

Pembuatan Sensor Metanil Yellow Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan menggunakan Dioktil Sebakat (DOS) sebagai Plasticizer

Umaningrum, D^{1,2}; Nurmasari, R³; Wardhani, K.A³; Qalby, S³; Tampubulon, T.E³

^{1,3}PS Kimia FMIPA ULM, Jl. A. Yani Km 35,8 Banjarbaru Kalsel 70714

²Laboratorium Instrumentasi Kimia, Laboratorium FMIPA ULM, Jl. A. Yani Km 35,8 Banjarbaru Kalsel 70714

*alamat email korespondensi : dumaningrum@ulm.ac.id

Abstract

The research of preparation of methanyl yellow sensor based on chitosan using dioctyl sebakat(DOS) as a plasticizer has been carried out. The aim of this research to determine the optimum membrane composition and the soaking time. The variation of membrane composition consist of chitosan:PVC:DOS = 3:34:62 (composition 1), 3:35:62 (composition 2), 4:34:62 (composition 3), 4:35:61 (composition 4), 5:33:62 (composition 5), 5:34:62 (composition 6), 5:35:60 (composition 7) were dissolved in THF (1:3). The variation of the soaking time membrane were 10 - 80 minutes. The result showed that the composition 3 (4:34:62) were the optimum membrane composition with the soaking time at 30 minutes.

Keywords: Methanyl Yellow Sensor; Membrane Composition; Soaking Time

Abstrak

Pembuatan sensor metanil yellow tipe kawat terlapis berbasis kitosan telah dilakukan dengan menggunakan dioktil sebakat (DOS) sebagai plasticizer. Tujuan penelitian ini adalah menentukan komposisi campuran membran optimum dan waktu perendaman optimum. Variasi komposisi campuran membran yang digunakan adalah kitosan:PVC:DOS = 3:34:62 (komposisi 1), 3:35:62 (komposisi 2), 4:34:62 (komposisi 3), 4:35:61 (komposisi 4), 5:33:62 (komposisi 5), 5:34:62 (komposisi 6), 5:35:60 (komposisi 7) dilarutkan dalam pelarut THF (1:3). Waktu perendaman membran dilakukan pada rentang waktu 10 - 80 menit. Hasil penelitian menunjukkan komposisi campuran membran optimum yang pada komposisi membran (3) 4:34:62 pada waktu perendaman optimum pada 30 menit.

Kata Kunci : Sensor Methanil Yellow; Komposisi Membran, Waktu Perendaman

1. Pendahuluan

Dewasa ini, sudah banyak terdapat industri di Indonesia, salah satunya yaitu industri makanan atau minuman. Namun tingginya

persaingan dalam pasar membuat beberapa pelaku usaha melakukan segala cara untuk membuat konsumen tertarik dengan produk mereka namun mengesampingkan nilai gizi

dan keamanan dari produk tersebut untuk dikonsumsi [1]. Salah satu penyalahgunaan adalah pemakaian bahan pewarna metanil yellow dalam produk makanan. Metanil yellow bersifat toksik sebagai tumor promoting agent dan stabil apabila dibuat dari asam metanilat dan difenilamin. Pemanfaatan metanil yellow antara lain sebagai pewarna pada wool, nilon, kulit, kertas, cat, aluminium, detergen, kayu, bulu, dan kosmetik [2].

Sejauh ini, metode yang digunakan dalam pengukuran zat warna metanil yellow adalah menggunakan spektrofotometer uv-vis. Metode ini memiliki akurasi yang tinggi, namun kelemahannya yaitu metode ini perlu pereaksi yang cukup banyak, instrumentasi yang mahal, memerlukan tenaga ahli untuk mengoperasikannya, menggunakan pelarut organik yang harganya relatif mahal dan sulit diaplikasikan ke lapangan. Oleh sebab itu, maka diperlukan suatu alat dengan metode sederhana, selektif, sensitif, cepat, murah dalam analisis kuantitatif untuk pengukuran zat warna metanil yellow. Metode tersebut adalah secara potensiometri yaitu menggunakan elektroda selektif ion (ESI) yang merupakan salah satu sensor elektrokimia dengan mengukur perubahan potensial dari larutan analit yang diukur.

