rantai polimer yaitu gugus sulfat, mengakibatkan rantai molekul menegang. Karena sifat hidrofiliknya, polimer tersebut dikelilingi molekul air yang terimobilisasi, sehingga menyebabkan larutan karagenan bersifat kental (Guiseley, dkk., 1980).

Moirano (1977) mengemukakan bahwa semakin kecil kandungan sulfat, maka nilai viskositasnya juga semakin kecil, tetapi konsistensi gelnya semakin meningkat. Adanya garam-garam yang terlarut dalam karagenan akan menurunkan muatan bersih sepanjang rantai polimer. Penurunan muatan ini menyebabkan penurunan gaya tolakan (*repulsion*) antar gugus-gugus sulfat, sehingga sifat hidrofilik polimer semakin lemah dan menyebabkan viskositas larutan menurun. Viskositas larutan karagenan akan menurun seiring dengan peningkatan suhu sehingga terjadi depolimerisasi yang kemudian dilanjutkan dengan degradasi karagenan (Towle 1973).

b. Pembentukan Gel

Pembentukan gel adalah suatu fenomena penggabungan atau pengikatan silang rantai-rantai polimer sehingga terbentuk suatu jala tiga dimensi bersambung. Selanjutnya jala tersebut menangkap atau mengimobilisasikan air di dalamnya dan membentuk struktur yang kuat dan kaku. Sifat pembentukan gel ini beragam dari suatu jenis hidrokoloid ke jenis lainnya tergantung pada jenisnya. Gel mempunyai sifat seperti padatan, khususnya sifat elastik dan kekakuan (Fardiaz, 1989).

Kappa karagenan dan iota karagenan merupakan fraksi yang mampu membentuk gel dalam air dan bersifat *reversible* yaitu meleleh jika dipanaskan dan membentuk gel kembali jika didinginkan. Proses pemanasan dengan suhu yang lebih tinggi dari suhu pembentukan gel akan mengakibatkan polimer karagenan dalam larutan menjadi *random coil* (acak). Bila suhu diturunkan, *heliks* akan terbentuk agregat yang bertanggung jawab terhadap terbentuknya gel yang kuat (Glicksman 1983). Jika diteruskan, ada kemungkinan proses pembentukan agregat terus terjadi dan gel akan mengerut sambil melepaskan air. Proses terakhir ini disebut *sineresis* (Fardiaz 1989).

Kemampuan pembentukan gel pada *kappa*-karagenan dan *iota*-karagenan terjadi pada saat larutan panas yang dibiarkan menjadi dingin karena mengandung gugus 3,6-anhidrogalaktoza. Adanya perbedaan jumlah, tipe dan posisi gugus sulfat akan mempengaruhi proses pembentukan gel. *Kappa*-karagenan dan *iota*-karagenan akan membentuk gel hanya dengan adanya kation-kation tertentu seperti K^+ . *Kappa*-karagenan sensitif terhadap ion kalium dan membentuk gel kuat dengan adanya garam kalium, sedangkan *iota* karagenan akan membentuk gel yang kuat dan stabil bila ada ion Ca^{2+} akan tetapi *lambda* karagenan tidak dapat membentuk gel (Glicksman, 1969).

Potensi membentuk gel dan viskositas larutan karagenan akan menurun dengan menurunnya pH, karena ion H^+ membantu proses hidrolisis ikatan glikosidik pada molekul karagenan (Angka dan Suhartono 2000).

Gel dari karagenan berfungsi sebagai pengemulsi minyak pengharum pada bahan hidrofobik. Karagenan yang dijadikan bahan pembuat gel pengharum ruangan berfungsi melepaskan minyak aroma secara perlahan (*slow release*)

(Hargreaves 2003). Pada produk pengharum ruangan berbentuk gel dibuat dengan menggunakan karagenan yang dikombinasikan dengan gum jenis lain serta garam pembentuk gel (hingga 2.5% b/b dari gum). Kombinasi tersebut mengikat minyak pengharum sehingga pelepasan terjadi secara bersamaan dari permukaan gel hingga gel mengering (Van de Velde dan De Ruiten 2005).

