

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

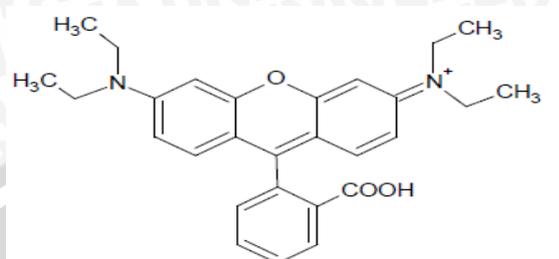
2.1 Rhodamin B

Rhodamin B merupakan salah satu contoh pewarna sintetis yang biasa digunakan dalam industri tekstil. Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan RI No. 239/MenKes/Per/V/1985 tentang zat warna tertentu yang dinyatakan sebagai bahan berbahaya telah disebutkan bahwa rhodamin merupakan zat yang dilarang digunakan pada makanan. Meskipun telah dilarang, rhodamin sering disalahgunakan sebagai pewarna pada makanan (Budianto, 2008).

Penggunaan rhodamin dapat membahayakan kesehatan konsumen. Jika dikonsumsi dalam jangka waktu panjang, rhodamin akan dapat mengakibatkan gangguan fungsi hati maupun kanker. Namun dalam waktu singkat rhodamin juga dapat mengakibatkan gejala akut keracunan bila terpapar Rhodamin B dalam jumlah besar (Yamlean, 2011).

Rhodamin B berbentuk kristal ungu kemerahan. Rumus empirisnya $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, bobot molekulnya 479,00, terdiri atas 70,2 % karbon, 6,52 % nitrogen, 7,40 % klor, 5,85 % hidrogen, 10,02% oksigen. Struktur kimia rhodamine disajikan dalam Gambar 2.1. Efek samping dari penggunaan zat warna rhodamin B adalah toksik kronik dan karsinogenik. Efek toksik kronik terjadi bila penggunaan zat warna rhodamin B dengan jumlah kecil namun dikonsumsi terus menerus sehingga terakumulasi dalam tubuh. Rhodamin B

tidak dapat dimetabolisme oleh hati sehingga penumpukan rhodamin B dalam hati akan menyebabkan gangguan fungsi hati.



Gambar 2.1 Struktur Rhodamin B

Struktur kimia dari rhodamin B mengandung unsur N^+ (nitrogen) yang bersifat karsinogenik sehingga memacu pertumbuhan sel-sel kanker (Mukaromah dan Maharani, 2008).

2.2 Elektroda selektif ion (ESI)

Elektroda selektif ion adalah suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktifitas ion larutan yang diukur yang ditandai dengan perubahan potensial secara reversibel (Gea, 2005). Elektroda ini biasanya hanya peka terhadap salah satu ion saja sehingga elektroda ini disebut dengan elektroda selektif ion (Gandjar, 2009).

Elektroda selektif ion dikategorikan sebagai sensor kimia yang menggunakan prinsip potensiometri (Cattrall, 1997). Potensiometri merupakan salah satu cara pemeriksaan fisikokimia yang menggunakan peralatan listrik untuk mengukur potensial elektroda indikator. Besarnya potensial elektroda indikator ini tergantung pada konsentrasi ion-ion tertentu dalam larutan (Gandjar, 2009). Ion-ion tersebut akan dikenali oleh elektroda melalui mekanisme reaksi kesetimbangan kimia pada permukaan sensor yang mengandung suatu komponen yang akan bereaksi secara kimia

dan secara reversibel dengan analit. Komponen yang berperan dalam berlangsungnya reaksi tersebut adalah membran selektif ion yang melapisi permukaan sensor (Cattrall, 1997).

Suatu elektroda selektif ion harus memiliki beberapa sifat agar elektrode tersebut mempunyai sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap kation dan anion tertentu. Sifat tersebut antara lain: (Agustiani, 2007).

1. Tidak larut air
2. Dapat menghantarkan listrik
3. bereaksi secara selektif dengan ion-ion analit melalui tiga tipe ikatan, yaitu pertukaran ion, kristalisasi, dan kompleksasi.

2.3 Prinsip pengukuran elektroda selektif ion

Pengukuran dengan elektroda selektif ion dilakukan dengan menyusun sel elektrokimia (Bailey, 1976). Sel elektrokimia merupakan suatu sistem yang akan mengubah energi kimia menjadi energi listrik. Reaksi kimia yang terlibat merupakan reaksi oksidasi reduksi. Pada reaksi oksidasi reduksi, terlibat dua pasangan reaksi paro yaitu pasangan oksidasi dan reduksi (Gandjar, 2006). Komponen dalam sel elektrokimia terdiri dari elektroda pembanding atau elektroda *refrence*, elektroda indikator, dan larutan analit atau larutan yang akan diuji.