Pengukuran secara potensiometri dengan elektroda selektif ion memiliki keunggulan yaitu analisisnya cepat, akurat, selektivitas yang tinggi sehingga tidak memerlukan pemisahan, jangkauan pengukuran yang luas, dan biaya analisis yang [3]. Penelitian penentuan metanil yellow menggunakan sensor antara lain adalah menggunakan carbon quantum dots sebagai elektroda gelas [4], nanosensor dengan ionofor campuran antara calix8 dan nanopartikel Au menggunakan elektroda gelas [5] namun penggunaan elektroda gelas lebih rentan pecah jika dibandingkan dengan menggunakan kawat yang terlapis ionofor, sehingga pada penelitian ini digunakan kawat platina yang terlapis oleh membran.

Sifat hidrofobik dan kelistrikan dari bahan pembentuk membran akan mempengaruhi karakter dari sensor potensiometri. Membran yang digunakan meskipun berukuran kecil namun harus mempunyai sifat penghantar listrik yang baik, tidak larut di dalam air [6]. Bahan pembentuk membran pada elektroda selektif ion harusnya bersifat selektif, lipofil dan reaksinya reversibel dengan analit pada larutan [7]. Selain itu, bahan pembentuk membran merupakan penukar ion yang potensial dan [8]. Salah satu bahan yang bisa digunakan dalam pembuatan

membran adalah penggunaan kitosan sebagai bahan aktif.

Kitosan dengan ion positif mampu berinteraksi dengan ion negatif dari zat warna secara elektrostatis dan pembentukan asosiasi ion [9]. Selain itu kitosan mampu menghantarkan listrik dan bersifat lipofilik yang memungkinkan terjadinya pertukaran ion. Namun, elektroda dengan membran kitosan bisa mengalami kebocoran yang menyebabkan larutan dalam (internal solution) dapat jatuh ke dalam larutan uji. Selain itu, kitosan mudah mengalami swelling dengan air sehingga mampu mengurangi kekuatan mekanik polimer kitosan dan kinerja dari membran [10]. Hal ini dapat dicegah dengan menggunakan polivinil klorida (PVC) sebagai matriks pendukung dan penguat, dengan menambahkan sedikit plasticizer. Plasticizer memiliki peranan penting dalam asosiasi bahan aktif, salah satunya dioktil ftalat (DOP). Salah satu penelitian tentang pembuatan sensor metanil yellow memperoleh komposisi membran optimum kitosan:PVC:DOP = 20:30:50 dengan waktu perendaman selama 40 menit [11]. Namun penggunaan DOP bersifat toksik sehingga pada penelitian ini digunakan dioktil sebakat (DOS) sebagai plasticizer karena sifatnya yang lebih aman.

Waktu perendaman optimum membran bertujuan untuk menentukan lamanya waktu yang digunakan untuk menjenuhkan membran dengan metanil yellow untuk meningkatkan kinerja dari sensor tersebut.

2. Metode Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas yang umum dipakai seperti kaca arloji, gelas piala, pengaduk gelas, erlenmeyer, labu takar, pipet tetes, pipet volume, kawat platina, pH-meter CT Lutron, neraca analitik Merk OHAUSS Model Galaxy TM 160, multimeter digital SANWA CD800A.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan dengan kualitas pro analisis dari Merck, yaitu metanil yellow, HCl, NaOH, polivinil klorida (PVC), dioktil sebakat (DOS), HNO₃, kitosan DD 86%, alkohol, kertas saring dan akuades.

2.2 Prosedur Kerja

2.2.1 Pembuatan Badan Elektroda

Kawat platina sepanjang 10 cm dengan diameter 0,5 mm digunakan untuk pembuatan badan elektroda. Kabel koaksial RG-58 disambungkan ke bagian ujung atas kawat yang telah ditutup dengan plastik polietilen baru kemudian dihubungkan ke

potensiometer digital. Bagian kawat ujung bawah dengan jarak sekitar 1,5 cm dicuci selama 5 menit dengan asam nitrat pekat. Tahap selanjutnya adalah pembilasan menggunakan akuades dan alkohol 96% baru dikeringkan.

2.2.2 Penentuan Komposisi Membran Optimum

Campuran kitosan, PVC dan DOS sebanyak 1 gram dibuat dengan berbagai perbandingan sesuai dengan Tabel 1.