2.3.2 Gum Arab



Gambar 2.6 Serbuk Gum Arab (Aliyah, p. 2020)

Gum arab pada dasarnya merupakan polimer yang sangat banyak bercabang terdiri atas rangkaian satuan – satuan D-galaktosa, L-arabinosa, asam D-glukoronat, dan L-ramnosa. Berat molekulnya adalah 250.000 – 1.000.000 (Tranggono, 1990)

Gum arab terbilang unik jika dibandingkan dengan gum lainnya karena viskositasnya rendah pada kadar padatan yang relatif tinggi (ca.300 cps pada 30-35 % padatan) dan merupakan emulsifier yang baik. Fungsinya adalah memperbaiki viskositas, tekstur dan bentuk makanan. Gum arab juga mempertahankan aroma bahan yang dikeringkan dengan pengering semprot karena dapat melapisi senyawa aroma, sehingga terlindungi dari pengaruh oksidasi evaporasi dan absorpsi air dari udara terbuka terutama untuk produk higroskopis. Gum arab mengandung 5 % protein sehingga termasuk kedalam substansi hidrofobik (nonpolar). Air dan grup apolar berhubungan antagonis, air membentuk struktur yang meminimalisir kontak dengan grup apolar. Struktur air yang terbentuk berupa lapisan di dekat grup apolar (Fatmawati U, 2019)

Masalah utama dari penggunaan gum arab ini terbentuknya larutan yang kental pada konsentrasi gum di atas 10% meskipun kekentalan maksimum gum arab baru tercapai pada konsentrasi 40-50% dan sering sulit di sebarakan secara merata dalam air. Jika tidak dijaga gum ini akan membentuk gumpalan dalam air sehingga hanya sebagian luar saja yang basah sedangkan bagian dalam tidak basah dan sulit di larutkan (Scahcat, 1959)

Terdapat beberapa cara yang bisa digunakan untuk memudahkan penyebaran gum arab dalam air dan menghindari penggumpalan antara lain menambahkan gum sedikit demi sedikit dalam pengayakan, jika mungkin di barengi dengan pengadukan dengan cepat. Bila mungkin gum arab di campurkan terlebih dahulu dengan bahan kering lainnya dalam formula sebelum penambahan air (Pertiwi, 2018)

Gum arab mudah larut dalam air panas maupun dingin, gum arab tidak larut dalam alkohol dan kebanyakan pelarut organik. Penggunaan gum arab berdasarkan aktivitasnya sebagai koloid protektif atau stabilizer dan sifat adhesinya pada pelarut cair. Gum arab banyak digunakan industri konfeksionari karena sifatnya yang mencegah kristalisasi gula. Indutri flavor menggunakan gum arab sebagai untuk memperbaiki flavor (flavor-fixative) mencegah flavor dari evaporasi, oksidasi dan penyerapan uap air dari udara (Rahmasia dkk, 2019). Gum arab secara komersial dipisahkan berdasarkan warna, yang berwarna sangat pucat mempunyai harga yang sangat tinggi, terutama untuk konfeksioneri, gum dengan warna yang lebih gelap biasanya mempunyai rasa yang kurang menyenangkan (Sulastri, 2017).

Menurut Blanshard (1979), fungsi gum arab di dalam produk bahan pangan adalah sebagai perekat, alat pengikat, alat penjernih, alat penguat, alat pelapis, alat penyatu atau penggabung dan sebagainya. Namun fungsi yang umum dari gum adalah pengental dan alat penstabil. Gum arab dapat digunakan untuk memperbaiki kekentalan atau viskositas, tekstur dalam bentuk makanan. Selain itu gum arab dapat mempertahankan flavor dari bahan yang dikeringkan dengan pengering semprot. Di dalam industry pangan gum arab digunakan sebagai pengikat aroma, penstabil, pengemulsi dalam pembuatan es krim (Sulastri, 2017).

2.4 Minyak Nilam (C₁₅H₂₆) sebagai bahan fiksatif

Tanaman nilam merupakan tanaman perdu wangi berdaun halus dan berbatang segi empat. Daun kering tanaman ini disuling untuk mendapatkan minyak nilam yang banyak digunakan dalam berbagai kegiatan industri. Fungsi utama minyak nilam sebagai bahan baku pengikat (fiksatif) dari komponen kandungannya, yaitu *patchouli alcohol* (C₁₅H₂₆) dan wewangian (parfum) agar aroma keharumannya bertahan lebih lama (Mangun, 2006).

