

BAB 2

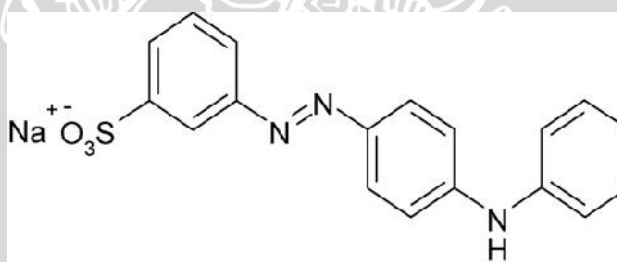
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metanil Yellow

Metanil yellow adalah suatu zat pewarna sintesis berbentuk serbuk berwarna kuning kecoklatan, larut dalam air, sedikit larut dalam benzene, eter, dan agak larut dalam aseton dan memiliki bobot molekul sebesar 375,38 g/mol (Sabnis, 2008). Metanil yellow dapat larut dengan baik dalam air sehingga penyebarannya akan cepat dan memiliki nilai kelarutan dalam air sebesar 20 g/L (Merck, 2010). Metanil yellow dapat menyebabkan iritasi pada mata, kulit dan saluran pernafasan. Metanil yellow dapat menyebabkan tumor dalam berbagai jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan atau jaringan kulit (Wirasto, 2008).

Metanil yellow adalah pewarna azo sintesis yang digunakan secara luas untuk mewarnai bermacam-macam bahan makanan yang berbeda di banyak negara berkembang misalnya manisan buah, nasi kuning, dan rempah-rempah seperti bubuk kunyit, jeruk atau permen berwarna kuning. Metanil yellow berbahaya bagi kesehatan karena dapat menyebabkan kerusakan irreversibel dalam sistem tubuh termasuk peroksidasi lipid di hati, kerusakan testis, pergantian parameter hematologi, peningkatan berat badan, serum glukosa, serum anorganik fosfor, kalsium, LDH dan kolesterol otak, hati maupun jantung serta menurunnya total jumlah eritrosit dan hemoglobin yaitu normokromik makrositik anemia dalam penggunaan jangka panjang (Pratim et al, 2013).

Ikatan azo dalam suatu molekul pewarna azo, merupakan ikatan paling tidak stabil sehingga dapat dengan mudah diurai oleh enzim azo-reduktase yang terdapat dalam tubuh mamalia, termasuk manusia yang dapat dijumpai pada beberapa organ, antara lain hati, ginjal, paru-paru, jantung, otak, limpa, dan jaringan otot. Pada mamalia, enzim azo-reduktase (dengan berbagai aktivitasnya) setelah ikatan azo terurai secara enzimatik, maka bagian amina aromatik akan diabsorpsi oleh usus dan diekskresikan melalui urin. Oleh karena beberapa produk hasil degradasi pewarna azo diketahui bersifat mutagenik atau karsinogenik, maka beberapa pewarna azo kemudian dilarang digunakan dalam pangan (Badan Pengawas Obat dan Makanan, 2011). Struktur kimia dari metanil yellow dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur Metanil Yellow (Sleiman, 2007)

2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda selektif ion merupakan suatu tipe elektroda yang merespon secara selektif aktivitas dari suatu ion tertentu (Day and Underwood, 2002). Elektroda selektif ion banyak digunakan karena memiliki sensitivitas, ketepatan yang relatif tinggi, selektifitas serta batas deteksi yang cukup rendah (Atikah, 1994).

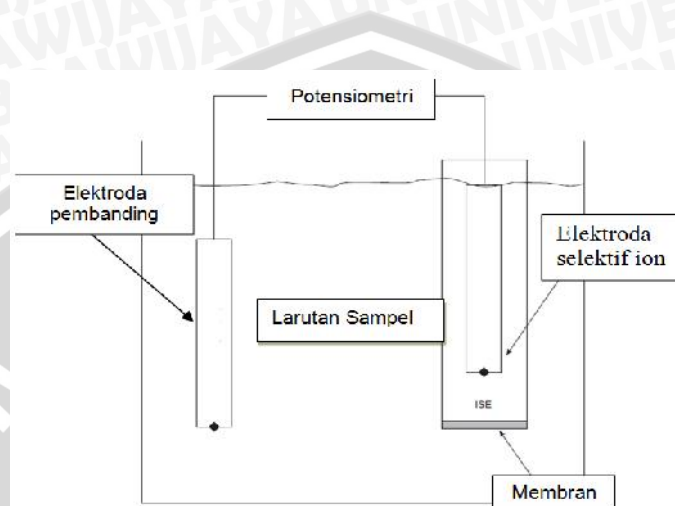
Sifat yang harus dimiliki membran selektif ion agar ESI memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang akan disensor, meliputi (Lakshminarayanaiah, 1976):

