



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"



Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011

MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANALITIK
(Kode : B-13)

ISBN : 978-979-1533-85-0

ELEKTRODA KARBON TERMODIFIKASI POLIPIROL/EKSTRAK *Brassica chinensis* L. UNTUK PENENTUAN RHODAMIN B MENGGUNAKAN TEKNIK VOLTAMETRI SIKLIS

Jamilatur Rohmah dan Fredy Kurniawan^{1,*}

¹ Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

* Keperluan korespondensi, tel/fax : 0898-3947266, email: fredy@chem.its.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan proses elektropolimerisasi elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. untuk penentuan rhodamin B dengan menggunakan teknik voltametri siklis dalam sel elektrolisis dengan sistem tiga elektroda, yaitu elektroda kerja, elektroda bantu, dan elektroda pembanding. Elektroda karbon dielektropolimerisasi dengan polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. dengan teknik voltametri siklis dengan laju scan 100 mV/s, scanning potensial dari -1 V sampai 1 V, dan elektrolit pendukung buffer fosfat pH 6. Hasil penelitian menunjukkan bahwa elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. memberikan sinyal arus yang lebih tinggi terhadap rhodamin B dibandingkan dengan elektroda karbon dan elektroda karbon polipirol. Rhodamin B dengan konsentrasi 10^{-9} M sampai 10^{-4} M terdeteksi oleh elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. yang ditunjukkan dengan semakin bertambahnya konsentrasi, arus yang dihasilkan semakin meningkat. Limit deteksi rhodamin B diperoleh pada konsentrasi 10^{-9} M dan hasil yang diperoleh mengikuti kurva sigmoidal dengan daerah linear berada pada jangkauan konsentrasi rhodamin B 10^{-8} M sampai 10^{-5} M dengan regresi liniernya sebesar 0,9902 (oksidasi) dan 0,9893 (reduksi). Sensitivitas elektroda karbon sebesar $1,82 \times 10^{-4} \mu\text{Acm}^{-2}\text{M}^{-1}$ (untuk daerah oksidasi) dan $-1,43 \times 10^{-4} \mu\text{Acm}^{-2}\text{M}^{-1}$ (untuk daerah reduksi). Hal ini menunjukkan bahwa elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. dapat digunakan untuk menentukan rhodamin B.

Kata Kunci: *Brassica chinensis* L., Voltametri Siklis, Elektroda termodifikasi, Rhodamin B, Polipirol.

PENDAHULUAN

Modifikasi elektroda telah banyak diterapkan dalam berbagai bidang, diantaranya bidang kesehatan, industri makanan, lingkungan, kontrol proses industri, dll. Penelitian modifikasi elektroda dengan menggunakan enzim peroksidase dari tumbuhan kelompok *Brassicacea* (*horseradish*, *A Armoracia rusticana*) telah dilakukan oleh Bhunia, et al (2002) untuk mendegradasi pewarna industri dan diperoleh hasil yang cukup efektif [1]. De Souza, et al (2002) menggunakan enzim peroksidase untuk mendegradasi pewarna tekstil dan limbah industri, dan diperoleh hasil enzim

peroksidase dapat mengurangi toksisitas limbah [2]. Critchlow, et al (1973) melaporkan elektroda peroksidase dapat mendeteksi hidrogen peroksida dengan limit deteksi 10 nM [3]. Ruzgas, et al (1995) menggunakan HRP (*horseradish peroxidase*) untuk mendegradasi fenol [4]. J. Wang (1993) mengidentifikasi senyawa berbahaya (kalium sianida) [5].

Salah satu tumbuhan kelompok *Brassicacea* adalah *Brassica chinensis* L. tumbuhan ini, selain mengandung protein, lipid, karbohidrat, mineral, vitamin, senyawa metabolit sekunder (pigmen (β -carotene), saponin, senyawa fenolat dalam jumlah yang cukup tinggi, sebagai sumber polifenol,

terutama flavonoid), juga mengandung enzim peroksidase [6,7].