Minyak nilam terdiri dari campuran persenyawaan terpen dengan alkohol-alkohol, aldehyd dan ester-ester yang memberikan bau khas, misal *patchouli alcohol*. Patchouli alkohol merupakan senyawa yang menentukan bau minyak nilam dan merupakan komponen terbesar. Patchouli alkohol merupakan seskuiterpen alkohol yang dapat diisolasi dari minyak nilam, tidak larut dalam air, tidak larut dalam alkohol, eter atau pelarut organik lain, mempunyai titik didih 1400C/8mmHg, kristal putih dengan titik lebur 56°C. (Sastrohamidjojo, 2004)

Tabel 2.5. Sifat Fisik Minyak Nilam (Sastrohamidjojo, 2004)

Karakteristik	Nilai
Berat jenis	0,950 - 0,983
Indeks bias 25°C	1,506 – 1,520
Putaran optik dengan tabung 1dm	-47 – (-66)
Bilangan asam	Max. 3,0
Kelarutan dalam alkohol 95%	Larut jernih dalam perbandingan 1 – 10 bagian isi

Tanaman nilam merupakan salah satu tanaman penghasil minyak atsiri yang dikenal dengan minyak nilam (*Patchouly oil*). Minyak ini banyak dipergunakan dalam industri kosmetik, parfum, sabun, anti septik, dan insektisida. Keunggulan minyak nilam dalam industri parfum yakni bersifat fiksatif yaitu kemampuannya dalam mengikat minyak lainnya sehingga harumnya dapat bertahan lama dan hingga kini belum dapat dibuat secara sintetik (Kadir, 2011).

2.5 Bahan Tambahan dalam Pembuatan Gel Pengharum

2.5.1 Propilen Glikol ($C_3H_8O_2$)

Propilen glikol adalah propana-1,2 diol dengan rumus molekul $C_3H_8O_2$ dan berat molekul 76,10 (Depkes RI, 1995). Propilen glikol berupa cairan kental, jernih, tidak berwarna, tidak berbau, rasa agak manis, dan higroskopik. Propilen glikol dapat dicampur dengan air, dengan etanol (95%) dan dengan kloroform, larut dalam 6 bagian eter, tidak dapat campur dengan eter minyak tanah dan dengan minyak lemak (Depkes RI, 1979).

Propilen glikol dapat berfungsi sebagai pengawet, antimikroba, disinfektan, humektan, solven, stabilizer untuk vitamin, dan kosolven yang dapat bercampur dengan air. Sebagai pelarut atau kosolven, propilen glikol digunakan dalam konsentrasi 10-30% larutan aerosol, 10-25% larutan oral, 10-60% larutan parenteral dan 0-80% larutan topikal. Propilen glikol digunakan secara luas dalam formulasi sediaan farmasi, industri makanan maupun kosmetik, dan dapat dikatakan relatif non toksik. Dalam formulasi atau teknologi farmasi, propilen glikol secara luas digunakan sebagai pelarut, pengeksrak dan pengawet makanan dalam berbagai sediaan farmasi parenteral dan non parenteral (Rowe, dkk., 2015).

Sifatnya hampir sama dengan gliserin, tapi propilen glikol lebih mudah melarutkan berbagai jenis zat. fungsi propilen glikol adalah sebagai humektan, namun dalam formula krim sebagai pembawa emulsi sehingga emulsi menjadi lebih stabil. Propilen glikol dapat berfungsi sebagai humektan pada sediaan salep digunakan pada konsentrasi 15% (Rowe, dkk., 2015).

2.5.2 Sodium Benzoat ($C_7H_5NaO_2$)

Sodium benzoat dikenal juga dengan nama natrium benzoate mempunyai rumus kimia $C_7H_5NaO_2$. Fungsi sodium benzoat adalah sebagai bahan pengawet untuk menekan pertumbuhan mikroorganisme (jamur) yang merugikan. Batas atas penggunaan sodium benzoat yang diijinkan adalah sebesar 0,1% di Amerika Serikat, sedangkan untuk negara - negara lain berkisar antara 0,15-0,25%. Untuk negara-negara Eropa batas benzoat berkisar antara 0,015-0,5%.

Sodium benzoat lebih disukai dalam penggunaannya karena 200 kali lebih mudah larut dibandingkan asam benzoat. Sekitar 0,1% umumnya cukup untuk pengawetan pada produk yang telah dipersiapkan untuk diawetkan dan disesuaikan ke pH 4,5 atau dibawahnya. Pasar utama dari sodium benzoat adalah dalam pengawetan *soft drink*, minuman sirup fruktosa jagung yang tinggi. Sodium benzoat jarang digunakan sebagai pengawet dalam acar, saus, dan jus buah. Sodium benzoat juga digunakan dalam pembuatan obat dengan tujuan pemeliharaan (batas atas 1,0% dalam larutan obat) (Antono, 2017).