Pada saat dilakukan pengukuran dengan menggunakan elektroda selektif ion, sisi luar dari membran elektroda selektif ion akan mengadakan kontak dengan larutan yang mengandung ion yang dianalisis, sementara bagain dalamnya kontak dengan elektroda pembanding yang sesuai

(Yulianingsih, 2007). Pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran-larutan (Bailey, 1976). Respon potensial elektroda selektif ion terjadi jika ion dapat menembus batas antarmuka dua fasa sehingga akan terjadi kesetimbangan elektrokimia dan menyebabkan timbulnya beda potensial.

Mekanisme pertukaran ion pada membran dinyatakan dalam reaksi

2.1 (Bailey, 1976):



Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas (konsentrasi) ion target yang dinyatakan dengan persamaan berikut (Bailey, 1976):

$$E = E^0 \pm \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{a_{x\text{-air}}}{a_{x\text{-membran}}}$$

Dengan penjelasan E = beda potensial sel, E^0 = potensial standart dari elektroda, R = konstanta gas ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = suhu kamar (25°C atau 298 K), n = muatan dari analit, dan a_x = aktivitas anion target.

Karena membran yang digunakan tetap, maka harga $a_{x\text{-membran}}$ dianggap konstan dan E^0 tetap. Oleh karena itu, perubahan potensial ditentukan oleh $a_{x\text{-air}}$, sehingga persamaan nernst dapat disederhanakan menjadi:

$$E = \text{----} E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log a_{x\text{-air}}$$

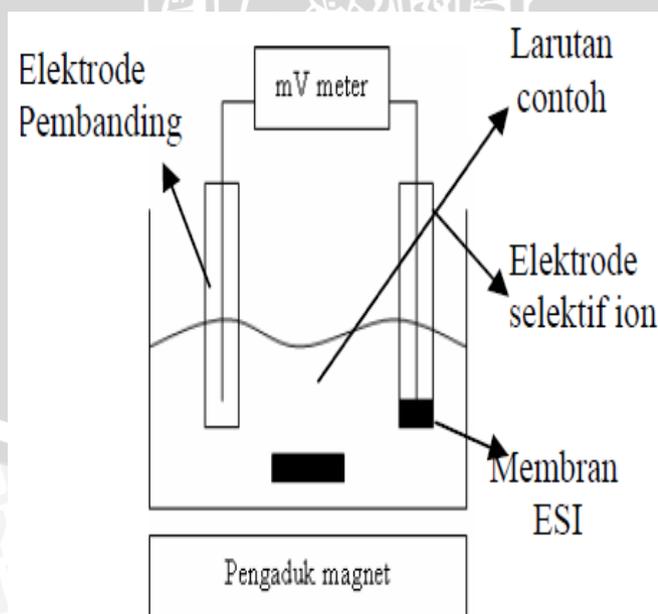
jika potensial elektroda pembanding = $E_{\text{pembanding}}$, potensial Pt dengan permukaan membran = $E_{\text{M (int)}}$, sedangkan potensial membran dengan larutan analit = $E_{\text{M (ekst)}}$, maka diperoleh persamaan 2.2 (Bailey, 1976):

$$E = E_{M(\text{int})} + E_{M(\text{ekst})} - E_{\text{pembanding}} \quad (2.2)$$

Harga $E_{\text{pembanding}}$ dan $E_{M(\text{int})}$ dijaga tetap atau konstan sehingga diberikan simbol E^0 pada kondisi spesifik, maka harga potensial sel yang terukur yaitu $E_{M(\text{ekst})}$, sehingga pada sensor rhodamin B didapatkan persamaan 2.3:

$$E_{M(\text{ekst})} = \text{---}E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log[COO^-] \quad (2.3)$$

Hubungan antara potensial ESI dan aktivitas analit ini merupakan dasar kerja ESI sebagai alat analisis. Potensial suatu ESI dapat ditentukan menggunakan elektrode pembanding perak/perak klorida (Ag/AgCl), elektrode kalomel jenuh ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), atau elektrode gas hidrogen. Beda potensial antara ESI dengan elektrode pembanding merupakan potensial yang terukur. Rangkaian alat yang digunakan pada saat pengukuran ditunjukkan pada Gambar berikut ini: (Rahmat, 2007)



Gambar 2.2 Rangkaian alat pada saat pengukuran menggunakan ESI

2.4 Membran selektif ion

Membran selektif ion adalah komponen dasar dari semua metode potensiometri sensor ion. Membran selektif ion ini lebih peka terhadap ion tertentu dari campuran bermacam-macam ion pada sampel. Jika ion dapat menembus batas antarmuka dua fasa maka akan terjadi kesetimbangan elektrokimia sehingga timbul adanya beda potensial. Beda potensial yang timbul pada antarmuka fasa ini ditentukan oleh aktivitas ion yang terdapat dalam fasa tersebut (Nurfirahma, 2011).