Dari uraian di atas, penggunaan enzim peroksidase dalam modifikasi elektroda memerlukan proses pemurnian enzim, dimana proses ini memerlukan waktu dan tahapan yang panjang serta membutuhkan biaya yang tidak sedikit.

Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi elektroda (elektroda karbon) dengan polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. untuk menentukan rhodamin B. Hipotesis dari penelitian ini adalah ekstrak kasar *Brassica chinensis* L. dapat digunakan untuk menentukan rhodamin B.

Rhodamin B merupakan salah satu pewarna sintetis yang sering disalahgunakan oleh industri kecil dan rumah tangga sebagai pewarna makanan ataupun minuman. Menurut Keputusan Dir. Jend. POM Depkes RI Nomor: 00386/C/SK/II/90 tentang Perubahan Lampiran Peraturan Menteri Kesehatan RI No.239/Men.Kes/Per/V/85, rhodamin B merupakan zat warna tambahan yang dilarang penggunaannya dalam produk-produk pangan. Oleh karena itu, perlu dilakukan monitoring rhodamin B pada produk makanan dan minuman.

Selama ini, analisis untuk mengetahui kandungan rhodamin B dalam makanan ataupun minuman menggunakan KLT, HPLC, dan GC dimana mempunyai beberapa kelemahan yaitu memerlukan waktu analisis yang lama, biaya analisis dan instrumennya cukup mahal, serta membutuhkan operator ahli. Berdasarkan hal tersebut diperlukan adanya alat alternatif yang memudahkan untuk identifikasi adanya pewarna rhodamin B dalam makanan dan minuman yaitu menggunakan metode elektrokimia.

Metode elektrokimia yang banyak dikembangkan yaitu teknik voltametri siklis. Voltametri siklis yang digunakan yaitu sistem tiga elektroda (elektroda kerja, elektroda pembanding

(Ag/AgCl (KCl 3M)), dan elektroda bantu (Pt)). Elektroda kerja yang digunakan yaitu elektroda karbon. Elektroda ini memiliki beberapa kelebihan diantaranya memiliki kisaran potensial yang lebar, arus *background* rendah, murah, dan cocok untuk berbagai sensor dan aplikasi deteksi [8].

Elektroda karbon ini dimodifikasi dengan cara elektropolimerisasi polimer konduktif, polipirol dengan dijabakan ekstrak *Brassica chinensis* L.. Proses elektropolimerisasi dilakukan secara elektrokimia karena memberikan kontrol ketebalan film dan morfologi yang baik [9].

Polimerisasi pirol menyebabkan pirol menjadi bermuatan positif. Terbentuknya muatan positif pada polipirol menyebabkan anion tertentu dapat disisipkan dengan memanfaatkan antaraksi perbedaan muatan untuk dapat menghasilkan polipirol termodifikasi (Gambar 2) [10].

Berdasarkan hal tersebut di atas, tujuan dari penelitian ini adalah memberikan metode yang sederhana dan akurat untuk menentukan rhodamin B dengan menggunakan elektroda karbon yang dimodifikasi dengan polipirol yang dijabakan ekstrak *Brassica chinensis* L. sebagai sisi aktif elektroda karbon.

PROSEDUR PERCOBAAN

1. Bahan

Ekstrak *Brassica chinensis*, sodium hidroksida (Merck), NaH₂PO₄ (Merck), Na₂HPO₄ (Merck), pirol (Merck), isopropanol (Merck), aquades, H₂O₂ 500 µM, batang karbon baterai AAA (Ø 3 mm), amplas silikon karbida *grade* 1200 mess, aquademin.

2. Peralatan

Potensiostat e-DAQ E Corder 410, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, elektroda Pt sebagai elektroda bantu, elektroda karbon sebagai elektroda kerja, pH meter, ultrason cleaner, dan peralatan gelas.