- a) Bersifat hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik yang tinggi
- b) Dapat menghantarkan listrik meskipun kecil $\approx 10^6 (\Omega \text{ ohm})^{-1}$ yang dapat ditimbulkan karena adanya migrasi ion-ion serta dapat dicapai dengan porositas rendah yang memiliki kerapatan muatan tinggi
- c) Dapat bereaksi dengan ion analit melalui 3 tipe mekanisme yakni pertukaran ion, kompleksasi dan kristalisasi
- d) Fluks perpindahan kecil yang dapat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-pemlastis
- e) Sifatnya lentur (fleksibel) sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi (bukan merupakan faktor utama yang menentukan selektivitas ESI)
- f) Stabil terhadap pH, larutan yang mengandung bahan organik serta oksidator

ESI tipe kawat terlapis merupakan tipe ESI yang menggunakan membran yang terdiri dari bahan elektroaktif khusus dalam polimer tipis yang berpendukung lapisan film dan secara langsung dilapiskan pada konduktor logam. Konduktor yang pada umumnya digunakan pada ESI tipe kawat terlapis meliputi kawat platina, akan tetapi perak, grafit maupun tembaga juga dapat digunakan (Wygladacs, 2005).

Analisis menggunakan ESI dilakukan yaitu dengan pengukuran potensial elektrokimia yang terdiri dari dua elektroda yaitu elektroda pembanding yang

bertindak sebagai anoda dan elektroda selektif ion (ESI) yang bertindak sebagai katoda (Harvey, 2000). Rangkaian ESI tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Rangkaian Alat Pengukuran ESI (Harvey, 2000)

Kelebihan dari ESI tipe kawat terlapis yaitu memiliki karakteristik sama maupun dapat lebih baik daripada ESI tipe tabung, tidak memerlukan larutan pembanding dalam, mampu menentukan konsentrasi analit dalam jumlah renik, murah, pembuatannya sederhana, mudah dibawa, sampel yang digunakan hanya sedikit, dan memiliki usia pemakaian relatif lama (>6 bulan) (Bailey 1976).

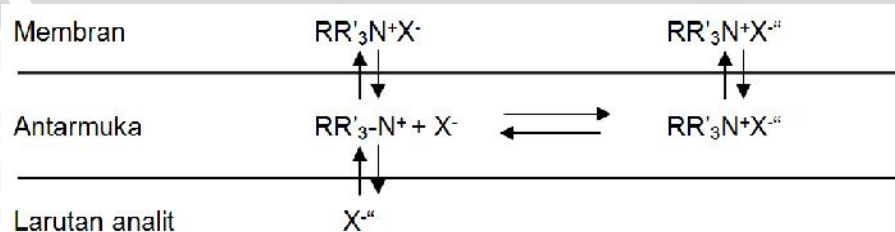
2.3 Membran ESI

Membran adalah komponen penting dari ESI yaitu suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan. Adanya transpor massa dari satu fasa ke fasa lain disebabkan oleh gaya dorong seperti perbedaan konsentrasi, tekanan maupun potensial listrik dimana kinerja membran dinyatakan oleh permeabilitas dan selektivitas membran dengan ion yang disensor (Mulder, 1996 dalam tesis Kurniasih, 2012). Elektroda selektif ion bermembran cair adalah suatu elektroda yang membrannya

berupa cairan senyawa organik dengan berat molekul tinggi dan tidak larut dalam air sehingga memungkinkan terjadinya pertukaran ion antara ion bebas dalam larutan yang diukur dengan ion-ion pada molekul senyawa aktif membran (Day dan Underwood, 2002).

