

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Spektroskopi Impedansi Elektrokimia

Spektroskopi Impedansi Elektrokimia (SIE) adalah metode yang dapat digunakan untuk menganalisa sifat kelistrikan dari suatu bahan. Prinsip dari metode SIE yaitu dengan menginjeksikan stimulus elektrik dalam bentuk potensial maupun arus listrik pada suatu sistem kemudian respon dari sistem tersebut berupa *output* akan terukur dalam bentuk sinyal (potensial atau kuat arus) (Liu et al. 2003).

Dalam sel biologis terdapat serangkaian proses mikroskopis yang terjadi ketika sel diberi stimulus, kemudian akan dihasilkan respon listrik yang dapat diamati pada spektra. Proses mikroskopik tersebut seperti pada transfer elektron sepanjang jalur konduksi, transfer elektron antara permukaan elektroda dengan elektrolit, maupun transfer elektron antar atom bermuatan dengan lingkungannya dimana terjadi proses reduksi atau oksidasi. Arus listrik yang mengalir dipengaruhi oleh hambatan elektroda, hambatan elektrolit serta reaksi pada permukaan elektroda dengan elektrolit (Zhang et al. 2004).

Stimulus elektrik yang digunakan dalam Spektroskopi Impedansi ini dibedakan menjadi tiga, salah satunya adalah dengan mengaplikasikan stimulus pada frekuensi tunggal dan mengukur pergeseran fasa serta amplitudonya. Hasilnya dapat diperoleh dengan mengolah respons menggunakan sirkuit analog atau transformasi fourier cepat (Liu et al. 2003). Metode ini dalam pengoperasiannya lebih mudah dibandingkan dengan metode lainnya, selain itu instrumen yang digunakan juga mudah diperoleh. Metode SIE ini dapat digunakan untuk mempelajari sifat instrinsik yang berhubungan dengan konduktivitas sel elektrokimia. Sifat instrinsik tersebut dibedakan menjadi dua, yaitu sifat yang berhubungan dengan bahan itu sendiri seperti mobilitas muatan, konsentrasi ekuilibrium spesi muatan, konduktivitas, konstanta dielektrik, dan laju pembentukan rekombinasi fasa ruang, kemudian yang kedua adalah sifat yang berhubungan dengan permukaan elektroda dan

bahan seperti kapasitansi antar permukaan, koefisien difusi dan laju reaksi adsorpsi. Penentuan sifat instrinsik tersebut dapat diperoleh dengan penyelesaian persamaan standar arus dengan potensial (Martinsen 2000).

Sinyal masukan yang diberikan memiliki bentuk fungsi terhadap waktu seperti pada persamaan 2.1:

$$E_{(t)} = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

Dimana $E_{(t)}$ adalah potensial pada waktu t , E_0 adalah amplitudo sinyal, dan ω adalah frekuensi radial yang nilainya adalah $\omega = 2\pi f$. Sedangkan sinyal respon arus pada waktu tertentu t , $I_{(t)}$, memiliki nilai pergeseran fasa ϕ , dan amplitudo sinyal I_0 seperti pada persamaan 2.2.

$$I_{(t)} = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (2.2)$$

Jika dianalogikan dengan Hukum Ohm, maka impedansi sistem adalah:

$$Z = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (2.3)$$

(Raj & C 2013)

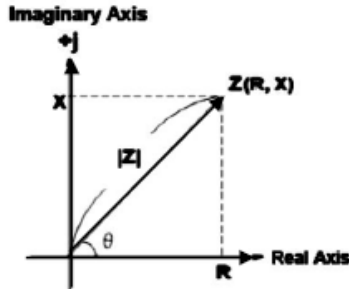
2.2 Impedansi Listrik

Hambatan listrik adalah besaran fisis kelistrikan yang menyatakan ukuran suatu bahan dalam sebuah rangkaian listrik untuk menahan arus listrik. Hambatan listrik berdasarkan Hukum Ohm merupakan perbandingan antara beda potensial (V) dengan arus listrik (I) dengan satuan internasional (SI) adalah Ohm (Ω). Hukum tersebut berlaku ketika sinyal arus dan potensial AC yang melewati hambatan adalah sefasa dimana nilai hambatannya tidak bergantung pada frekuensi (Hamdy 2006).