3. Cara Kerja

a. *Isolasi Ekstrak Brassica chinensis L.*

Ekstrak *Brassica chinensis L.* yang digunakan diperoleh dari 50 g *Brassica chinensis* dicuci bersih lalu didinginkan dalam pendingin pada suhu di bawah 0°C selama 24 jam. Kemudian dicairkan dan diblender dalam 100 mL buffer fosfat pH 6 sampai diperoleh *slurry*. Lalu disaring dan filtrat yang diperoleh disentrifuge selama 20 menit dengan kecepatan 10.000 rpm. Supernatan dipisahkan dari residunya dengan cara dekantasi. Supernatan yang diperoleh disentrifuge lagi dengan kecepatan 10.000 rpm selama 10 menit. Supernatan yang diperoleh merupakan ekstrak kasar *Brassica chinensis L.* dan disimpan dalam pendingin pada suhu di bawah 0°C yang selanjutnya digunakan dalam penelitian ini.

b. *Preparasi Elektroda Karbon*

Elektroda karbon yang digunakan diperoleh dari batang karbon baterai AAA bekas. Baterai AAA bekas dibuka dan diambil batang karbonnya. Kemudian batang karbon tersebut dicuci dalam *ultrason cleaner* dengan menggunakan 15 mL isopropanol dan 15 mL aquademin secara berselang-seling sebanyak 15 kali. Batang karbon ini selanjutnya dibungkus dengan kabel *heatsring* dan salah satu permukaannya diampelas dengan amplas grade 1200 mess sampai permukaannya mengkilap. Selanjutnya batang karbon ini siap digunakan sebagai elektroda kerja.

c. *Modifikasi Elektroda Karbon dengan Polipirol*

Modifikasi elektroda karbon (elektroda kerja) dengan polipirol dilakukan dengan mengendapkan permukaan elektroda karbon pada larutan pirol 0,1 M dalam buffer fosfat pH 6 sebagai elektrolit pendukung untuk proses polimerisasi. Proses elektropolimerisasi dilakukan dengan teknik voltametri siklis menggunakan elektroda pembanding (Ag/AgCl (KCl 3M)), dan elektroda bantu (Pt) yang dihubungkan dengan potensiostat yang terhubung dengan PC. *Scanning* potensial elektropolimerisasi dilakukan

dari -1 V sampai 1 V dengan laju 100 mV/s sebanyak 25 siklis dan stabilisasi dengan buffer fosfat pH 6 sebanyak 15 siklis, sehingga dihasilkan elektroda karbon termodifikasi polipirol.

d. *Modifikasi Elektroda Karbon dengan Polipirol/Ekstrak Brassica chinensis L.*

Modifikasi elektroda karbon dengan polipirol/ekstrak *Brassica chinensis L.* dibuat dengan mengendapkan permukaan elektroda karbon pada larutan pirol 0,1 M yang terdapat 180 µL ekstrak kasar *Brassica chinensis L.* yang sudah ditambahkan H₂O₂ 500 µM dan sebagai pelarutnya buffer fosfat pH 6. Proses elektropolimerisasi dilakukan dengan teknik voltametri siklis menggunakan elektroda pembanding (Ag/AgCl (KCl 3M)), dan elektroda bantu (Pt) yang dihubungkan dengan potensiostat yang terhubung dengan PC. *Scanning* potensial elektropolimerisasi dilakukan dari -1 V sampai 1 V dengan laju 100 mV/s sebanyak 25 siklis dan stabilisasi dengan buffer fosfat pH 6 sebanyak 15 siklis, sehingga dihasilkan elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis L.*

e. *Penentuan Kadar Rhodamin B menggunakan elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak Brassica chinensis L.*

