

Bahan Transduser Gas CO₂ Menggunakan Timol Biru Terdop dalam Membran Kitosan

Musa Ahmad & Nur Mazidah Shahidan

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan

Fakulti Sains dan Teknologi

Universiti Kebangsaan Malaysia

43600 Bangi, Selangor, Malaysia

Diterima: 23 Mei 2002

ABSTRAK

Bahan transduser untuk pengesanan gas CO₂ telah disediakan dalam kajian ini dengan mendopkan penunjuk pH, timol biru dalam membran kitosan. Hasil kajian menunjukkan timol biru berjaya dipegunkan dalam membran kitosan dan masih dapat mengekalkan rangsangan terhadap kehadiran gas CO₂ seperti dalam larutan. Kelakuan penunjuk ini dalam larutan bebas dan larutan kitosan terhadap gas ini turut dikaji sebagai perbandingan. Dua parameter yang dikaji adalah kesan kepekatan gas CO₂ dan kebolehlulangan penunjuk.

ABSTRACT

A transducer material for CO₂ gas detection was prepared in this study by doping pH indicator, thymol blue in chitosan membrane. The results showed that thymol blue was successfully immobilised in chitosan membrane and still maintains its response to the presence of this gas as in solution. The behavior of the indicator in free solution, and chitosan solution towards CO₂ gas was also studied for comparison. The two parameters studied were the effect of CO₂ gas concentration and the reproducibility of the indicator.

Kata kunci: Bahan transduser, gas CO₂, timol biru, membran kitosan

PENGENALAN

Kitosan merupakan suatu poliamina (poli-D-glukosamina) linear dan terdiri daripada kumpulan amina dan hidroksi yang reaktif. Polimer semula jadi ini terbiodegradasi dan selamat digunakan. Sifat-sifat ini membolehkan kitosan digunakan dalam bidang perubatan sebagai antitumor, antikolesterol, meningkatkan pembentukan tulang dan mengurangkan tekanan sistem pusat.

Dalam kajian ini, penunjuk timol biru dipegunkan dalam membran kitosan untuk menghasilkan suatu bahan transduser yang dapat mengesan kehadiran gas CO₂. Seperti diketahui umum, gas CO₂ merupakan hasil sampingan daripada kebanyakan proses perindustrian, pembakaran bahan api dan juga pemusnahan kawasan perhutanan. Pengesanan gas CO₂ adalah penting kepada alam sekitar, analisis bioperubatan dan kimia analisis. Kehadiran gas ini akan menyebabkan penunjuk bertindak balas dan seterusnya menghasilkan isyarat kolorimetrik yang boleh dikesan oleh pengesan. Penunjuk timol biru dipilih kerana murah,

mudah didapati, stabil secara kimia, mempunyai ketoksikan yang rendah, tidak membentuk mendakan dengan analit dan mempunyai kepekaan yang tinggi. Membran kitosan pula dipilih sebagai penyokong dalam kajian ini kerana proses pemegunan reagen dapat dilakukan dengan mudah. Selain daripada itu, kitosan bersifat lengai kimia, stabil di udara dan tidak toksik. Sifat membran kitosan yang lutsinar dan mempunyai bentuk yang sekata membolehkan bahan transduser CO_2 yang dihasilkan dicirikan dengan kaedah spektroskopi serapan menggunakan Spektrofotometer UL-Nampak. Kajian kami sebelum ini banyak ditumpukan kepada pemegunan penunjuk pH dalam filem sol-gel sama ada sebagai transduser untuk pengesanan gas CO_2 (Ahmad dan Quah 1997; Ahmad dan Liew 1996; Ahmad dan Azizan 2001) atau untuk digunakan dalam titratan asid-bes (Ahmad dan Tan 2001).