Umumnya, membran ESI bersifat permselektif yakni memiliki matriks dengan gugus ionik tetap, sehingga membran bermuatan tetap. membran akan menjadi media bagi transpor ion-ion tertentu untuk melakukan pertukaran secara spesifik dalam rentang konsentrasi tertentu (Zulkarnain, 2011).

Pada bagian luar membran akan bersentuhan langsung dengan larutan, maka *carrier* membran mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran. Hal tersebut dapat menyebabkan permukaan membran bermuatan positif sehingga anion-anion dari ion sejenis yang berasal dari larutan bermigrasi menuju permukaan membran. Selanjutnya ion-ion saling menggantikan posisinya untuk berikatan dengan gugus tetap membran dan pertukaran ion ini akan terus berlangsung sampai mencapai kesetimbangan elektrokimia. Kesetimbangan ini akan menghasilkan nilai beda potensial pada antarmuka membran larutan (Bailey, 1976). Mekanismenya reaksi pertukaran ion yang terjadi dapat dinyatakan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Mekanisme Reaksi Pertukaran Ion (Bailey, 1976)

Pengukuran potensial sel elektrokimia menggunakan indikator ESI dan elektroda pembanding akan menghasilkan beda potensial dimana beda potensial yang terukur adalah beda potensial antara ESI dengan elektroda pembanding yang ditulis dalam persamaan 2.1 (Bailey, 1976):

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ESI}} - E_{\text{pembanding}} \quad (2.1)$$

Jadi potensial elektroda pembanding ($E_{\text{pembanding}}$), potensial kawat Pt dengan permukaan membran ($E_{\text{M(internal)}}$) dan potensial membran dengan larutan analit ($E_{\text{M(eksternal)}}$) dapat dinyatakan dengan persamaan 2.2 (Bailey, 1976):

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{pembanding}} - (E_{\text{M(internal)}} + E_{\text{M(eksternal)}}) \quad (2.2)$$

Secara termodinamika, $E_{\text{M(eksternal)}}$ akan berhubungan dengan aktivitas dari sisi membran sehingga persamaan 2.2 akan dapat dinyatakan oleh persamaan 2.3 (Bailey, 1976) :

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{M(internal)}} + j + \frac{2,303 RT}{nF} \log a_x - E_{\text{pembanding}} \quad (2.3)$$

$E_{\text{M(internal)}}$, $E_{\text{pembanding}}$ dan nilai j adalah konstanta yang diasumsikan memberikan harga tetap sebagai potensial standar sel, maka harga potensial sel yang terukur dapat dinyatakan dengan persamaan 2.4 (Bailey, 1976) :

$$E = E^0 \pm \frac{2,303 RT}{nF} \log a_{x\text{-air}} \quad (2.4)$$

dimana E = beda potensial sel; E^0 = potensial standar sel; R = konstanta gas ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T = suhu (K); F = bilangan Faraday ($96,485 \text{ Cmol}^{-1}$); n = muatan anion/kation analit; a_x = aktivitas anion target.

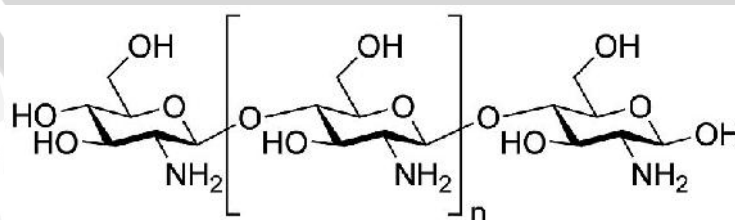
2.4 Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Terlapis

Elektroda selektif ion terdiri dari badan elektroda, konduktor elektronik kawat platina (Pt), membran yang digunakan sebagai bahan pengenal (sensor ion) dalam ESI terdiri dari *carrier* membran, pendukung polimer PVC, *plasticizer* DOP dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) serta penggunaan plastik polietilen sebagai badan elektroda ESI, karena bersifat inert dan merupakan isolator yang baik (Lakshminarayanaiah, 1976), sedangkan konduktor logam yang digunakan dalam ESI kawat terlapis adalah kawat platina, selain itu juga dapat digunakan perak, tembaga dan grafit. Platina merupakan logam yang memiliki sifat konduktivitas yang baik dan bersifat inert (Pouretedal, 2006).