Penentuan kadar rhodamin dengan menggunakan elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis L.* dilakukan dengan teknik elektropolimerisasi voltametri siklik dengan menggunakan sistem tiga elektroda yang telah dihubungkan dengan potensiostat yaitu Ag/AgCl (KCl 3 M) sebagai elektroda pembanding, platina sebagai elektroda bantu dan elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis L.* sebagai elektroda kerja untuk menentukan rhodamin B pada berbagai konsentrasi (10⁻⁹ M sampai 10⁻⁴ M dalam buffer fosfat pH 6) yang dioperasikan pada *scanning* potensial dari -1 V sampai 1 V dan laju *scan* 100

mV/s sebanyak 5 siklus. Langkah ini juga dilakukan pada elektroda karbon dan elektroda karbon termodifikasi polipirol sebagai elektroda kerja dan hasil voltamogram ketiga elektroda ini dibandingkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini mengkaji tentang modifikasi elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. dengan menggunakan proses elektropolimerisasi. Proses elektropolimerisasi dilakukan dengan teknik voltametri siklis, sehingga informasi kualitatif tentang proses redoks yang terlibat dalam proses polimerisasi dapat teramati. Selanjutnya dapat dilihat perbedaan yang muncul terhadap elektroda karbon, elektroda karbon termodifikasi polipirol, dan elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L..

Proses elektropolimerisasi elektroda karbon dilakukan sebanyak 15 siklus. Pada siklus pertama sampai dengan yang kedua merupakan proses oksidasi awal pirol membentuk kation dan bereaksi dengan pirol lain dalam larutan membentuk oligomer. Antaraksi kuat antara pelarut dengan radikal kation maupun kemampuan anion untuk aktif merupakan langkah awal yang memungkinkan proses polimerisasi terjadi, sehingga energi aktivasi tinggi diperlukan saat itu [11]. Mekanisme pembentukannya menurut Harold seperti pada Gambar 1.

Ekstrak *Brassica chinensis* L. yang digunakan sebagai bahan aktif akan teroksidasi oleh agen pengoksidasi hidrogen peroksida dan akan tereduksi kembali ke bentuk awal dengan adanya transfer dua elektron dari rhodamin B sebagai substrat donor elektron dan menghasilkan substrat radikal. Reduksi pada potensial katodik di permukaan elektroda menghasilkan sejumlah arus yang dikonversikan sebagai konsentrasi substrat.

Hasil voltamogram gabungan dari elektroda karbon, elektroda karbon termodifikasi polipirol, dan elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. (Gambar 3) menunjukkan bahwa elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. memberikan respon yang paling tinggi dalam menentukan rhodamin B pada konsentrasi 10^{-9} M yang ditandai dengan tingginya puncak arus anoda dan katoda dibandingkan dengan elektroda karbon dan elektroda karbon termodifikasi polipirol. Hal ini disebabkan karena adanya polipirol sebagai matrik yang menjebak ekstrak *Brassica chinensis* L. sehingga tidak terdenaturasi dan sifatnya yang polimer konduktif sebagai mediator transfer elektron antara pusat redoks enzim dan permukaan elektroda [10]. Sedangkan pada elektroda karbon, tidak dapat menentukan rhodamin B 10^{-9} M yang ditandai dengan tidak adanya puncak oksidasi reduksi pada voltamogram siklisnya.

Voltamogram pada Gambar 4 merupakan voltamogram deteksi rhodamin B pada konsentrasi 10^{-9} M sampai 10^{-4} M dengan elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. Voltamogram tersebut menunjukkan peningkatan puncak arus oksidasi reduksi voltamogram yang sebanding dengan peningkatan konsentrasi [10]. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. dapat digunakan untuk mengidentifikasi rhodamin B. Selanjutnya dari hasil voltamogram yang diperoleh, untuk puncak arus oksidasi maksimum mengikuti kurva sigmoid (Gambar 5) dengan daerah linier berada pada jangkauan konsentrasi rhodamin B 10^{-8} M sampai 10^{-5} M, dengan regresi linier sebesar 0,9902 (Gambar 6) yang menunjukkan bahwa ada korelasi antara konsentrasi rhodamin B dengan kuat arus yang dihasilkan, yaitu dengan semakin bertambahnya