Pada sistem elektrokimia, hambatan yang berlaku bukan hambatan ideal, melainkan hambatan yang bergantung pada frekuensi, sehingga muncul konsep yang disebut impedansi (Z). Sama halnya dengan hambatan, nilai impedansi dipengaruhi oleh potensial dan arus listrik namun impedansi lebih general dibandingkan dengan hambatan yang dibatasi oleh sifat-sifat hambatan ideal (Ameer et al. 2011).

Impedansi merupakan besaran fisis yang dapat berfungsi untuk menganalisa rangkaian dan komponen listrik, serta bahan-bahan

yang memiliki sifat kelistrikan. Impedansi listrik secara umum dapat didefinisikan sebagai hambatan total dari seluruh komponen pada suatu rangkaian listrik arus bolak-balik (AC). Nilai impedansi dinyatakan dalam sebuah grafik fasor dimana terdapat bagian *real* dan *imaginer*. Nilai resistansi mewakili bagian riil dari impedansi, sedangkan nilai reaktansi, baik kapasitif maupun induktif, mewakili bagian imajineranya, seperti pada Gambar 2.1.



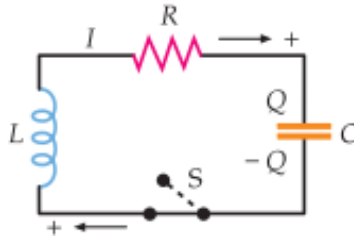
Gambar 2.1. Grafik fasor impedansi kompleks (Juansah 2013)

Bagian riil dari impedansi, resistansi tidak bergantung pada frekuensi. Sedangkan bagian imajineranya, kapasitansi dan induktansi, sangat bergantung pada frekuensi. Sehingga impedansi total dari suatu rangkaian listrik yang mengandung resistor, kapasitor dan induktor atau yang biasa disebut dengan rangkaian RLC yang disusun secara seri dinyatakan dalam persamaan 2.5.

$$Z^2 = R^2 + (X_L - X_C)^2 \quad (2.4)$$

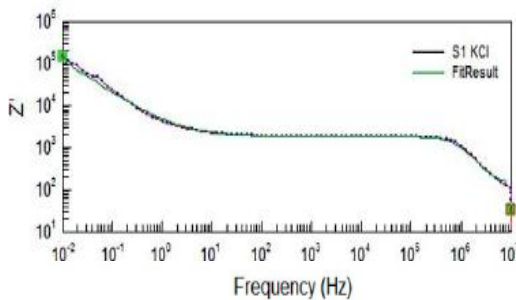
$$Z = \sqrt{R^2 + j(\omega L - \frac{1}{\omega C})^2} \quad (2.5)$$

Dimana Z adalah impedansi total (Ohm), R adalah resistansi (Ohm), L adalah induktansi (H), dan C adalah kapasitansi (F). Rangkaian RLC yang dinyatakan pada persamaan 2.5 disusun secara seri seperti Gambar 2.2 berikut:



Gambar 2.2 Rangkaian RLC seri (Tipler 2008)

Penelitian mengenai nilai impedansi suatu larutan elektrolit yang pernah dilakukan (Lima et al. 2017), menunjukkan bahwa nilai impedansi total memang sangat bergantung pada besarnya frekuensi yang diberikan. Gambar 2.3 menunjukkan grafik impedansi larutan KCl yang semakin menurun seiring dengan bertambahnya frekuensi.



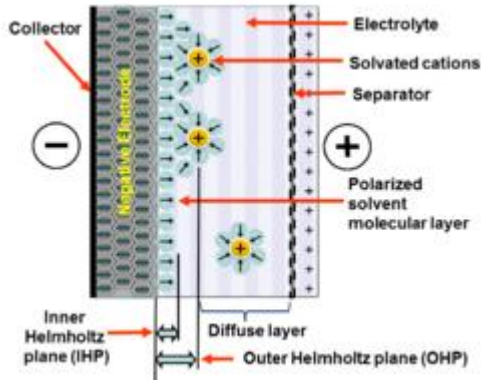
Gambar 2.3 Grafik hubungan impedansi dengan frekuensi pada larutan KCl (Lima et al. 2017)