Carrier membran merupakan komponen penting dalam pembuatan ESI. Pemilihan *carrier* membran akan mempengaruhi respon dan selektivitas kinerja ESI. *Carrier* membran yang baik mampu berfungsi sebagai adsorben maupun penukar ion (Gupta, 2007). Bahan yang dapat digunakan sebagai *carrier* membran antara lain kitosan dan aliquid 336. Kitosan adalah turunan kitin yang mudah mengalami degradasi biologis, tidak toksik, biokompatibel dan banyak digunakan dalam bidang farmasi, pengolahan air limbah serta bioteknologi (Shetty, 2006). Kitosan berbentuk padatan amorf berwarna putih kekuningan, larut pada pelarut organik asam seperti asam format atau asam asetat pada pH di bawah 6, tetapi tidak larut dalam air dan kelarutan kitosan paling baik dalam larutan asam asetat 2% (Nurfirahma, 2011). Gugus amina bebas pada molekul kitosan dapat diprotonasi menjadi ($-NH_3^+$) pada larutan asam dan dapat mengikat senyawa bermuatan negatif. Sedangkan pada larutan alkali, kitosan bermuatan negatif karena adanya disosiasi gugus CH_2OH atau adsorpsi OH dari larutan untuk menghilangkan senyawa bermuatan positif (Cheung, 2002). Gugus fungsi

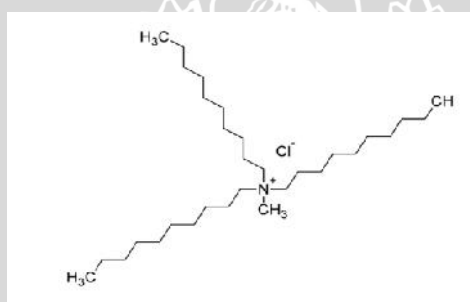
kitosan (gugus hidroksil primer pada C6, gugus hidroksil sekunder pada C3 dan gugus amino pada posisi C2) sehingga membran ESI dapat memberikan sensitivitas dan selektivitas baik, menghantarkan listrik meskipun kecil, tetapan dielektrik tinggi dan bersifat hidrofobik (Skoog *et al.*, 1998). Kitosan dapat dimanfaatkan sebagai penukar ion karena memiliki gugus ($-NH_2$) yang muatannya dapat berubah tergantung kondisi pH. Kitosan dapat dimodifikasi sebagai penukar ion melalui pengubahan gugus ($-NH_2$) pada kitosan menjadi gugus bermuatan positif ($-NH_3^+$). Jika kurang dari pKa, maka gugus ($-NH_3^+$) yang terbentuk akan lebih banyak dan sebaliknya apabila lebih dari nilai pKa maka gugus ($-NH_3^+$) yang terbentuk lebih sedikit sehingga mempengaruhi banyaknya ion analit yang akan diikat oleh membran (Zulkarnain 2011).

Kitosan terdiri dari rangkaian polimer (kopolimer) dengan berat molekul yaitu 50-2000 kilo Dalton (kDa) (Jones, 2004). Berat molekul akan mempengaruhi kelarutan dimana kelarutan yang terjadi dikarenakan protonasi gugus amin bebas ($-NH_2$), sehingga membuat kitosan larut dalam larutan asam organik atau mineral dengan pH <6,5 dan tidak dapat larut dalam pH tinggi (Benavente, 2008). Berdasarkan nilai pKa (6,5), spesi meliputi NH_3^+ (pada pH 1-3), NH_2 (pH 7-13), dan NH_3^+ atau NH_2 (pH 4-7) (Pourjavadi, 2006). Struktur kimia kitosan ditunjukkan oleh Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur Kitosan (Jones, 2004)

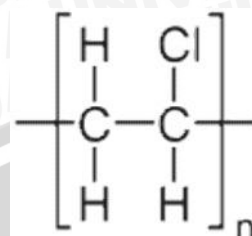
Carrier membran yang juga digunakan adalah aliquat 336. Aliquat 336 memiliki rumus kimia $(\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]\text{Cl})$, yang merupakan garam ammonium kuarterner tidak larut dalam air dan memiliki rantai panjang sehingga memiliki berat molekul besar. Struktur ammonium memiliki muatan positif sehingga dapat membentuk garam dengan anion analit (Covington, 2006). Jumlah aliquat 336 yang digunakan sebagai *carrier* untuk berbagai jenis ESI supaya dihasilkan ESI yang ideal adalah 4%. Besarnya parameter kelarutan aliquat 336 adalah $9,5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (Atikah, 1994). Struktur kimia aliquat 336 ditunjukkan oleh Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur Aliquat 336 (Cognis, 2006)

