

## SINTESIS ESTER DERIVATIF ASAM HUMAT DAN APLIKASINYA SEBAGAI IONOFOR PADA ELEKTRODA SELEKTIF ION $Fe^{3+}$ BERBASIS MEMBRAN CAIR

Dhony Hermanto, Dwi Siswanta, dan Muhali

Jurusan Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Kimia, Universitas  
Gadjah Mada, Yogyakarta - Indonesia

### ABSTRAK

Sintesis ester derivatif asam humat dan aplikasinya sebagai ionofor pada elektroda selektif ion  $Fe^{3+}$  berbasis membran cair telah dikembangkan. Sintesis ester derivatif asam humat dilakukan dengan mengoptimasi variasi komposisi dan mengevaluasi kondisi optimum eksperimen. Ester derivatif asam humat diimobilisasikan ke dalam polimer membran dengan teknik enkapsulasi. Polimer membran terdiri dari 32% PVC, 64% plasticizer seperti ortho-nitrofeniloktyleter (o-NPOE) dan di-oktilphtalat (DOP), 2% anion lipofilik seperti sodium tetrafenilborat (NaTPB) dan asam oleat, dan 2% ionofor. Beberapa faktor yang mempengaruhi respon ESI antara lain pH, larutan dalam dan waktu.

Karakteristik analitik dari elektroda selektif ion  $Fe^{3+}$  meliputi koefisien selektifitas potensiometri, kisaran linier dari pengukuran, faktor Nernst, limit deteksi, reproduibilitas, dan usia pemakaian membran ESI telah diamati. Koefisien selektifitas potensiometri ditentukan dengan metode larutan terpisah (SSM) dengan konsentrasi ion utama dan ion pengganggu dibuat sama yaitu 0,1 M. Kisaran linier dari pengukuran, faktor Nernst, limit deteksi, dan reproduibilitas membran ESI ditentukan dengan pengukuran potential sel (emf) pada kisaran konsentrasi ion logam utama (ion  $Fe^{3+}$ )  $10^{-1}$ - $10^{-7}$  M. Usia pemakaian membran elektroda mengindikasikan tidak adanya perbedaan yang signifikan dari faktor Nernst.

Hasil penelitian ini menunjukkan respon membran selektif terhadap ion  $Fe^{3+}$  dengan waktu respon  $\pm 50$  detik. Respon potensiometri dari sensor bergantung pada larutan pH sampel. Faktor Nernst membran ESI adalah  $\pm 19$  mV per decade pada kisaran linier  $10^{-1}$  -  $10^{-7}$  M dengan rata-rata koefisien variansi (Kv) lebih kecil 5%. Usia pemakaian membran elektroda selektif ion  $Fe^{3+}$  adalah 5 minggu.

**Kata kunci:** Ester derivatif asam humat, ionofor, ESI, PVC membran, ion  $Fe^{3+}$ .

### PENDAHULUAN

Dewasa ini berbagai penelitian yang menggunakan asam humat telah banyak dilakukan. Selama ini asam humat dijadikan sebagai adsorben untuk logam-logam seperti  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , dan lain-lain (Alimin, 2000). Asam humat telah diimobilisasikan pada PAH (*poly ethilamine hydrochloride*) dalam sensor pestisida [1] dan multi layer film asam humat sebagai material membran dalam sensor glukosa [2]. Hal ini didasari oleh karakteristik asam humat yang memiliki situs aktif dalam senyawanya seperti adanya atom O pada -OH dan -COOH, dan atom N.

Berdasarkan hal di atas, dengan melihat gugus fungsional utama asam humat (-COOH) [3], maka dalam penelitian ini asam humat dimodifikasi dengan tujuan untuk mengurangi karakter hidrofilik senyawa tersebut sehingga dapat diaplikasikan sebagai komponen membran dengan tetap memiliki kemampuan untuk mengikat logam. Asam humat dimodifikasi melalui reaksi esterifikasi yaitu reaksi perubahan gugus fungsi -COOH pada asam humat dengan suatu alkohol, dalam berbagai optimasi perlakuan baik komposisi reagen, katalis, waktu yang dibutuhkan selama sintesis maupun temperatur. Selanjutnya derivat ester senyawa humat yang dihasilkan digunakan sebagai ionofor dalam suatu membran sensor.