konsentrasi rhodamin B, maka arus yang dihasilkan semakin meningkat. Puncak arus reduksi maksimum juga mengikuti kurva sigmoid dengan daerah linier yang sama dengan daerah linier puncak oksidasi dengan regresi liniernya sebesar 0,9893. Dari hasil voltamogram dapat diketahui limit deteksi elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. yaitu pada konsentrasi rhodamin B 10^{-9} M (Gambar 4). Berdasarkan kurva garis linier, sensitivitas elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. yang telah dibuat adalah sebesar $1,82 \times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (untuk daerah oksidasi) dan $-1,43 \times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (untuk daerah reduksi). Sensitivitas ini menunjukkan bahwa elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. yang telah dibuat dapat digunakan untuk menentukan rhodamin B.

KESIMPULAN

Elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. dapat digunakan untuk menentukan larutan rhodamin karena memberikan respon yang jauh lebih baik dibanding elektroda karbon dan elektroda karbon termodifikasi polipirol.

Puncak arus oksidasi maksimum mengikuti kurva sigmoid dengan daerah linier berada pada jangkauan konsentrasi rhodamin B 10^{-8} M sampai 10^{-5} M, dengan regresi linier sebesar 0,9902. Puncak arus reduksi maksimum juga mengikuti kurva sigmoid dengan daerah linier yang sama dengan daerah linier puncak oksidasi dengan regresi liniernya sebesar 0,9893. Limit deteksi elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. yaitu pada konsentrasi rhodamin B 10^{-9} M. sensitivitas elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. yang telah dibuat adalah sebesar $1,82 \times 10^{-4} \mu\text{A}$

$\text{cm}^{-2} \cdot \text{M}^{-1}$ (untuk daerah oksidasi) dan $-1,43 \times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (untuk daerah reduksi).

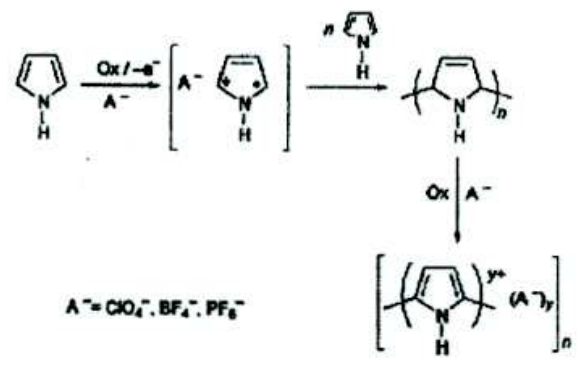
UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Ketua lab. PHKI ITS dan Kalab Kimia Analitik ITS yang telah memberikan atas sarana dan prasarana yang menunjang penelitian, serta tim Chemo-biosensor ITS.