2.3 *Double Layer* dan Rangkaian Ekuivalen *Randles*

2.3.1 Double Layer

Pada sistem elektrokimia terdapat besaran listrik seperti arus, hambatan dan tegangan yang dapat digunakan untuk menganalisa secara kualitatif maupun kuantitatif. Arus timbul karena adanya reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan elektroda seperti teori permukaan Helmholtz berupa lapisan rangkap listrik atau *electrical double layer*. Permukaan elektroda akan bermuatan listrik ketika elektroda tersebut dihubungkan dengan sumber tegangan. Potensial listrik yang diberikan sangat berpengaruh pada besar dan jenis muatan listrik pada permukaan elektroda. Ion-ion dengan muatan

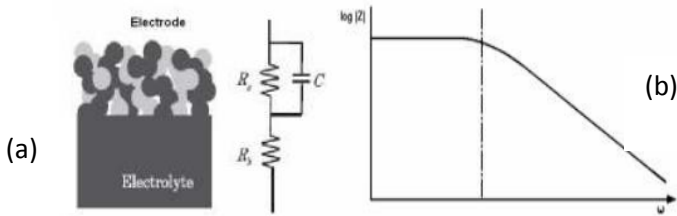
yang berlawanan dengan muatan elektroda yang ada pada larutan akan tertarik menuju permukaan elektroda sehingga terbentuk permukaan Helmholtz. Muatan pada permukaan Helmholtz dan permukaan elektroda akan membentuk *electrical double layer* seperti pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. *Electrical double layer* pada Permukaan Elektroda (Riyanto 2012)

2.3.2 Rangkaian Ekuivalen *Randles*

Setiap materi biologis, seperti larutan NaCl, mempunyai sifat kelistrikan yang mampu menghantarkan ion maupun elektron. Sifat kelistrikan tersebut dimodelkan dengan rangkaian ekuivalen gabungan komponen resistansi R dan kapasitansi C , yang dimodelkan secara sederhana dengan model *Randles*. Pada Gambar 2.5(a) menunjukkan rangkaian ekuivalen *Randles* yang setara dengan impedansi suatu permukaan elektrokimia antara elektrolit dan elektroda (Subhan 2011). Besar impedansi total dipengaruhi oleh reaktansi resistif dan reaktansi kapasitif, dimana reaktansi resistif bergantung pada resistansi elektrolit dan resistansi *double layer*, sedangkan reaktansi kapasitif bergantung pada frekuensi. Sehingga plot grafik impedansi total terhadap log frekuensi pada Gambar 2.5(b) memperlihatkan pola yang menurun secara signifikan yang disebabkan karena reaktansi kapasitifnya semakin kecil seiring dengan semakin bertambahnya frekuensi (Raj & C 2013).



Gambar 2.5. (a) Model rangkaian ekivalen Randles (b) Plot grafik Impedansi Z terhadap Frekuensi (Subhan 2011).

Nilai impedansi total (Z_T) berdasarkan rangkaian ekivalen Randles tersebut adalah jumlah impedansi *double layer* (Z_D) dengan impedansi elektrolitnya (Z_E), dimana impedansi *double layer* (Z_D) merupakan hasil paralel dari resistansi resistif (X_{RD}) dan resistansi kapasitifnya (X_{CD}), seperti pada persamaan 2.6 hingga 2.9 berikut:

$$Z_T = Z_D + Z_E \quad (2.6)$$

Dimana

$$Z_D = X_{RD} // X_{CD}, X_{RD} = R_D, X_{CD} = \frac{1}{j\omega C_D} \text{ dengan } \omega = 2\pi f$$

Sehingga

$$\frac{1}{Z_D} = \frac{1}{R_D} + j\omega C_D \quad (2.7)$$

$$Z_D = \frac{R_D}{(1+j\omega R_D C_D)} \quad (2.8)$$

Dan diperoleh

$$Z_T = R_E + \frac{R_D}{(1+j\omega R_D C_D)} \quad (2.9)$$

(Bera & Nagaraju 2011)(Tipler 2008)

2.4 Senyawa Ionik

Senyawa ionik merupakan suatu senyawa yang dapat berdisosiasi menjadi partikel bermuatan di dalam larutan. Partikel bermuatan, atau yang biasa disebut dengan ion, memiliki dua muatan yang berbeda yaitu muatan positif (kation) dan muatan negatif (anion). Kedua muatan ion tersebut harus keseimbangan komposisi

di dalam suatu larutan yang disebut sebagai elektronetralitas (Riyanto 2012).