Perkembangan ESI dewasa ini bertujuan untuk meningkatkan selektivitas dan sensitivitas dengan jalan sintesis dan karakteristik ionofor baru [4]. Penggunaan etil humat sebagai ionofor membran sensor pada elektroda selektif ion diharapkan dapat memberikan selektivitas dan sensitivitas yang baik terhadap satu logam target.

## METODE PENELITIAN

Asam humat diperoleh dengan menghidrolisis garam humat (Natrium humat) (Merck) dalam suasana asam.  $K_2CO_3$ ;  $Na_2CO_3$ ;  $Li_2CO_3$ ;  $AgNO_3$ ;  $CaSO_4$ ;  $PbSO_4$ ;  $CuSO_4$ ;  $NiSO_4$ ;  $ZnSO_4$ ;  $Al(OH)_3$ ;  $La_2O_3$ ;  $Cr(NO_3)_3$ ;  $Fe(NO_3)_3$  (*General Purpose Reagent*); PVC (Polivinil klorida); THF (tetrahidrofur); o-NPOE (*ortho-nitro phenyl octyl ether*); DOP (*dioctyl phthalate*); Etanol absolut (99%); NaOH (Natrium hidroksida); HCl (Hidrogen klorida) (37%) dan  $H_2SO_4$  (Hidrogen sulfat) (Merck), akuabides.

IR Shimadzu, pH dan ion meter merk TOA *Electronic Ltd* model IM-20E, Elektroda pembanding Ag-AgCl merk TOA No. HS-305DS, stirrer dan hot plate merk IKA Combimag-RET motor, *stopwatch*, set alat refluk, corong pisah, penyaring buchner.

### 1. Sintesis ester derivatif asam humat

Ester derivatif asam humat diperoleh melalui reaksi esterifikasi dengan jalan mereaksikan asam humat dan alkohol (etanol). Asam humat dan etanol ini direfluks dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat (66%) dengan ratio 1:50:4 selama 5 jam pada temperatur  $60^\circ C$ . Hasil yang diperoleh disaring dan diekstrak ke dalam kloroform-air dengan ratio 1. Kloroform diuapkan pada temperatur kamar, dan hasil yang diperoleh dikarakterisasi dengan IR spektroskopi.

### 2. Pembuatan membran ESI

Membran polimer cair dibuat dengan mencampurkan ester derivatif asam humat (ionofor), o-NPOE dan DOP (*plasticizer*), PVC, NaTPB dan asam oleat (anion lipofilik) dengan berat keseluruhan 100 mg [5]. Campuran masing-masing membran tersebut dimasukkan ke dalam botol dengan diameter 10 mm dan ditambahkan THF 1 mL.

Tabel 1. Komposisi membran cair ESI

M	PVC	Iono for	Plasticizer		Anion Lipofilik	
			o-NPOE	DOP	Na-TPB	As. Oleat
I	32	2	64	-	2	-
II	32	2	-	64	2	-
III	32	2	64	-	-	2
IV	32	2	-	64	-	2

Campuran tersebut diaduk perlahan hingga homogen kemudian ditutup dan dilubangi pada bagian penutupnya. Selanjutnya THF diuapkan pada temperatur kamar selama  $\pm 24$  jam. Membran transparan akan terbentuk ( $\pm 0,2-0,3$  mm). Membran yang terbentuk dipotong sesuai ukuran badan elektroda dan dan dilekatkan pada ujung badan elektroda. Larutan  $M^{n+}$  sebagai larutan internal dimasukkan kedalam badan elektroda dan difungsikan sebagai elektroda kerja

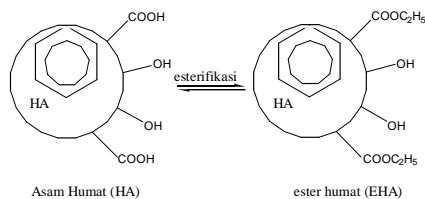
## PROSEDUR PENGUKURAN

Elektroda kerja dengan membran ESI dan elektroda referen (elektroda pembanding) Ag-AgCl merk TOA No. HS-305DS digunakan dalam ion meter

merk TOA Electronic Ltd model IM-20E digunakan dalam pengukuran logam analit.