EKSPERIMEN

Penyediaan Larutan

Larutan timol biru disediakan dengan menambahkan 0.2032 g serbuk timol biru ke dalam 30 mL NaOH 0.1 M. Larutan dicairkan ke isi padu 250 mL di dalam kelalang isi padu 250 mL. Larutan bes NaOH 0.1M disediakan dengan melarutkan 1.0328 g ketulan pepejal NaOH di dalam air suling dan larutan dicairkan hingga ke paras senggatan kelalang isi padu 250 mL. Larutan asid asetik 1% disediakan dengan memasukkan sebanyak 5 mL asid asetik glasial ke dalam kelalang isi padu 500 mL yang mengandungi sedikit air dan campuran dicairkan ke paras senggatan dengan pelarut yang sama. Larutan kitosan 1% disediakan dengan melarutkan 5.005 g kitosan ke dalam asid asetik glasial yang dicairkan dengan 500 mL air suling (asid asetik 1%). Larutan dikacau dengan menggunakan pengacau magnet selama 24 jam bagi menghasilkan larutan yang homogen.

Peralatan

Semua pengukuran serapan dalam kajian ini telah dilakukan menggunakan alat Spektrofotometer UL- Nampak jenama Varian, model Cary 100. Pengukuran pH dilakukan menggunakan Meter pH model Cyberscan manakala alat Trace Gas Mixer digunakan untuk mengawal kadar percampuran gas CO_2 dan N_2 untuk mendapatkan peratusan komposisi gas CO_2 yang berbeza.

Pemegunan Reagen dalam Membran Kitosan

Membran kitosan yang terpegun dengan larutan reagen timol biru disediakan dengan menambahkan 10 mL larutan timol biru ke dalam 50 ml larutan kitosan. Larutan kemudiannya dituangkan ke dalam piring petri dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 30°C selama 5 hari. Membran kitosan terpegun yang telah dikeringkan dipotong mengikut ukuran 50 mm \times 25 mm.

Pencirian Penunjuk

Spektrum serapan timol biru direkodkan pada julat panjang gelombang 350-700 nm. Gas CO₂ dialirkan pada kadar 5 mL minit⁻¹ untuk melihat rangsangan kehadiran gas ini terhadap timol biru dalam keadaan larutan dan terpegun dalam membran kitosan.

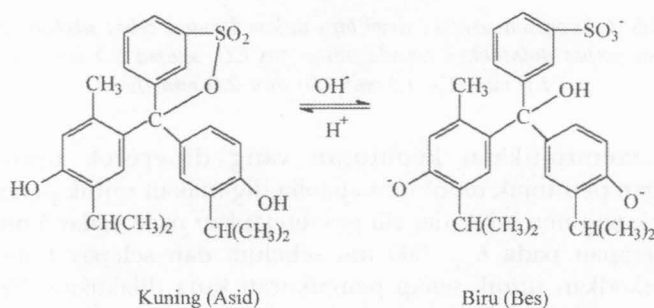
Analisis keboleholuan yang merujuk kepada pengukuran yang dilakukan beberapa kali menggunakan sampel yang sama (Alabbas *et al.* 1989) dilakukan dalam kajian ini sebanyak 7 kali. Spektrum serapan timol biru direkodkan sebelum dan selepas gas CO₂ dialirkan. Dalam kajian ini gas CO₂ dialirkan pada kadar 5 mL min⁻¹ selama 1 min. Kesan kepekatan gas CO₂ berbeza terhadap rangsangan timol biru dikaji dengan mengalirkan gas CO₂ dan gas N₂ ke dalam alat pencampur gas untuk mendapatkan gas CO₂ dengan kepekatan yang berbeza. Kepekatan CO₂ yang digunakan adalah 0%, 25%, 50%, 75% dan 100%.

HASIL DAN PERBINCANGAN

Membran kitosan yang mikroporos dihasilkan dalam kajian ini melalui kaedah tuangan dengan mengeringkan larutan kitosan pada suhu 30°C selama 5 hari. Sifat membran kitosan yang mikroporos ini membolehkan molekul penunjuk pH terperangkap di antara rantaian polimer glukosamina. Molekul-molekul kitosan bersifat hidrofilik kerana mengandungi kumpulan-kumpulan reaktif (-OH dan -NH₂) yang banyak dan ini membolehkan pemerangkapan penunjuk berlaku dengan mudah (Xianfang dan Eli 1996).