Tabel 1. Variasi Komposisi Membran

Komposisi Membran	Komposisi Bahan (%)		
	Kitosan	PVC	DOS
1	3	34	62
2	3	35	62
3	4	34	62
4	4	35	61
5	5	33	62
6	5	34	61
7	5	35	60

Langkah pertama adalah pengadukan secara merata campuran DOS dan PVC dan dilanjutkan dengan penambahan kitosan kemudian dilakukan pengadukan selama 5 menit hingga homogen. Tahapan berikutnya adalah dengan menambahkan sebanyak 6 mL (1:3) pelarut THF dan diaduk lagi sampai larutan membran tercampur rata. Kawat platina yang telah bersih dan kering dilapisi larutan membran dengan cara dicelupkan ke dalam larutan membran sampai larutan membran menempel. Kawat platina yang telah terlapisi membran kemudian dikeringanginkan selama 30 menit dan dimasukkan ke dalam oven selama 12 jam

pada suhu 50°C. Selanjutnya kawat platina didinginkan dan bagian yang terlapisi membran dicelupkan ke dalam larutan metanil yellow 1 M selama 20 menit. Pengukuran harga potensial dilakukan pada larutan metanil yellow 1.10^{-1} - 1.10^{-8} M untuk masing-masing komposisi dengan 3 kali pengulangan dan dibuat grafik hubungan antara konsentrasi metanil yellow (-log [MY] sebagai sumbu X) terhadap harga potensial (sebagai sumbu Y). Kurva linier dengan harga slope yang mendekati 59,2 mV/dekade konsentrasi (harga Nernst teoritis) menunjukkan komposisi campuran membran

optimum yang dipilih pada proses selanjutnya.

2.2.3 Penentuan Waktu Perendaman Membran Optimum

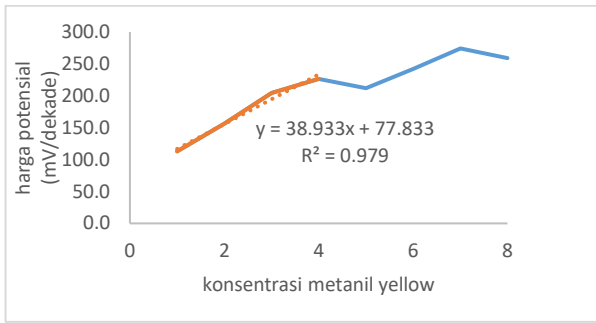
Sensor yang telah dibuat pada komposisi membran optimum dilakukan perendaman dalam larutan metanil yellow 1.10^{-1} - 1.10^{-8} M pada rentang waktu 10-80 menit dengan selang setiap 10 menit. Pengukuran harga potensial dilakukan dengan 3 kali pengulangan pada setiap deretnya dengan dilakukan pengadukan. Berdasarkan data yang diperoleh dibuat grafik sumbu X adalah waktu perendaman (menit) terhadap sumbu Y adalah harga Nernst (mV/dekade konsentrasi). Harga Nernst yang mendekati 59,2 mV/dekade konsentrasi menunjukkan waktu perendaman optimum membran.

3. Hasil dan Pembahasan

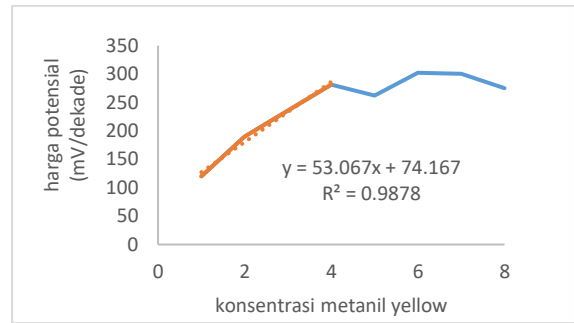
3.1 Komposisi Membran Optimum

Hasil pengukuran harga potensial larutan metanil yellow dengan menggunakan membran campuran antara kitosan, PVC dan DOS dengan beberapa variasi komposisi disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 1. Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa kurva linier yang dijadikan acuan dalam