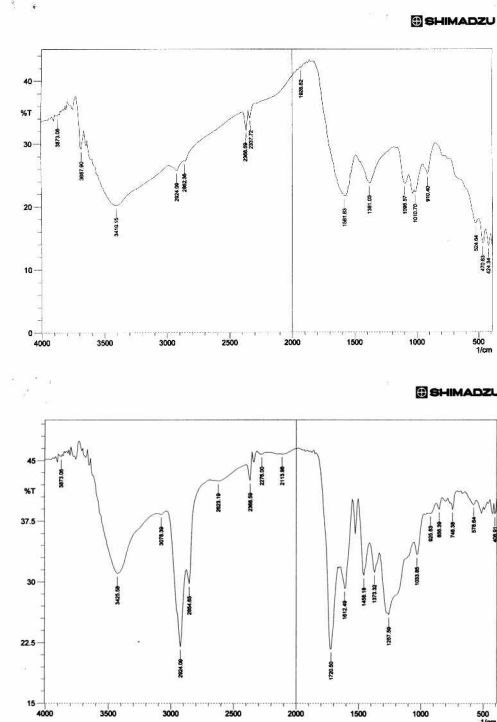
## HASIL DAN DISKUSI

Reaksi esterifikasi adalah menitik beratkan pada mekanisme pada gugus (-COOH) dengan alkohol, tanpa melihat gugus R (rantai samping) dari senyawa tersebut. Gugus -COOH merupakan gugus karboksil dari asam humat yang mengalami reaksi langsung dengan etanol pada kondisi optimumnya dapat membentuk ester derivatif asam humat [6].



Gambar 1. Reaksi esterifikasi asam humat

Suatu senyawa ester karboksilat dapat terbentuk dari reaksi langsung antara senyawa asam karboksilat dengan alkohol. Jadi, senyawa ester derivatif asam humat diidentifikasi dari hasil reaksi yang terbentuk antara asam humat dengan alkohol (etanol) dan berkataliskan asam atau basa pada temperatur tertentu melalui analisis IR. Analisis ini didasarkan pada bilangan gelombang tertentu sesuai dengan gugus fungsional yang terkandung dalam struktur dari senyawa tersebut.

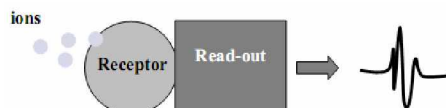


Gambar 2. Spektra IR (a) Asam humat (Merck) dan (b) Ester derivatif asam humat

Ester derivatif asam humat memiliki kelarutan yang sangat baik didalam pelarut organik, ini dapat dilihat dari homogenya kelarutan tersebut. Selain ditentukan dengan baik atau tidaknya kelarutan suatu ionofor pada pelarut

organik, ini juga disesuaikan dengan baik tidaknya ionofor tersebut dalam homogenisasi pada membran. Ester derivatif asam humat yang diperoleh ini dapat homogen dengan komponen-komponen penyusun membran yang lain, sehingga baik digunakan sebagai ionofor pada membran ESI.

Teknik enkapsulasi yang digunakan untuk memerangkap atau menjerat reagen kimia atau ionofor (ester derivatif asam humat) di dalam sebuah membran sensor semipermeabel. Ester derivatif asam humat dapat terdistribusi sempurna pada saat pembuatan membran sensor tersebut, sehingga diharapkan dapat memberikan respon yang baik di dalam penyensorannya pada ESI. Gambar 3 menunjukkan penyensoran pada ESI dengan reseptor yang selektif berinteraksi dengan ion logam dan metode ini dilanjutkan read-out dalam perubahan sinyal fisik [7].