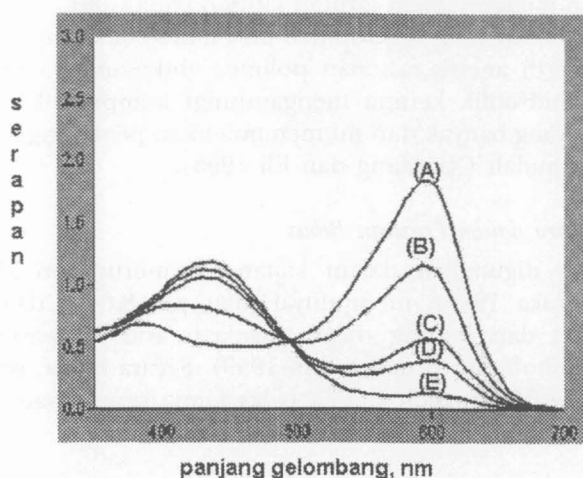
Pencirian Timol Biru dalam Larutan Bebas

Timol biru yang digunakan dalam kajian ini merupakan ahli kumpulan sulfonaftalein (Fluka 1985), mempunyai julat pH 8.0-9.6 dan memberikan perubahan warna dari kuning dalam keadaan asid ke warna biru dalam keadaan bes (Kolthoff dan Bruckenstein 1959). Secara kimia, perubahan yang berlaku boleh diwakilkan oleh tindak balas kimia seperti yang digambarkan dalam *Rajah 1*.



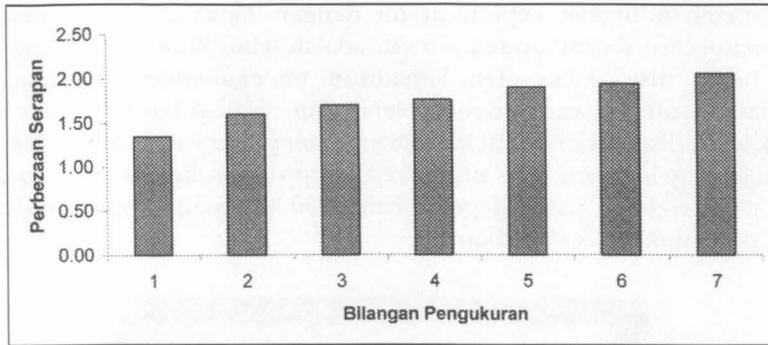
Rajah 1: Keseimbangan reagen pH dalam larutan asid dan bes bagi penunjuk timol biru

Rajah 2 menunjukkan spektrum serapan penunjuk timol biru dalam larutan bebas apabila gas CO₂ dialirkan pada sela masa 0.5 min selama 2 min. Seperti diperhatikan, semakin lama didedahkan kepada gas CO₂, keamatan serapan reagen timol biru pada panjang gelombang 600 nm semakin berkurangan. Warna larutan juga didapati berubah dari warna biru ke kuning. Ini adalah disebabkan oleh sifat kebesan larutan timol biru yang menjadi semakin berkurang apabila gas CO₂ dialirkan. Peningkatan sifat asid larutan penunjuk timol biru ditunjukkan oleh peningkatan serapan pada panjang gelombang sekitar 450 nm. Penurunan serapan ini berlaku hingga ke satu tahap di mana semua larutan timol biru telah bertukar kepada asid. Pemerhatian ini memungkinan penunjuk timol biru digunakan untuk pengesanan gas CO₂ sekiranya tidak terdapat gas-gas berasid lain yang hadir semasa penentuan dilakukan. Potensi reagen fenoltalein (Ahmad dan Quah 1997), timol biru (Ahmad dan Azizan 2002) dan bromotimol biru (Ahmad dan Azizan 2001) yang terdop dalam filem sol-gel untuk pengesanan gas CO₂ telah dibincangkan sebelum ini. Mekanisme pengesanan gas CO₂ menggunakan penunjuk pH telah dibincangkan oleh Mills dan Qing (1994).