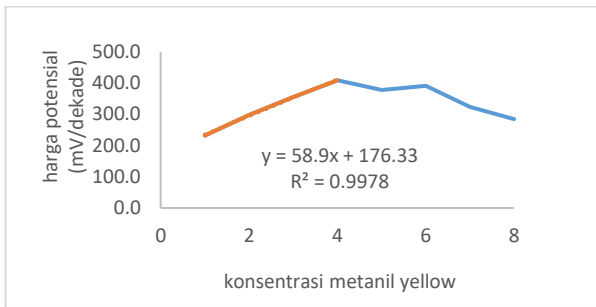
menentukan harga Nernst pada rentang konsentrasi metanil yellow sebesar 1.10^{-1} - 1.10^{-4} M. Berdasarkan Gambar 1 dan Tabel 2 terlihat bahwa komposisi membran optimum sensor metanil yellow yang dibuat adalah membran, yaitu kitosan : PVC : DOS = 4 : 34 : 62 yang memberikan harga Nernst 58,9 mV/dekade mendekati 59,2 mV/dekade konsentrasi yang merupakan harga Nernst teoritis. Faktor penyebab komposisi 3 yang dipilih, antara lain disebabkan oleh pengaruh jumlah kitosan, PVC, DOS dan pengaruh harga Δdm . Jika kitosan yang ditambahkan sedikit, maka ion sulfite pada metanil yellow yang bergerak menuju membran menjadi sedikit dan ini terlihat pada komposisi membran 1 dan 2 yang memberikan harga Nernst di bawah harga Nernst teoritis. Namun jika penambahan kitosan dalam jumlah yang lebih besar maka menyebabkan membran bersifat swelling- dan menjadi kurang hidrofobik. Pergerakan rantai molekul akan bertambah saat membran swelling menyebabkan terjadinya difusi dari ion sulfite pada metanil yellow terikat membran meninggalkan membran sehingga molekul air ataupun ion lain yang ada dalam larutan akan mengisi membran.



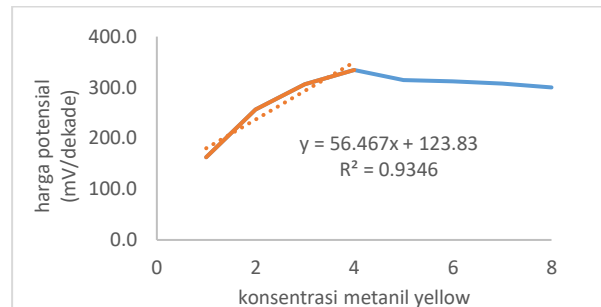
(a)



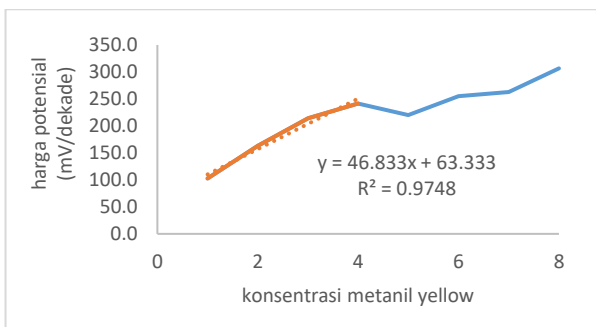
(b)



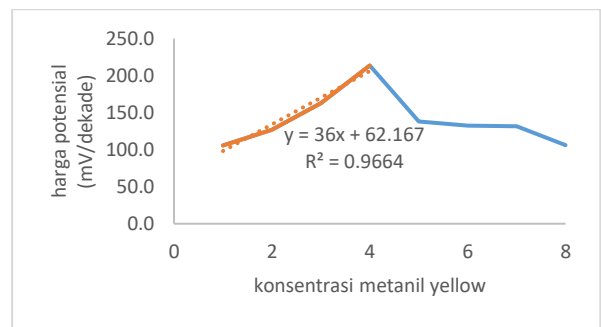
(c)



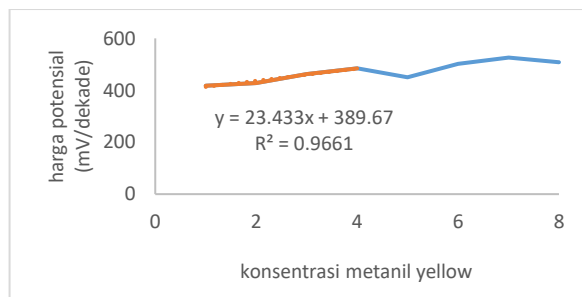
(d)



(e)



(f)



(g)

Gambar 1. Kurva Hubungan Konsentrasi Metanil Yellow terhadap Harga Potensial pada Komposisi Membran Kitosan:PVC:DOS 3 34 62 (a); 3 35 62 (b); 4 34 62 (c); 5 33 61 (e); 5 34 61 (f); dan 5 35 60 (g)