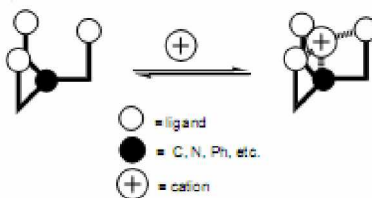


Gambar 3. Penyensoran pada ESI

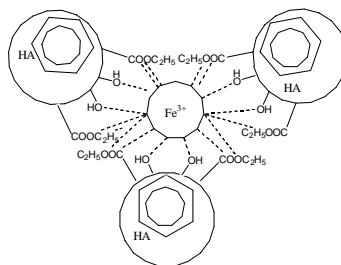
Menurut teori asam basa Lewis, senyawa ester turunan asam humat ini memiliki atom O dan N yang merupakan atom donor (basa Lewis) sehingga dapat berfungsi sebagai ionofor pada membran ESI. Berdasarkan teori HSAB atau prinsip Pearson, di mana situs aktif pada ester derivatif asam humat baik -OH dari fenolat maupun -COOR yang merupakan basa Lewis keras yang cenderung akan membentuk ikatan dengan asam Lewis keras (ion logam  $Fe^{3+}$ ).

Kompleks ion logam  $Fe^{3+}$  (*guest*) dengan ester derivatif asam humat (*host*) yang dalam hal ini sebagai ionofor atau ligan dapat dipertimbangkan sebagai model *host-guest* di mana ion logam  $Fe^{3+}$  merupakan bola yang terperangkap dalam suatu struktur semacam lobang (*cavity*) dari molekul ester derivatif asam humat yang memiliki rantai siklik atau terbuka. Sisi *cavity* ini mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif seperti oksigen dari ester derivatif asam humat dan -OH fenolat yang digunakan untuk berinteraksi dengan ion logam  $Fe^{3+}$ [8-9].

Kompleks ion logam dengan ligan yang dipertimbangkan sebagai model *host-guest* seperti yang terlihat pada Gambar 4. dan Gambar 5. Sisi *cavity* pada ligan mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif dalam hal ini oksigen yang digunakan dalam interaksinya dengan ion logam  $Fe^{3+}$ .



Gambar 4. Tripodal reseptor berinteraksi dengan ion logam tunggal



Gambar 5. Model kompleks Ion logam  $Fe^{3+}$  (*guest*) dengan ester derivatif asam humat (*host*).

Karakteristik paling penting dalam menentukan kualitas ESI adalah koefisien selektivitas potensiometri,  $\log K_{ij}^{pot}$ . Nilai koefisien selektivitas menentukan tingkat selektivitas ion utama (i) terhadap ion-ion pengganggu (j). Koefisien selektivitas ESI ditentukan dengan menggunakan metode larutan terpisah (SSM) sesuai dengan rekomendasi IUPAC [10].

Berdasarkan data pada Tabel 2. dan Tabel 3. menunjukkan bahwa membran I, II, III, dan IV selektif terhadap ion logam utama  $Fe^{3+}$  relatif terhadap ion pengganggu. Ini berarti bahwa ionofor yang digunakan (ester derivatif asam humat) memiliki kemampuan yang baik dalam membedakan dan membentuk kompleks dengan ion  $Fe^{3+}$  dari pada ion-ion pengganggu yang lain.

Tabel 2. Nilai koefisien selektivitas ESI  $Fe^{3+}$  terhadap  $K^+$   
Ag I AgCl I 3M KCl II Larutan Uji I Membran I 1 M KCl I AgCl I Ag

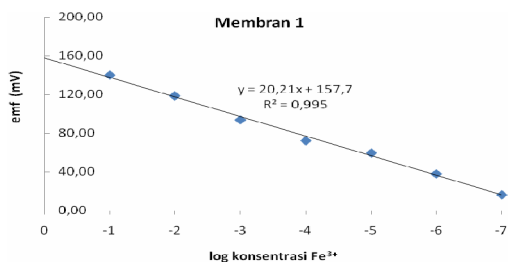
Logam	$\log K_{ij}^{pot}$			
	Membran 1	Membran 2	Membran 3	Membran 4
$K^+$	0,00	0,00	0,00	0,00
$Na^+$	0,04	-0,01	0,11	0,00
$Li^+$	0,16	0,04	0,29	-0,01
$Ag^+$	-0,03	0,10	0,28	-0,01
$Ca^{2+}$	0,17	0,44	0,93	-0,23
$Pb^{2+}$	0,08	0,44	0,95	-0,18
$Cu^{2+}$	0,06	0,45	0,79	-0,15
$Ni^{2+}$	0,23	0,46	0,93	-0,23
$Zn^{2+}$	0,26	0,39	0,50	-0,37
$Al^{3+}$	0,42	0,65	2,08	-0,17
$La^{3+}$	0,52	0,51	2,06	-0,32
$Cr^{3+}$	0,53	1,01	3,00	0,01
$Fe^{3+}$	0,63	1,57	3,19	0,11