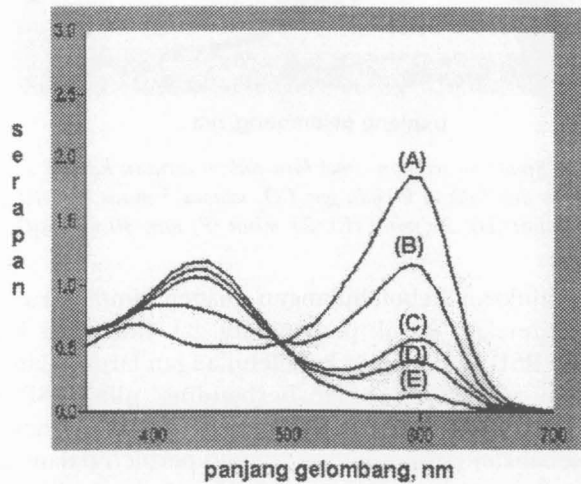
Rajah 2: Spektrum serapan timol biru dalam larutan bebas sebelum (A) dan selepas didedahkan kepada aliran gas CO₂ selama 0.5 min (B), 1.0 min (C), 1.5 min (D) dan 2.0 min (E)

Rajah 3 menunjukkan keputusan yang diperolehi untuk analisis keboleholangan penunjuk timol biru apabila digunakan untuk pengesanan gas CO₂. Dalam eksperimen ini, kadar alir gas ditetapkan pada kadar 5 mL min⁻¹ dan perubahan serapan pada λ_{maks} 600 nm sebelum dan selepas 1 min gas CO₂ dialirkan direkodkan untuk setiap pengukuran yang dilakukan. Nilai peratus sisihan piawai relatif (RSD) bagi analisis keboleholangan dalam larutan bebas timol biru ialah 13.6%.



Rajah 3: Graf nilai perubahan serapan pada λ_{maks} 596 nm melawan bilangan pengukuran untuk analisis keboleholangan reagen timol biru terhadap gas CO₂ dalam larutan bebas

Rajah 4 menunjukkan rangsangan reagen timol biru apabila didedahkan kepada gas CO₂ pada kepekatan yang berbeza. Daripada keputusan ini, semakin tinggi kepekatan gas CO₂ yang dialirkan masuk ke dalam larutan timol biru, semakin banyak penurunan yang berlaku pada nilai serapan pada λ_{maks} 600 nm. Ini berlaku kerana kuantiti CO₂ yang banyak akan menyebabkan molekul timol biru menghasilkan spesies asid yang berwarna kuning dan sifat kebesan timol biru berkurangan.

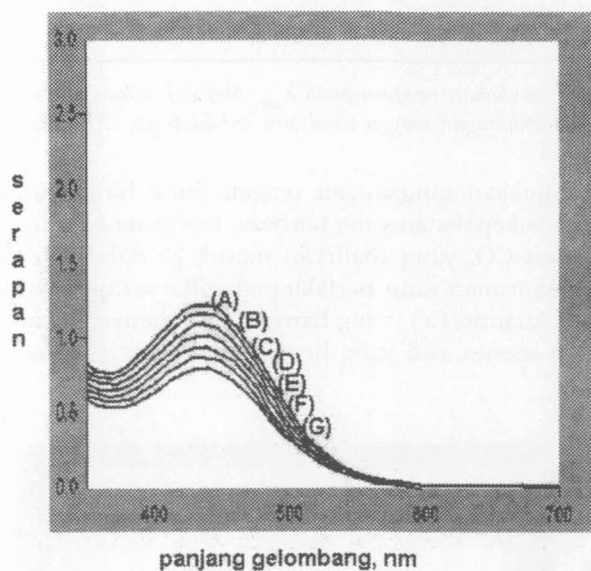


Rajah 4: Spektrum kesan kepekatan gas CO₂ berbeza iaitu 0% (A), 25% (B), 50% (C), 75% (D) dan 100% (E) terhadap serapan timol biru dalam larutan bebas

Pencirian Timol Biru dalam Larutan Kitosan

Rajah 5 menunjukkan spektrum serapan timol biru dalam larutan kitosan apabila gas CO₂ dialirkan secara berterusan untuk tempoh selama 30 min.