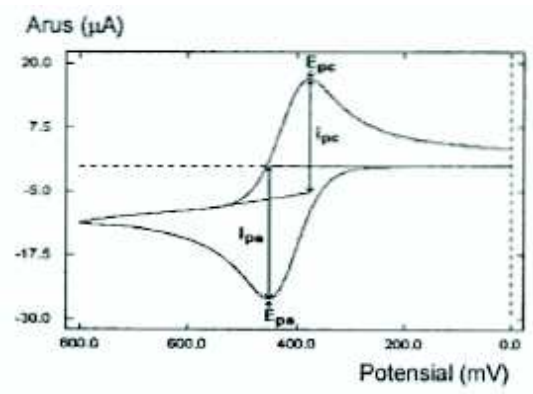
DAFTAR RUJUKAN

- [1] Bhunia, A., Durani, S., Wangikar, 2002, *Biotechnology and Bioengineering*, 72, 562-506.
- [2] De Souza, S.M.A.G.U., Forgiarini, E., & De Souza, A.A.U., 2007, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 1073-1078.
- [3] Critchlow, J.E., Dunford, H.B., 1972, *J.Biol.Chem.*, 247, 3703.
- [4] Ruzgas, T., Csöregi, E., Emnéus, J., Gorton, L., 1996, *Anal. Chim. Acta.*, 330, 123-138.
- [5] J. Wang., Q. Chen., 1993, *Anal. Chem.*, 65, 2698.
- [6] J.W. Fahey, 2003, *Brassicas*, USA, Elsevier Science Ltd.
- [7] Cartea, M.E., Fransisco, M., Soengas, P., Velasco, P., 2011, *Molecules*, 16, 251-280.
- [8] Wang, J. (1994),” *Analytical Chemistry*, VCH Publisher, p.94.
- [9] Kurniawan, F., Buchori dan Noviandri I., 2007, *Jurnal Matematika, Ilmu Pengetahuan Alam, dan Pengajaran.*, Vol.36, No.1, 103-111.
- [10] Yu, E.H., and Sundmacher, K., 2007, *Trans IChem*, 85, 489-493.
- [11] Suratman, A., Buchari, Noviandri, Gandasasmita, 2004, *Indo. J. Chem.*, 4, 2, 117-124

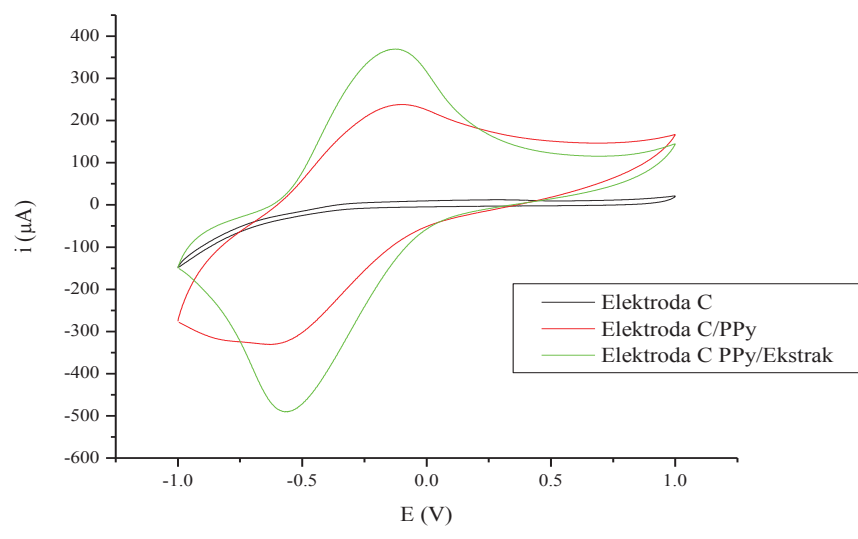
LAMPIRAN



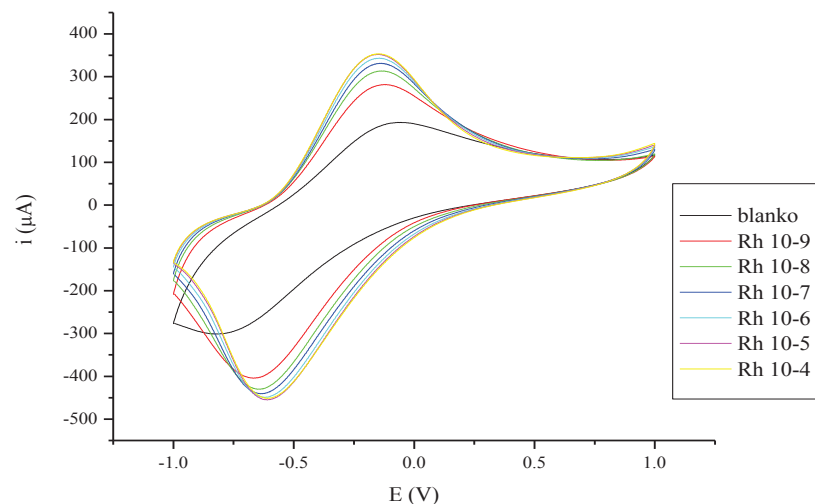
Gambar 1. Elektropolimerisasi berdasarkan Reynold.