2.6 Ekstraksi

2.6.1 Proses Ekstraksi soxhlet

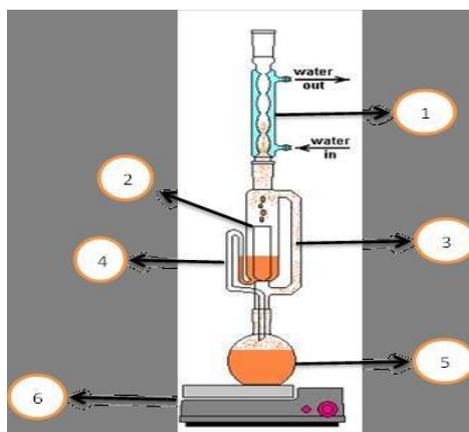
Ekstraksi adalah pemisahan satu atau beberapa bahan dari suatu padatan atau cairan dengan bantuan pelarut. Ekstraksi juga merupakan proses pemisahan komponen dari suatu campuran homogen menggunakan pelarut cair (solven). Pemisahan terjadi atas dasar kemampuan kelarutan yang berbeda dari komponen - komponen dalam campuran (Romadhoni, 2017).

Metode ekstraksi soxhlet adalah suatu metode ekstraksi bahan yang berupa padatan dengan solven berupa cairan secara kontinu. Peralatan yang digunakan dinamakan ekstraktor soxhlet. Ekstraksi soxhlet digunakan untuk mengekstrak senyawa yang kelarutannya terbatas dalam suatu pelarut dan pengotor-pengotornya tidak larut dalam pelarut tersebut. Sampel yang digunakan dan yang dipisahkan dengan metode ini berbentuk padatan. Ekstraksi soxhlet ini juga dapat disebut dengan ekstraksi padat-cair. (Azam, 2012)

Untuk cara kerjanya (mekanisme kerja), hal yang pertama yang harus dilakukan yaitu dengan menghaluskan sampel (untuk mempercepat proses ekstraksi, karena luas permukaannya lebih besar, jadi laju reaksi lebih cepat berjalan) kemudian sampelnya dibungkus dengan kertas saring (agar sampelnya tidak ikut kedalam labu alas bulat ketika diekstraksi), setelah itu dimasukkan batu didih (untuk meratakan pemanasan agar tidak terjadi peledakan) ke dalam labu alas bulat. Kemudian kertas saring dan sampel dimasukkan kedalam timbal, dan timbalnya dimasukkan kedalam lubang ekstraktor. Setelah itu pelarut dituangkan kedalam timbal dan disana akan langsung menuju ke labu alas bulat.

Kemudian dilakukan pemanasan pada pelarut dengan acuan pada titik didihnya (agar pelarut bisa menguap), uapnya akan menguap melalui pipa F dan akan menabrak dinding-dinding kondensor hingga akan terjadi proses kondensasi (pengembunan), dengan kata lain terjadi perubahan fasa dari fasa gas ke fasa cair. Kemudian pelarut akan bercampur dengan sampel dan mengekstrak (memisahkan/mengambil) senyawa yang kita inginkan dari suatu sampel. Setelah itu maka pelarutnya akan memenuhi sifon, dan ketika pada sifon penuh kemudian akan disalurkan kembali kepada labu alas bulat. Proses ini dinamakan 1 siklus, semakin banyak jumlah siklus maka bisa di asumsikan bahwa senyawa yang larut dalam pelarut juga akan semakin maksimal (Azam, 2012). Persyaratan dilakukannya proses ekstraksi soxhlet:

1. Titik didih pelarut harus lebih rendah dari pada senyawa yang kita ambil dari sampelnya karena akan berpengaruh pada struktur senyawanya (ditakutkan strukturnya akan rusak oleh pemanasan).
2. Pelarut harus inert (tidak mudah bereaksi dengan senyawa yang kita ekstrak)
3. Posisi sifon harus lebih tinggi dari pada sampelnya (karena ditakutkan, nanti pada sampel yang berada diposisi atas tidak terendam oleh pelarut) (Azam, 2012)



Gambar 2.7 Ekstraktor Soxhlet (Azam, 2012)

Nama-nama instrumen dan fungsinya :

1. Kondensor : berfungsi sebagai pendingin, dan juga untuk mempercepat proses pengembunan.
2. Timbal : berfungsi sebagai wadah untuk sampel yang ingin diambil zatnya.
3. Pipa F: sebagai jalannya uap, pelarut yang menguap dari proses penguapan.