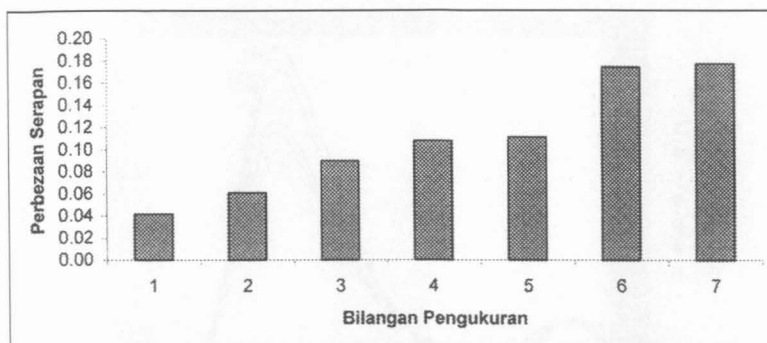
Apabila membandingkan keputusan ini dengan *Rajah 2*, kadar penurunan serapan timol biru dalam larutan kitosan adalah lebih kecil berbanding dalam larutan bebas disebabkan oleh kehadiran molekul-molekul kitosan yang menghalang pemelarutan gas dengan lebih cepat dalam larutan. Oleh kerana larutan kitosan disediakan dalam larutan asid, hanya puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 436 nm sahaja yang dapat diperhatikan manakala puncak serapan pada panjang gelombang 600 nm yang menunjukkan sifat kebesan penunjuk tidak diperhatikan.



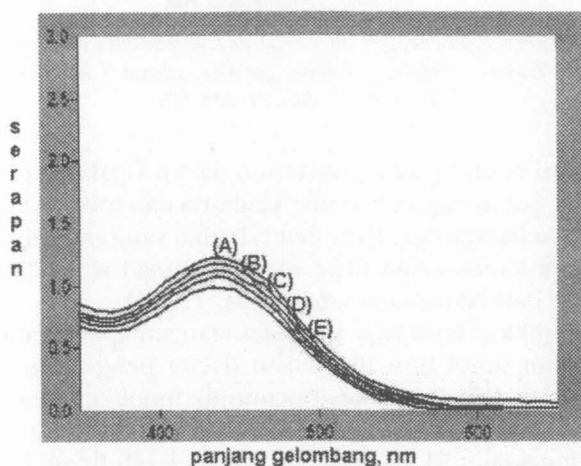
Rajah 5: Spektrum serapan timol biru dalam larutan kitosan sebelum (A) dan selepas didedahkan kepada gas CO₂ selama 5 minit (B), 10 minit (C), 15 minit (D), 20 minit (E), 25 minit (F) dan 30 minit (G)

Rajah 6 menunjukkan kebolehulangan reagen timol biru dalam larutan kitosan apabila digunakan untuk pengesanan gas CO₂ pada kepekatan yang sama. Nilai peratus RSD bagi analisis kebolehulangan larutan kitosan timol biru ialah 47.8%. Nilai ini adalah besar berbanding nilai RSD untuk kajian kebolehulangan yang dilakukan untuk penunjuk dalam larutan bebas (*Rajah 3*). Ini adalah disebabkan larutan kitosan yang diperolehi dalam kajian ini tidak begitu homogen dan menyebabkan sebahagian cahaya dipantulkan keluar semasa pengukuran serapan dilakukan. Kehilangan isyarat ini menyebabkan keamatan serapan yang berbeza diperolehi walaupun kepekatan penunjuk timol biru dalam larutan kitosan berkenaan adalah sama.