Sebagian besar proses metabolisme dalam tubuh manusia sangat memerlukan dan dipengaruhi oleh elektrolit, dimana konsentrasi elektrolit yang tidak seimbang akan mengakibatkan beberapa gangguan metabolisme dalam tubuh. Homeostasis cairan tubuh sangat penting untuk dijaga karena sangat berpengaruh bagi kelangsungan hidup seluruh makhluk hidup. Dalam tubuh, manusia khususnya, memiliki empat ion mayor yang sangat berperan penting dalam proses metabolisme yaitu Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Klorida (Cl^-) dan Bikarbonat (HCO_3^-). Keempat ion tersebut berfungsi dalam pemeliharaan tekanan osmotik dan distribusi dari beberapa kompartemen cairan tubuh manusia.

2.4.1 Natrium Klorida

Dalam cairan ekstraseluler, kation utama yang terkandung yaitu Natrium (Na^+) yang jumlahnya mencapai hingga 60 mEq per kilogram berat badan. Sedangkan di dalam cairan intraseluler jumlahnya tidak mendominasi, yaitu hanya sekitar 10 hingga 14 mEq/L. Tekanan osmotik di dalam cairan ekstraseluler, lebih dari 90% ditentukan oleh senyawa garam yang mengandung natrium, dalam bentuk natrium klorida (NaCl) maupun natrium bikarbonat (NaHCO_3). Oleh karena itu, perubahan konsentrasi natrium dapat digambarkan dengan adanya perubahan tekanan osmotik pada cairan ekstraseluler (Ameer et al. 2011).

Keseimbangan Gibbsdonnan dapat menyebabkan adanya perbedaan kadar antara natrium di dalam intravaskuler dan interstitial, sedangkan transpor aktif dari natrium keluar sel yang bertukar dengan masuknya kalium ke dalam sel pada pompa ion (Na^+ dan K^+) akan menyebabkan perbedaan kadar natrium pada cairan ekstraseluler dan intraseluler (Tobergte & Curtis 2013). Keseimbangan antara natrium yang masuk dan keluar dari dalam tubuh digambarkan dengan jumlah natrium dalam tubuh. Natrium masuk dalam tubuh melalui epitel mukosa pada saluran cerna dengan proses difusi, sedangkan keluar melalui ginjal atau saluran cerna maupun keringat pada permukaan kulit. Input dan output natrium dalam tubuh mencapai 48-144 mEq per hari.

Tabel 2.1 Kadar Elektrolit dalam cairan ekstraseluler dan cairan intraseluler (Yaswir & Ferawati 2012)

	Plasma mEq/L	Cairan Interstitial mEq/L	Cairan Intraseluler mEq/L
Na ⁺	140	148	13
K ⁺	4,5	5,0	140
Ca ²⁺	5,0	4,0	1x10 ⁻⁷
Mg ²⁺	1,7	1,5	7,0
Cl ⁻	104	115	3,0
HCO ₃	24	27	10
SO ₄ ²⁺	1,0	1,2	--
PO ₄ ²⁻	2,0	2,3	107
Protein	15	8	40
Anion Organik	5,0	5,0	--

2.5 Konduktivitas

Gerakan ion dalam larutan dapat diketahui dengan mengukur konduktivitas listrik dari larutan elektrolit tersebut. Perpindahan kation menuju elektroda bermuatan negatif dan anion menuju elektroda bermuatan positif akan membawa melalui larutan yang dinamakan proses transport (Riyanto 2012).

Pengukuran dasar yang digunakan untuk mempelajari gerakan ion adalah pengukuran tahanan listrik larutan. Teknik standarnya dengan memasukkan sel ke dalam satu sisi jembatan tahanan, kemudian mencari titik keseimbangan. Dalam teknik tersebut, harus digunakan arus bolak-balik (AC). Jika digunakan arus searah (DC), maka akan terjadi elektrolisis dan polarisasi, yaitu modifikasi komposisi lapisan muatan yang bersentuhan dengan elektroda. Penggunaan arus bolak-balik pada frekuensi sekitar 1 kHz dapat menghindari polarisasi karena perubahan yang terjadi pada separuh siklus akan dibatalkan oleh separuh siklus yang kedua .