Bahan pendukung bertujuan untuk meningkatkan kestabilan mekanik dan homogenitas membran. Ada beberapa bahan pendukung polimer yang dapat digunakan dalam membran antara lain polivinil klorida, polivinil alkohol (PVA), poliamida, polieter, polisiklosan dan PMMA. Bahan pendukung yang dipilih adalah PVC yang banyak digunakan pada membran ESI karena memiliki pori-pori kecil (Lewis, 1997 dalam Zulkairnain 2011) stabil dalam kondisi asam atau basa (Souza, *et al*, 2006), bersifat hidrofobik sehingga tidak *swelling* (Sombastri, 2008), T_g dari PVC relatif tinggi (80°C) sehingga bersifat kaku. Selain itu PVC sebagai matriks akan membentuk fasa membran yang tidak larut dalam air, tidak

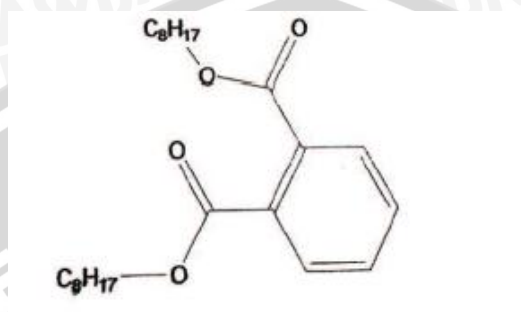
mudah menguap yang memiliki parameter kelarutan sebesar $9,45 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ (Atikah, 1994). Struktur kimia dari PVC dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur kimia PVC (Souza, et al, 2006)

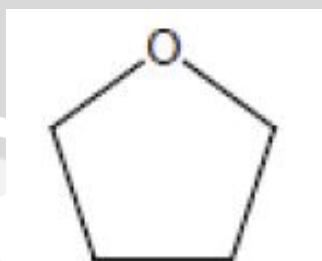
Plasticizer merupakan bahan yang ditambahkan pada polimer untuk meningkatkan fleksibilitas polimer dan mengurangi temperatur dari transisi gelas pada membran. *Plasticizer* yang baik adalah mampu melarutkan bahan elektroaktif, tidak mudah menguap dan tidak larut dalam larutan analit. Bahan *plasticizer* yang dapat digunakan meliputi dioktilftalat (DOP), dibutilftalat (DBP), *di-2-ethylhexyphthalate* (DEHP), *di-2-ethylhexyladipate* (DOA) dan *di-2-ethylhexylterephthalate* (TDHP) (Zulkarnain, 2011). Bahan *plasticizer* yang banyak digunakan pada ESI adalah DOP ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$) yang merupakan diester aromatik dengan viskositas yang tinggi (81,4 cp) pada temperatur 20°C (Sax dan Lewis, 1987), memiliki berat molekul 390,56 g/mol dan volatilitas rendah 4,5%. Selain itu DOP memiliki kelarutan dalam air yang kecil yaitu 0,01% dan harga parameter kelarutan $7,9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ (Atikah, 1994). DOP juga tidak mudah menguap dan memiliki tetapan dielektrik kategori rendah 5,0 (Tehrani, et. al., 2010). Tujuan penambahan DOP pada membran dilakukan untuk mengurangi kekakuan sehingga membran menjadi lebih elastis dan mampu mengkondisikan temperatur transisi gelas di bawah temperatur kamar agar membran yang terbentuk mampu menghantarkan listrik sehingga memungkinkan adanya mobilitas ion-ion (Zulkarnain, 2011) sehingga untuk membuat membran menjadi

homogen dengan penggunaan PVC, maka diperlukan penambahan bahan *plasticizer* lebih banyak dua kali daripada jumlah PVC (Shamsipur, 2007 dalam Faridbod, et al, 2008). Struktur kimia DOP ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Struktur kimia DOP (Nurfirahma, 2011)