Tabel 2. Komposisi Membran pada Sensor Methanil Yellow yang telah dibuat

Konsentrasi metanil yellow (-log[MY])	Harga potensial metanil yellow pada komposisi membran kitosan:PVC:DOS						
	3 34 62	3 35 62	4 34 62	4 35 61	5 33 62	5 34 61	5 35 60
1	113	120	232	163	103	166	418
2	156	190	298	257	163	239	428
3	205	236	356	306	214	292	463
4	227	282	409	334	242	328	484
5	263	310	470	314	250	345	493
6	242	302	392	312	255	320	502
7	274	300	323	308	263	298	526
8	259	275	284	300	307	297	508
Harga Nernst	38.933	53.067	58.9	56.467	46.833	36	23.433
R2	0.979	0.9878	0.9978	0.9348	0.9748	0.9664	0.9661

Akibatnya pengukuran harga potensial menurun sehingga menghasilkan harga Nernst yang lebih kecil dari harga Nernst teoritis seperti pada komposisi membran 4 - 7.

Besarnya jumlah PVC yang diberikan juga akan mempengaruhi harga Nernst yang diperoleh. Penambahan jumlah PVC yang lebih banyak akan menyebabkan sifat mekanik pada membran lebih kuat dan lebih bersifat hidrofobik sehingga meningkatkan jumlah ikatan dan ion pada rantai molekulnya gerakannya menjadi terbatas. Kitosan yang ada dalam membran akhirnya juga akan mempunyai struktur yang rapat dan kaku sehingga ion-ion yang tertukar menjadi lebih sedikit dan mengakibatkan pengukuran harga potensial menurun dan harga Nernst di

bawah harga Nerst teoritis seperti pada komposisi membran 2,4 dan 7.

Adanya penambahan plastisicer DOS akan membuat membran bersifat lebih lentur dan tidak kaku (rigid). Sifat lentur membran ini dapat mengakibatkan pergerakan bahan aktif dan analit dalam membran menjadi meningkat sehingga konduktivitas membran meningkat dan menyebabkan respon dari ESI meningkat [12]. Hal ini terlihat pada komposisi membran optimum 3 yang memberikan harga Nernst mendekati harga Nerst teoritis.

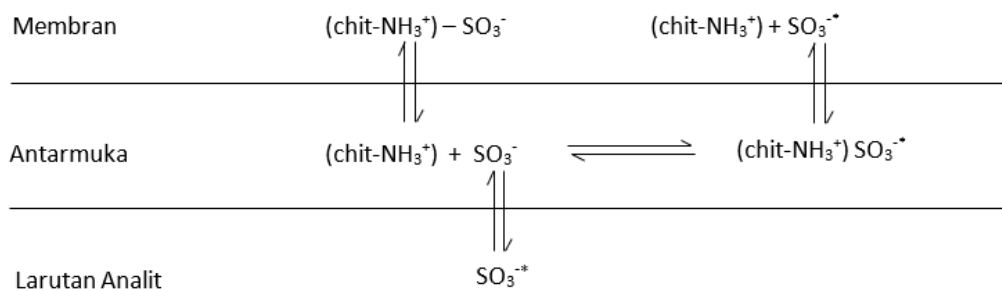
Komposisi membran juga dipengaruhi oleh beda parameter kelarutan bahan aktif dan bahan pendukung (de-dm) atau (Δdm). Membran yang memiliki harga Δdm paling kecil akan lebih homogen sehingga

penyebaran chit-NH_3^{3+} pada permukaan membran lebih merata. Sifat homogenitas membran akan meningkatkan interaksi antara chit-NH_3^{3+} dan ion sulfat pada metanil yellow sehingga pasangan ion yang terbentuk akan meningkat sehingga respon ESI pun akan meningkat. Berdasarkan hasil perhitungan harga Δm pada komposisi 3 sebesar 0,47 lebih kecil dibandingkan dengan komposisi yang lain.