Rajah 7 menunjukkan spektrum serapan timol biru dalam larutan kitosan apabila kepekatan gas CO₂ yang berbeza dialirkan kepadanya pada suatu tempoh masa yang tetap. Hasil kajian menunjukkan penunjuk timol biru dalam larutan kitosan memberikan respons berbeza terhadap kepekatan gas CO₂ yang



Rajah 6: Graf nilai perubahan serapan pada λ_{maks} 436 nm melawan bilangan pengukuran untuk analisis keboleholangan reagen timol biru terhadap gas CO₂ dalam larutan kitosan

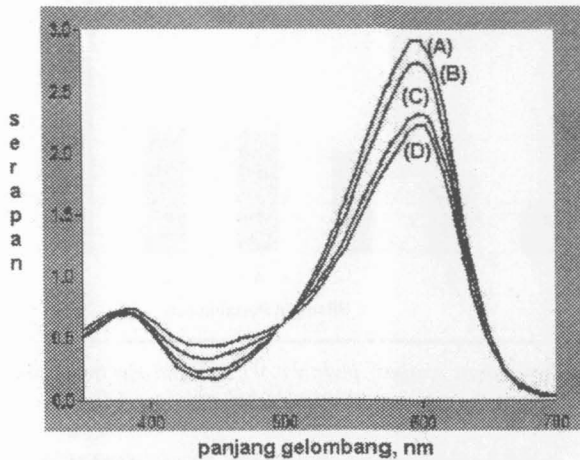


Rajah 7: Spektrum kesan kepekatan gas CO₂ berbeza iaitu 100% (A), 75% (B), 50% (C), 25% (D) dan 0% (E) terhadap serapan timol biru dalam larutan kitosan

berlainan. Seperti yang telah dibincangkan untuk penunjuk timol biru dalam larutan bebas, pada kepekatan CO₂ yang tinggi, kuantiti CO₂ yang banyak akan menyebabkan molekul timol biru menghasilkan spesies asid. Oleh kerana larutan kitosan sendiri bersifat asid, pengaliran gas CO₂ akan menambahkan sifat keasidan penunjuk berkenaan pada kadar yang perlahan.

Pencirian Timol Biru Terdop dalam Membran Kitosan

Rajah 8 menunjukkan spektrum serapan penunjuk timol biru yang terpegun dalam membran kitosan apabila gas CO₂ dialirkan secara berterusan pada sela masa 7 min selama 21 min. Perubahan keamatan serapan setelah pengaliran gas CO₂ menunjukkan reagen timol biru terdop dalam membran kitosan dapat memberikan rangsangan yang baik apabila gas CO₂ dialirkan. Bentuk spektrum yang diperoleh adalah menyamai dengan spektrum serapan dalam larutan

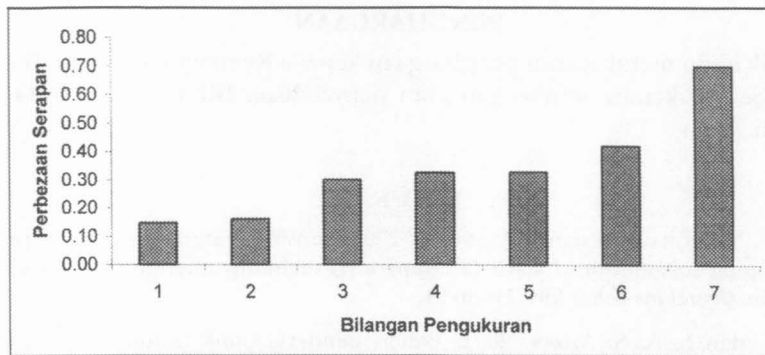


Rajah 8: Spektrum serapan reagen timol biru dalam membran kitosan sebelum (A) dan selepas didedahkan kepada gas CO_2 selama 7 min (B), 14 min (C) dan 21 min (D)