Pelarut yang digunakan untuk melarutkan membran adalah THF. Tetrahidrofuran (THF) merupakan senyawa organik heterosiklik dengan rumus kimia $(CH_2)_4O$ yang memiliki nilai tetapan dielektrik 7,6, viskositas rendah dan harga parameter kelarutan THF sebesar $9.10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. THF juga memiliki titik didih 66°C dan berat molekul yaitu 72,12 g/mol, larut dalam air dan memiliki densitas sebesar 2,5. Penggunaan THF pada pembuatan membran ESI bertujuan menghomogenkan komponen membran ESI dimana penggunaan PVC yang merupakan asam lewis, maka akan diperlukan pelarut yang bersifat basa lewis seperti THF (Lazo, 2000). Struktur kimia THF ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Struktur kimia THF (Lazo, 2000)

2.5 Pengaruh Temperatur

Kontrol terhadap temperatur dapat digunakan sebagai variasi dimana dalam parameter ini, temperatur dapat menyebabkan kesalahan dalam pengukuran secara signifikan. Perubahan 1°C suhu sampel dapat menyebabkan kesalahan pengukuran $>4\%$, sedangkan perubahan suhu 10°C pada suhu sampel akan dapat mengubah harga faktor *Nernst* 1 mV/dekade. Pengaruh temperatur pada harga faktor *Nernst* dapat dihitung dengan persamaan *Nernst* yaitu faktor *Nernst* = $2,303 RT/nF$ (Rundle, 2003). Pengaruh temperatur terhadap kinetika pertukaran ion merupakan hal penting dikarenakan dapat terjadi peningkatan substansial dalam difusi ion (Covington, 2006). Selain itu juga diketahui bahwa temperatur tinggi dapat menyebabkan membran polimer melepaskan sifat-sifat gelasnya sehingga fleksibilitas berkurang dan menjadi kurang hidrofobik. Apabila *carrier* membran terdistribusi ke fase air, maka mobilitas ion pada antarmuka membran dapat terhambat sehingga akan mempengaruhi pertukaran ion pada membran maupun larutan analit (Zulkarnain, 2011).

2.6 Pengaruh pH

Perubahan pada pH akan mempengaruhi pengukuran ESI sehingga diperlukan penentuan pH optimum agar ESI dapat bekerja dengan maksimal. Apabila pH terlalu rendah, maka dapat menurunkan kerja ESI. Pada pH rendah disebabkan adanya gangguan aktivitas ion H^+ , sedangkan pada pH terlalu tinggi dipengaruhi oleh aktivitas ion OH^- dimana hal tersebut akan mengubah potensial ion spesifik yang diukur (Covington, 2006), misalnya pada $\text{pH} > 8$ akan terjadi penurunan potensial (slope negatif) karena adanya gangguan dari ion hidroksida

(Ardakani, 2004). Pada kondisi pH asam, membran memiliki gugus bermuatan positif tetap yaitu NH_3^+ dengan kation ion hidrogen sebagai koion (ion yang memiliki muatan sama dengan muatan gugus ionik membran) dan ion pada larutan analit sebagai ion kontra. Saat difusi terjadi, maka ion kontra dan koion dalam jumlah yang sama. Saat konsentrasi koion rendah dan gugus NH_3^+ besar, maka akan terjadi penetralan muatan dengan cara pengikatan ion kontra oleh gugus NH_3^+ dan koion akan ditolak keluar membran (tolakan Donnan) (Atikah, 1994). Sehingga perlu untuk menentukan kisaran pH optimum supaya ESI yang dihasilkan dapat bekerja tanpa gangguan ion hidrogen.

Menurut Kaban (2009), biopolimer pada kitosan dimanfaatkan sebagai penukar ion karena memiliki gugus NH_2 yang dapat berubah muatan tergantung dari pH. Modifikasi dari kitosan sebagai penukar ion dipengaruhi oleh pH dimana pada pH dengan nilai kurang dari nilai pK_a (pK_a 6,5), gugus NH_3^+ yang terbentuk akan lebih banyak, sedangkan apabila diatas nilai pK_a maka gugus NH_3^+ yang terbentuk sedikit. Hal ini dapat mempengaruhi banyaknya ion larutan analit yang dapat diikat oleh membran.