Tabel 3. Nilai koefisien selektivitas ESI  $\text{Fe}^{3+}$  terhadap  $\text{Fe}^{3+}$   
 Ag I AgCl I 3M KCl II Larutan Uji I Membran I 0,1 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  I AgCl I Ag

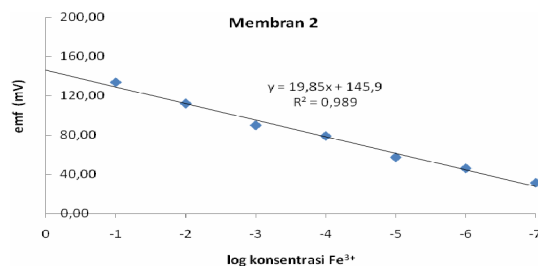
Logam	$\log K_{i,j}^{\text{pot}}$			
	Membran 1	Membran 2	Membran 3	Membran 4
$\text{Fe}^{3+}$	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{K}^+$	-3,90	-3,41	-3,66	-2,48
$\text{Na}^+$	-4,20	-3,29	-3,86	-2,17
$\text{Li}^+$	-4,14	-3,07	-2,71	-2,22
$\text{Ag}^+$	-3,64	-2,96	-2,62	-2,46
$\text{Ca}^{2+}$	-1,62	-1,37	-3,16	-2,58
$\text{Pb}^{2+}$	-0,98	-2,24	-2,67	-2,47
$\text{Cu}^{2+}$	-1,65	-1,40	-2,60	-2,21
$\text{Ni}^{2+}$	-0,89	-0,94	-2,87	-2,20
$\text{Zn}^{2+}$	-1,82	-2,15	-4,70	-2,43
$\text{Al}^{3+}$	-0,43	-0,16	-1,32	-1,15
$\text{La}^{3+}$	-0,86	-2,36	-0,72	-0,48
$\text{Cr}^{3+}$	-0,39	-0,83	-0,51	-0,35

Kurva kalibrasi elektroda selektif ion  $\text{Fe}^{3+}$  untuk masing-masing membran linier pada konsentrasi ion  $\text{Fe}^{3+}$   $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$  M dengan limit deteksi  $1 \times 10^{-7}$  M dengan rata-rata koefisien variansi (Kv) lebih kecil 5%.

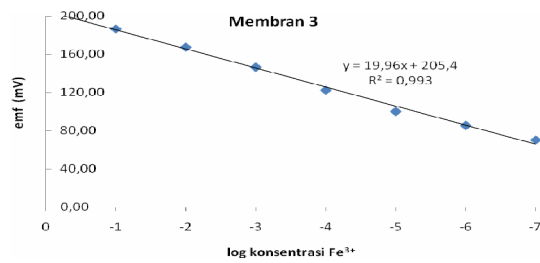
a. Kurva kalibrasi membran 1



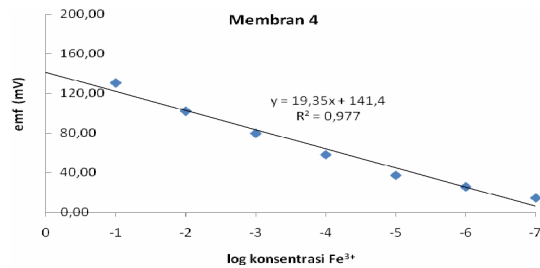
b. Kurva kalibrasi membran 2



### Kurva kalibrasi membran 3



### d. Kurva kalibrasi membran 4



Gambar 6. Kurva kalibrasi elektroda selektif ion Fe<sup>3+</sup> Grafik potensial sel terukur emf terhadap logaritma aktivitas ion (a<sub>i</sub>) Fe<sup>3+</sup> merupakan garis lurus dengan slope sesuai atau mendekati faktor Nernst. Slope respon elektrode selektif ion Fe<sup>3+</sup> yang menggunakan membran 1, 2, 3, dan 4 masing-masing adalah 20,21; 19,85; 19,96 dan 19,35 mV perdekade dengan waktu respon ±50 detik. Kurva kalibrasi masing-masing membran pada elektroda selektif ion Fe<sup>3+</sup> memiliki faktor Nernst yang masih bersesuaian secara teoritis untuk ion trivalent ± 19,72 mV perdekade.