2.5.1 Konduktivitas Larutan

Konduktansi larutan (G) merupakan kebalikan dari tahanan (R), dimana semakin besar tahanan maka semakin rendah konduktansinya. Satuan tahanan dinyatakan dalam Ohm (Ω), maka konduktansi dinyatakan dalam Mho (Ω^{-1}) atau dalam satuan

internasionalnya adalah Siemens (S), dimana $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$) (Halliday & Resnick 2013).

Jika tahanan (R) berbanding lurus dengan resistivitas bahan (ρ) dan pertambahan panjang (l) sampel dan berbanding terbalik dengan luas permukaan (A) (Giancoli 2005), sehingga dituliskan:

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \quad (2.10)$$

Dimana konduktivitas (κ) merupakan kebalikan dari konstanta perbandingan ρ , sehingga diperoleh persamaan berikut:

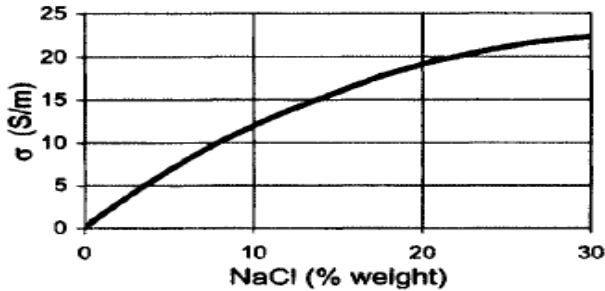
$$R = \frac{1}{\kappa} \times \frac{l}{A} \quad (2.11)$$

atau

$$\kappa = \frac{l}{RA} \quad (2.12)$$

dengan tahanan dalam satuan Ω dan $\frac{l}{A}$ dalam dimensi m , maka satuan konduktivitas (κ) adalah S.m^{-1} atau sering juga dinyatakan dalam satuan S.cm^{-1} .

Konduktivitas listrik suatu larutan adalah besaran fisis kelistrikan yang menyatakan kemampuan suatu bahan dalam menghantarkan listrik. Faktor yang mempengaruhi konduktivitas salah satunya adalah konsentrasi larutan atau jumlah ion (Juansah 2013). Arus listrik yang mengalir dalam larutan elektrolit berbeda dengan arus yang mengalir pada suatu logam konduktor. Arus listrik pada larutan elektrolit disebabkan karena adanya konduksi ion. Pada Gambar 2.3 konduktivitas total suatu larutan bergantung pada ion-ion yang bergerak bebas di dalam larutan tersebut yang dipengaruhi oleh konsentrasi, aktivitas, muatan dan mobilitas ion-ion tersebut (Grimnes, Sverre and Martinsen 2008).



Gambar 2.6 Grafik Hubungan Konduktivitas terhadap Konsentrasi NaCl (Martinsen 2000)

Konduktivitas molar (sebanding dengan konduktansi) merupakan konduktivitas per mol zat terlarut per volume seperti persamaan 2.11. Tabel 2.2 menunjukkan nilai ketetapan konduktivitas molar dari beberapa ion, sehingga jika konsentrasi larutan diketahui maka konduktivitas total larutannya pun dapat dihitung.

$$\Lambda_0 = \frac{\kappa}{c} \quad (2.13)$$

Dimana κ adalah konduktivitas larutan (S/m), c adalah konsentrasi larutan (M) dan Λ_0 adalah konduktivitas molar (S/m) per (mol/L) (Grimnes, Sverre and Martinsen 2008).

Tabel 2. 2 Konduktivitas Molar Beberapa Ion Penyusun Larutan pada suhu 25⁰C (Grimnes, Sverre and Martinsen 2008).

Cation	Λ_0	Hydration no.	Anion	Λ_0	Hydration no.
H ⁺ /H ₃ O ⁺	350	–	OH ⁻	198	
Na ⁺	50	5	Cl ⁻	76	0
K ⁺	74	4	HCO ₃ ⁻	45	0
Ca ²⁺	119	10	CO ₃ ²⁻	72	0