Tipe membran yang digunakan dalam ESI dikategorikan menjadi dua macam, yaitu membran padat dan membran cair. Pada ESI membran padat menggunakan garam anorganik yang tidak larut sebagai membrannya. Elektroda membran padat digunakan untuk larutan tidak jenuh, sehingga membran yang tidak larut perlahan-lahan dapat larut. Sedangkan, pada ESI membran cair menggunakan bahan elektroaktif cair dan komponen elektroaktifnya adalah suatu senyawa netral atau senyawa bermuatan, yang dapat membentuk kompleks dengan ion-ion tertentu secara reversibel dan dapat mentransfernya melalui suatu membran organik sebagai pembawa. Komponen membran ESI tersusun atas bahan aktif, matriks pendukung, plasticizer dan THF (Kurniati, 2011).

Membran elektroda selektif ion yang digunakan dalam pembuatan ESI rhodamin B terdiri dari bahan aktif (ionofor) yang memiliki peran penting saat terjadinya proses pertukaran ion dan bahan pendukung pembentuk membran. Pada pembuatan ESI rhodamin B bahan aktif membran yang digunakan adalah kitosan, dan aliquat 336. Sedangkan bahan pendukung

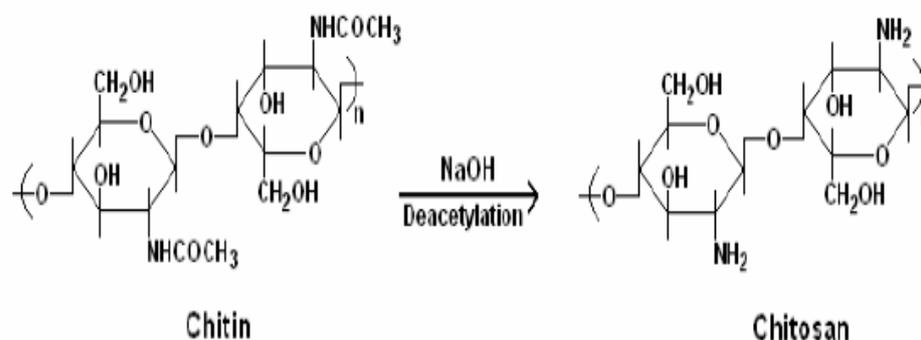
membran adalah PVC sebagai matriks polimer, DOP, dan DBP sebagai pemlastis, serta THF sebagai pelarut.

2.4.1 Kitosan

Kitosan adalah turunan kitin yang telah diasetilasi menggunakan basa kuat. Kitosan akan mengalami protonasi pada gugus amino di glukosamin pada keadaan asam atau dibawah pK_a-nya (pK_a 6,3), mengubah gugus amino menjadi RNH₃⁺ yang akan berfungsi sebagai penukar ion. Adanya ion positif pada kitosan ini menyebabkan kitosan dapat menyerap zat warna yang memiliki ion negatif. (Yahaya et al, 2008).

Kitosan berbentuk padatan amorf berwarna putih kekuningan, tidak larut di air, larutan alkali, dan organik, tetapi larut pada larutan organik asam seperti asam asetat dan asam format pada pH dibawah 6 (Fried, 2003). Kelarutan kitosan paling baik dalam larutan asam asetat 2% (Nurfirahma, 2011).

Pembentukan kitosan didapatkan melalui reaksi deasetilasi kitin menggunakan basa. Caranya dengan menghilangkan gugus asetil (-COCH₃) pada gugus asetil amino kitin menjadi gugus amino bebas kitosan dengan larutan basa kuat, umumnya yang digunakan adalah NaOH (Kurniati, 2011). Oleh karena itu, kitosan merupakan kopolimer glukosamin (β-(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose) dan N-asetil glukosamin β-(1,4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose) (Shetty, 2006). Proses reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan dapat dilihat pada gambar berikut ini (Benavente, 2008):



Gambar 2.3 Skema proses deasetilasi dari kitin menjadi kitosan (Benavente, 2008)

Karakteristik fisikokimia kitosan dipengaruhi oleh beberapa parameter seperti: derajat deasetilasi, kristalinitas, dan berat molekul polimer. Berat molekul akan mengontrol kelarutan kitosan. Kelarutan terjadi karena protonasi gugus amin bebas $-\text{NH}_2$, sehingga membuat kitosan larut dalam larutan asam organik atau mineral pada pH <6,5 dan tidak larut pada pH tinggi (Benavente, 2008).

2.4.2 Aliquat 336 klorida

Aliquat 336-Cl (metiltrioktilamonium klorida) merupakan garam amonium kuartener asimetris yang tidak larut air dan berantai panjang sehingga memiliki berat molekul besar. Struktur amonium mempunyai muatan positif (+) sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain (Cognis, 2006). Hal ini memungkinkan terjadinya transpor anion secara selektif menembus antarmuka larutan analit dengan membran ketika aliquat 336 digunakan sebagai bahan aktif membran.