pH optimum untuk pengukuran potensial ESI adalah 3. Optimum membran ESI baik digunakan selama 5 minggu. Usia pemakaian elektroda membran matriks PVC umumnya terbatas disebabkan oleh elusi perlahan komponen membran (ionofor dan *plasticizer*) ke dalam larutan sampel [11]. Usia pemakaian ESI sangat bergantung pada sifat mekanik membran ESI misalnya kelenturan membran, daya tahan membran terhadap senyawa organik, oksidator, keasaman larutan, serta tingkat kelarutan membran dalam fasa air [12].

### KESIMPULAN

Ester derivatif asam humat dapat disintesis dari asam humat. Ester derivatif asam humat dapat membentuk membran lipofil yang homogen, sehingga bisa digunakan sebagai komponen membran untuk ESI. Faktor Nernst membran ESI adalah ±19 mV per decade pada kisaran linier 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-7</sup> M dengan rata-rata koefisien variansi (Kv) lebih kecil 5%. Waktu respon membran ESI ±50 detik. Optimum membran ESI baik digunakan selama 5 minggu.

### DAFTAR PUSTAKA

- Crespilho, F.N., Zukolotto, V., Siqueira, J.R., Constantino, C.I.L., Nart, F.C., Oliveira, O.N., 2005, Immobilization of Humic Acid in Nanostructured

- Layer-by- Layer Films for Sensing Applications, *Environ sci technol*, 39, 5385-5389.
- Galeska, I., Hickey, T., Moussy, F., Kreutzer, D., Papadimitrakopoulos, F., 2001, Characterization and Biocompatibility Studies of Novel Humic Acids Based Films as Membrane Material for an Implantable Glucose Sensor, *Biomacromolecules*, 2 (4), 1249-1255.
- Alimin, 2000, *Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya pada Kelarutan Ion Logam Seng (II), Kadmium (II), Magnesium (II) dan Kalsium (II)*, Tesis S2, UGM, Yogyakarta.
- Bouklouze, A.A., Vire, J.C., dan Cool., 1993, Barium Ion Selective Electrodes Based on a New Neutral Carrier Complex, *Anal. Chim. Acta*, 273, 153-163.
- [5] Faridbod, F., Ganjali, M.R., Dinarvand, R., Norouzi P., 2008, Development in the Field of Conducting and Non-conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade, *Sensors*, 8, 2331-2412.
- Andjelkoic, T., Perovic, J., Purenovic, M., Blagojevic, S., Nikolic, R., Andjelkovic, D., Bojic, A., 2006, Acidity of Humic Acid Related to its Oxygen-Containing Functional Groups, *Bulletin of the Chemist and Technologists of Macedonia*, vol. 25, no. 2, 131-137.
- Kuswandi, B., Nuriman., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., 2006, Tripodial Receptors for Cation And Anion Sensors, *Sensors*, 6, 978-1017.
- Kuswandi, B., 2008, *Sensor Kimia: Teori, Praktek, dan Aplikasi*, PS Farmasi Universitas Jember, Jember.
- Siswanta, D., 1993, Design and Syntetis of Highly Selective Ammonium Ionophore for an Ion Selective Electrode, Thesis, Keio University, Yokohama.
- Buck, P.P., dan Lindner, E., 1994, IUPAC Recommendation for Nomenclature of Ion Slective Electrodes, *Pure and Appl. Chem*, 66, 2527-2536.
- Tohda, K., Suzuki, K., Kosuge, N., Nagashima, H., Watanabe, K., Inoure, H., Shirai, T., 1990, A Sodium Ion Selective Electrode Based on a Highly Liphophilic Monensin Derivative and its Application to the Measurement of Sodium Ion Concentration in Serum, *Anal. Sci*, 6, 227-232.
- Selamat, I.N., 1999, *Pemanfaatan Amileugenol sebagai Plasticizer Membrane Polimer Cair Elektrode Selektif Ion*, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.