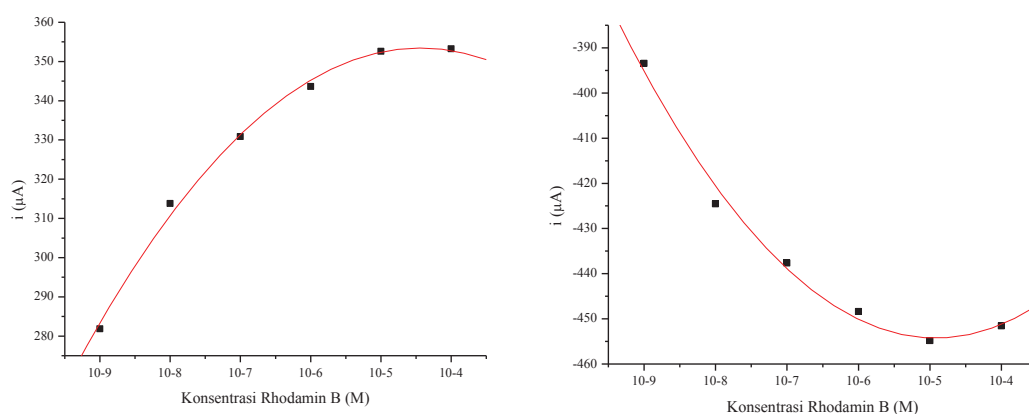
Gambar 2. Voltamogram voltametri siklis



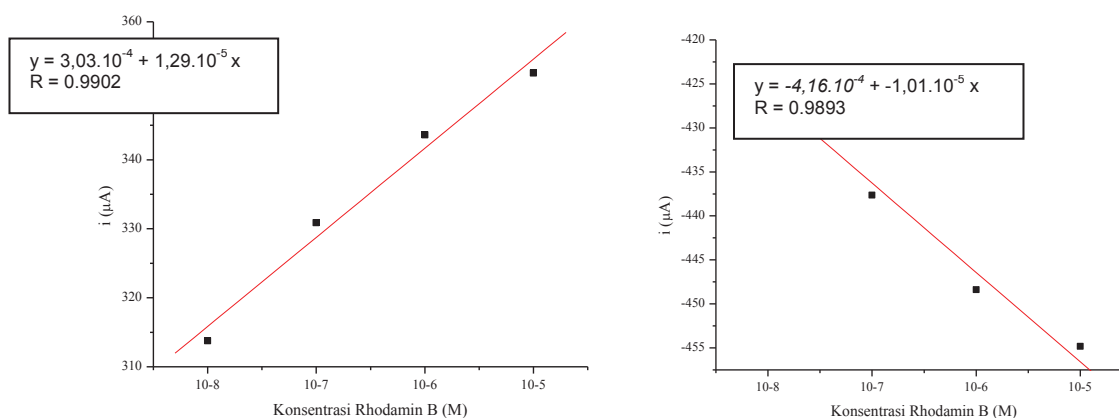
Gambar 3. Voltamogram gabungan dari elektroda karbon, elektroda karbon termodifikasi polipirol, dan elektroda karbon termodifikasi polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. dalam menentukan rhodamin B pada konsentrasi 10^{-9} M.



Gambar 4. Voltamogram penentuan rhodamin B pada konsentrasi 10^{-9} M sampai 10^{-4} M dengan elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. pada laju scan 100 mV/s.



Gambar 5. Sinyal arus dari elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. terhadap rhodamin B 10^{-9} M sampai 10^{-4} M pada puncak oksidasi-reduksi maksimum voltamogram.



Gambar 6. Grafik Linier elektroda karbon polipirol/ekstrak *Brassica chinensis* L. terhadap rhodamin B 10^{-8} M sampai 10^{-5} M pada puncak oksidasi-reduksi maksimum voltamogram.