4. Sifon : berfungsi sebagai perhitungan siklus, bila pada sifon larutannya penuh kemudian jatuh ke labu alas bulat maka hal ini dinamakan 1 siklus
5. Labu alas bulat : berfungsi sebagai wadah bagi sampel dan pelarutnya
6. Hot plate : berfungsi sebagai pemanas larutan (Azam, 2012)

Variabel – variabel yang mempengaruhi dalam suatu proses ekstraksi adalah:

1. jumlah solvent,
2. suhu ekstraksi,
3. jenis solvent,
4. ukuran partikel solid,
5. waktu ekstraksi,
6. jumlah tahap (stage),
7. viskositas pelarut,
8. laju alir pelarut.

Pelarut yang digunakan adalah ethanol, merupakan senyawa organik yang tersusun dari unsur-unsur karbon, hidrogen, dan oksigen. (Tamzil Aziz, 2009)

2.6.2. Etanol

Etanol atau sering juga disebut dengan alkohol adalah suatu cairan transparan, mudah terbakar, tidak berwarna, mudah menguap, dengan rumus kimia C_2H_5OH , dapat bercampur dengan air, eter, dan kloroform, yang diperoleh melalui fermentasi karbohidrat dari ragi yang disebut juga dengan etil alkohol (Bender, 1982). Etanol atau etil alkohol (C_2H_5OH) termasuk kelompok hidroksil yang memberikan polaritas pada molekul dan mengakibatkan meningkatnya ikatan hidrogen intermolekuler. Etanol memiliki ciri - ciri:

- Cairan tak berwarna, mudah terbakar, mudah menguap
- Massa molar 46,06844 g/mol
- Massa jenis 0.7893 g/mL.
- Titik didih etanol pada tekanan atmosfer adalah 78.32 °C.
- Indeks bias 1.36143
- Viskositas pada temperatur 20°C adalah dan 1.17 cP (Kirk and Othmer,1965).

Etanol digunakan pada berbagai produk meliputi campuran bahan bakar, produk minuman, penambah rasa, industri farmasi, dan bahan-bahan kimia. Etanol merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dapat dijadikan sebagai energi alternatif dari bahan bakar nabati (BBN). Etanol mempunyai beberapa kelebihan dari pada bahan bakar lain seperti premium antara lain sifat etanol yang dapat diperbaharui, menghasilkan gas buangan yang ramah lingkungan karena gas CO₂ yang dihasilkan rendah (Jeon, 2017). Etanol dapat dibuat dengan beberapa cara sebagai berikut:

1. Etanol untuk konsumsi

Umumnya dihasilkan dengan proses fermentasi atau peragian bahan makanan yang mengandung pati atau karbohidrat, seperti beras dan umbi. Etanol yang dihasilkan dari proses fermentasi biasanya berkadar rendah. Untuk mendapatkan etanol dengan kadar yang lebih tinggi diperlukan proses pemurnian melalui penyulingan ataupun destilasi. Etanol untuk keperluan industri dalam skala lebih besar dihasilkan dari fermentasi tetes tebu, yaitu hasil samping dalam industri gula tebu atau gula bit.

2. Melalui sintesis kimia melalui reaksi antara gas etilen dan uap air

Cara ini menggunakan asam sebagai katalis. Katalis yang dipakai biasanya asam fosfat. Asam sulfat juga dapat digunakan sebagai katalis, namun sangat jarang digunakan. (Kuntorini, 2016).

Etanol dapat dijadikan sebagai bahan bakar, namun harus etanol dengan kadar kemurnian yang tinggi atau terbebas oleh air. Adapun cara pemurnian etanol dapat dilakukan dengan destilasi tetapi kemurniannya hanya sampai 96% karena adanya peristiwa azeotrop antara campuran etanol dan air. Untuk dapat memperoleh etanol dengan kadar yang tinggi maka dilakukan suatu cara yaitu absorpsi fisik atau molecular sieve. Dalam penggunaan etanol sebagai bahan bakar, tidak dapat langsung digunakan pada kendaraan bermotor, namun etanol harus ditambahkan dengan bensin. Sebagai contoh sebanyak 10% etanol dari 1 liter bensin dapat digunakan sebagai bahan bakar (disebut E10). Namun haruslah berhati-hati dalam penggunaan bahan bakar ini, karena etanol yang digunakan harus benar-benar bebas dari air, dikarenakan ketersediaan air dapat menyebabkan kerusakan dan korosi pada mesin (Kuntorini, 2016).

Etanol merupakan hasil fermentasi yang memiliki masalah pada proses fermentasi itu sendiri yakni timbulnya etanol dapat berakibat rusaknya struktur membran plasma mikroba serta terjadinya denaturasi protein penyusun dari sel tersebut. Adanya ketersediaan etanol di dalam media fermentasi dapat menjadi penghambat pertumbuhan mikroba penghasil etanol (Supriyanto, 2018)