3.2 Waktu Perendaman Membran Optimum

Perendaman merupakan salah satu bagian dari proses menjenuhkan membran dengan ion yang disensornya, yang secara umum berfungsi untuk mengurangi resistensi pada membran yang ditandai dengan peningkatan konduktivitas membran. Kemungkinan mekanisme pertukaran ion pada pengukuran sensor metanil yellow tipe kawat terlapis yang terjadi pada antarmuka membran kitosan (chit-NH_3^{3+}) – SO_3^- dari metanil yellow menjadi (chit-NH_3^{3+}) + SO_3^- pada antarmuka

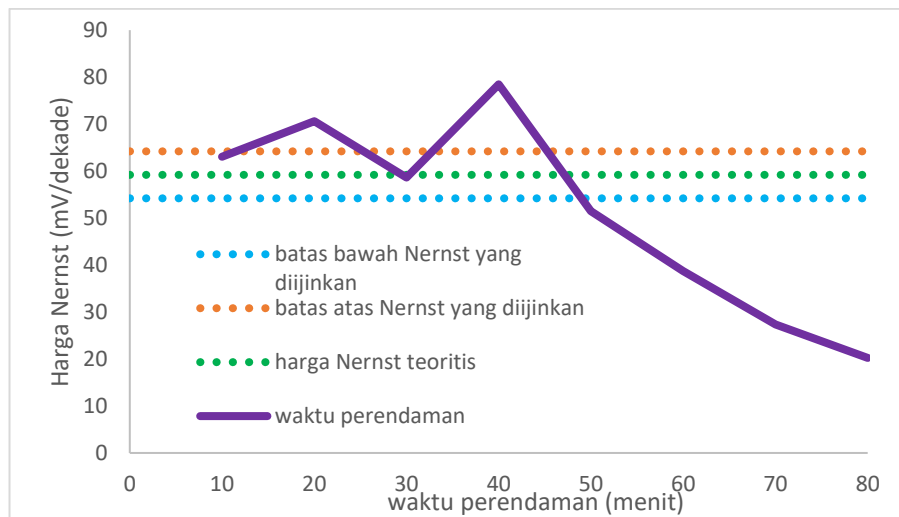
membran–larutan ditunjukkan pada Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa pada saat pengukuran larutan analit dengan sensor metanil yellow, terjadi kontak secara langsung antara sisi-sisi luar membran dengan larutan analit, sedangkan bagian dalam membran mengadakan kontak dengan elektroda pembanding Ag/AgCl yang memiliki potensial yang konstan. Pada sisi luar membran, gugus aktif membran (chit-NH_3^{3+})– SO_3^- akan terdisosiasi menjadi (chit-NH_3^{3+}) + SO_3^- pada antarmuka membran–larutan. Ion SO_3^- pada larutan analit menembus batas antarmuka membran untuk berikatan dengan gugus tetap membran (Chit-NH_3^{3+}) dan ion SO_3^- pada larutan analit mengalami pertukaran dengan SO_3^- pada sisi aktif membran karena adanya perbedaan konsentrasi. Reaksi ini akan berlangsung secara terus-menerus hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia yang menimbulkan beda potensial pada antarmuka membran-larutan analit.



Gambar 2. Kemungkinan Mekanisme Pertukaran Ion pada Antarmuka Membran

Pada penelitian ini perendaman membran dilakukan pada larutan metanil yellow 1 M dengan komposisi membran optimum pada rentang waktu 10 – 80 menit dan kemudian

dilakukan pengukuran harga potensial untuk larutan metanil yellow $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M. Pengaruh waktu perendaman terhadap harga Nernst ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik Optimasi Waktu Perendaman Membran

Berdasarkan Gambar 3 terlihat bahwa waktu perendaman membran optimum pada 30 menit. Harga Nernst yang diperoleh sebesar 58,633 mV/dekade konsentrasi. Artinya, pada saat perendaman 30 menit jumlah air dalam membran sudah pas dalam proses disosiasi agar terbentuk pasangan ion antara ion SO_3^- dengan gugus penukar anion. Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion sulfit pada antarmuka membran dengan ion sulfit pada larutan. Waktu perendaman yang terlalu lama menyebabkan membesarnya pori-pori membran sehingga membran menjadi

menggembung dan pertukaran ion akan sulit terjadi karena terhalang oleh air. Akibatnya sensitivitas membran berkurang sehingga pengukuran harga potensial menurun [13].

4. Kesimpulan

Komposisi membran kitosan : PVC : DOS sebesar 4 : 34 : 62 dengan harga Nernst sebesar 58,9 mV/dekade konsentrasi merupakan komposisi optimum pada sensor metanil yellow tipe kawat terlapis berbasis kitosan menggunakan dioktil sebakat (DOS) sebagai plastisicer dan waktu perendaman membran optimum pada 30 menit.