2.4.3 PVC

PVC merupakan suatu matriks polimer yang digunakan sebagai bahan pendukung dalam pembuatan membran. PVC bersifat kaku, kuat, inert, stabil, dan tidak toksik. PVC termasuk polimer yang termoplastik, artinya ketika dipanaskan, PVC akan kehilangan bentuknya dan akan kembali ke bentuk semula setelah didinginkan. PVC memiliki temperatur transisi gelas (T_g) sebesar 81°C , sehingga diperlukan tambahan pemlastis untuk menurunkan T_g dan menghasilkan membran yang lentur (Wilkes, dkk, 2005).

2.4.4 Pemlastis

Pemlastis merupakan bahan yang ditambahkan pada polimer agar diperoleh sifat-sifat polimer yang diinginkan. Pemlastis akan menurunkan gaya akumulasi antar molekul pada rantai panjang polimer, sehingga polimer akan menjadi lunak, lentur, dan dapat dipanjangkan sesuai dengan aplikasi yang diinginkan (Agustiani, 2007). Ada berbagai macam pemlastis yang dapat digunakan, antara lain dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP), di-2-ethylhexylphthalate (DEHP), bis (n-octyl) sebacate (DOS), dibutyl sebacate (DBS), didecyl phthalate (DDP) (faridbod, dkk, 2008). Dalam penelitian ini, bahan pemlastis yang digunakan adalah DOP dan DBP.

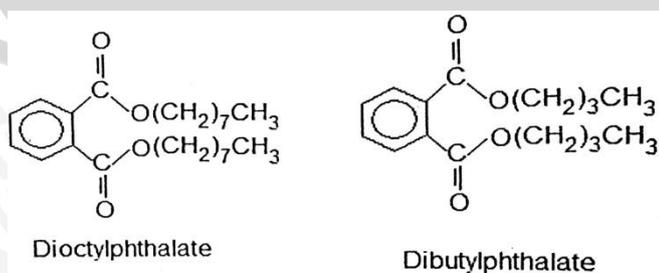
DOP termasuk pemlastis ester dari kelompok phthalate yang bersifat tidak mudah menguap dan tidak larut air. DOP memiliki berat molekul 390 g/mol (Wilkes, 2005). Tetapan dielektrik DOP sebesar 5,0 (Tehrani, dkk, 2010). DOP dapat melarutkan PVC dan bahan aktif

karena memiliki kesamaan panjang rantai samping, sehingga diharapkan dapat menghasilkan membran hidrofobik dan tidak mudah menguap (Nurfirahma, 2011). Selain itu, DOP juga dapat menurunkan T_g membran, sehingga dapat menghasilkan membran yang lentur (Wilkes, dkk, 2005).

DBP merupakan senyawa ester hidrofobik yang memiliki 2 cabang ester dengan viskositas 0,203 poise (20°C). DBP memiliki kelarutan dalam air sebesar 0,25%, berat molekul 278 g/mol, dan volatilitasnya 44,0% (Stark, 2004). Tetapan dielektrik DBP sebesar 8,5 (Tehrani, dkk, 2010).

Penambahan bahan pemlastis dalam membran dapat meningkatkan kelenturan dan homogenitas membran. Oleh karena itu, untuk membuat membran yang menggunakan polimer PVC menjadi homogen diperlukan penambahan pemlastis lebih banyak dua kali daripada jumlah PVC (Faridbod, dkk, 2008).

Struktur kimia DOP dan DBP sebagian kecil terdiri dari gugus $\text{C}=\text{O}$, dan sisanya hidrokarbon murni sebagai cincin aromatis yang bersifat polar dan rantai alkil sebagai gugus non-polar. Rantai alkil inilah yang akan mengisi volume bebas (Wilkes, dkk, 2005). Gambar struktur kimia DOP dan DBP ditunjukkan pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 struktur kimia DOP dan DBP

2.4.5 Tetrahidrofuran(THF)

Tetrahidrofuran merupakan pelarut organik yang umum digunakan sebagai pelarut untuk preparasi membran selektif ion yang menggunakan PVC (Bobacka, 2002). Penggunaan THF dalam pembuatan membran elektroda selektif ion bertujuan untuk menghomogenkan komponen penyusun membran elektroda selektif ion. Pembuatannya dilakukan dengan menguapkan THF dari campuran PVC dan bahan elektroaktif yang ditambahkan dengan *plasticizer* dioktil phtalat (DOP). Rumus kimia THF adalah $(CH_2)_4O$. Kepolaran yang dimiliki THF adalah sedang dan mampu untuk melarutkan berbagai macam senyawa polar maupun nonpolar (Kurniati, 2011).