Ucapan Terimakasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Universitas Lambung Mangkurat yang telah membiayai penelitian ini melalui Skema Pembiayaan DIPA Universitas Lambung Mangkurat Tahun Anggaran 2020 sesuai Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : 023.17.2.6777518/2020 Tanggal 16 Maret 2020 . Juga kepada Laboratorium Kimia Instrumentasi FMIPA ULM yang telah memberikan fasilitas untuk pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] E. Hernawan, V. Meylani, dan P.M. Kamil, "Analisis Zat Aditif Rhodamin B dan Methanyl Yellow pada Makanan yang dijual di Pasaran Kota Tasikmalaya Tahun 2016", *Jurnal Kesehatan Bakti Tunas Husada: Jurnal Ilmu-ilmu Keperawatan, Analisis Kesehatan dan Farmasi*, vol. 17(1), pp. 16-20, Februari 2017.
- [2] B.G. Bhernama, "Analisis Zat Warna Tartrazin pada Jajanan Minuman Ringan Tak Berlabel yang dijual Pedagang Kaki Lima di Banda Aceh", *Riset Kimia*, vol. 9(1), pp. 1-5, Maret 2016.

- [3] I. Awaluddin, A.W. Wahab, dan M. Maming, "Desain Elektroda Selektif Ion Untuk Logam Timbal (II) (ESI-Pb (II)) Menggunakan Ionofor pt-Butilkaliks [4] Arena", *Al-Kimia*, vol. 3(1), pp. 24-33, Juni 2015.
- [4] R.M. Shereema, T.P. Rao, V.B.S. Kumar, T. V. Sruthi, R. Vishnu, G.R.D. Prabhu, S. S. Shankar, "Individual and simultaneous electrochemical determination of metanil yellow and curcumin on carbon quantum dots based glassy carbon electrode", *Mater. Sci. Eng*, 1(93), pp.21–27, December 2018.
- [5] S. Afzal, "A Novel Electrochemical Nanosensor for the Simultaneous of Two Toxic Food Dyes", *ACS Omega*, 5, pp.6187-6193, March 2020.
- [6] Q. Fardiyah, A. Atikah, dan H. Sulistyarti, "Pengaruh Karbon Aktif Terhadap Harga Faktor Nernst Pada Pembuatan Sensor Sulfat Berbasis Zeolit", *Jurnal Sains Dasar*, vol. 3(2), pp. 110-117, Oktober 2014.
- [7] A. Yuntarso, M. Harsini, D. Herawati, dan K. Ngibad, "Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Pb²⁺ Jenis Kawat Perak Terlapis dengan Ionofor 1, 10-dibenzyl-1,10-

- diaza-18-crown-6", *Jurnal Sains Health*, vol. 2(1), pp. 21-30, Maret 2018.
- [8] A. Kembaren, dan R.T. Panggabean, "Pembuatan Elektroda Selektif Ion Cr (VI) dengan menggunakan Membran Kitosan", *Jurnal Pendidikan Kimia*, vol. 6(1), pp. 69-78, April 2014.
- [9] A.F. Rahmawati, dan Q. Fardiyah, "Pembuatan dan Karakterisasi Sensor Potensiometri Rhodamin B Berbasis Kitosan dengan Plasticizer Dioktil Sebakat (DOS)", *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, vol.1(), pp. 78-84, 2013.
- [10] D. Kurniasih, A. Atikah dan H. Sulistyarti, "Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Kromat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan", *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, vol. 7(), pp. 10-19, 2016.
- [11] D. Umaningrum, D. Ariyani, dan R. Nurmasari, "Komposisi Membran Optimum pada Elektrode Selektif Ion Methanil Yellow", *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, vol.9(2), pp. 81-87, 2015.
- [12] H. Chris, "The Bonding between PVC and phtalate esters : Fact or Fiction", Product Stewardship Manager INEOS Vinyls (UK) Ltd : Runcorn UK, 2000.
- [13] M.C.F.C. Felinto, D. F. Parra, D.C.C. Silva, J. Angerami, M.J.A. Oliviera, and A.B Lugao, "The Swelling Behavior of Chitosan Hydrogels Membranes Obtained by UV- and c-Radiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 265, pp. 418-424, 2007.