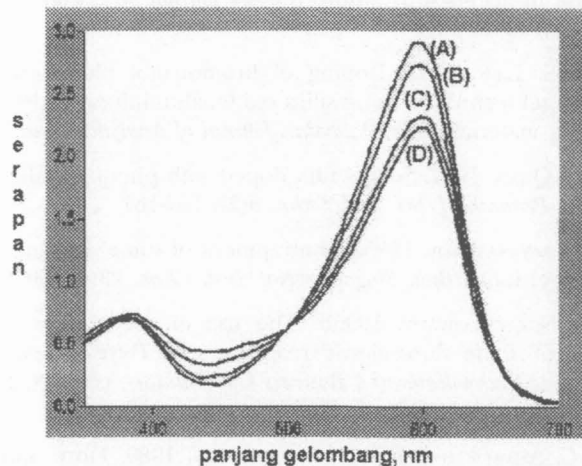
bebas (Rajah 2). Ini menunjukkan, walaupun dalam keadaan terdop, penunjuk timol biru masih dapat mengekalkan sifat kimianya dan memberikan rangsangan yang baik dengan kehadiran gas CO_2 . Pemerhatian yang sama dilaporkan untuk pemegungan reagen kimia dalam filem sol-gel (Ahmad *et al.* 2001; Ahmad dan Tan 2001; Ahmad dan Narayanaswamy 1995a, 1995b).

Rajah 9 menunjukkan hasil kajian keboleholangan apabila membran kitosan yang terdop dengan timol biru digunakan dalam pengesanan gas CO_2 pada kepekatan yang sama. Keboleholangan penunjuk timol biru yang terdop dalam membran kitosan didapati memberikan keboleholangan yang rendah dengan nilai RSD yang tinggi iaitu 54.7%. Nilai ini adalah lebih tinggi berbanding nilai keboleholangan penunjuk yang sama dalam larutan kitosan (Rajah 6). Ini berlaku kerana taburan penunjuk timol biru dalam membran kitosan didapati tidak sekata. Oleh itu pengukuran serapan yang dilakukan pada titik yang berlainan di atas membran yang sama didapati memberikan bacaan serapan yang berbeza. Keboleholangan membran kitosan terdop dengan timol biru untuk pengesanan gas CO_2 dapat diperbaiki sekiranya membran kitosan dengan taburan penunjuk yang sekata dapat dihasilkan.

Rajah 10 pula menunjukkan spektrum serapan penunjuk timol biru yang terpegun dalam membran kitosan apabila kepekatan gas CO_2 yang berbeza dialirkan kepadanya. Bentuk spektrum serapan yang diperolehi adalah sama seperti bentuk spektrum serapan dalam larutan bebas. Serapan reagen timol biru pada panjang gelombang 600 nm didapati semakin menurun apabila gas CO_2 pada kepekatan yang lebih tinggi dialirkan.



Rajah 9: Graf nilai perubahan serapan pada λ_{maks} 598 nm melawan bilangan pengukuran untuk analisis keboleholangan reagen timol biru terhadap gas CO₂ dalam membran kitosan



Rajah 10: Spektrum kesan kepekatan gas CO₂ berbeza iaitu 0% (A), 25% (B), 50% (C), 75% (D) dan 100% (E) terhadap serapan reagen timol biru dalam membran kitosan

KESIMPULAN

Hasil kajian menunjukkan kitosan boleh digunakan sebagai matrik dalam penyediaan bahan transduser untuk pengesanan gas CO₂. Membran kitosan telah berfungsi dengan baik untuk memerangkap molekul penunjuk timol biru tanpa mengubah sifat kimia reagen tersebut. Membran kitosan terdop mampu memberikan gerak balas yang positif terhadap kepekatan gas CO₂ yang berbeza. Keboleholangan penunjuk dalam larutan bebas, larutan kitosan dan membran kitosan masih perlu dipertingkatkan lagi kerana nilai peratus RSD yang diperolehi adalah tinggi iaitu 13.6% dan 47.8%, serta 54.7% masing-masingnya.

PENGHARGAAN

Penyelidik ingin merakamkan penghargaan kepada Kementerian Sains, Teknologi & Alam Sekitar kerana sumbangan gran penyelidikan IRPA 03-02-02-0044 untuk kajian ini.

RUJUKAN

- AHMAD M., N. MOHAMMAD dan J. ABDULLAH. 2001. Sensing material for O₂ gas prepared by doping sol-gel film with tris (2,2-Bipyridyl) dichlororuthenium complex. *Journal of Non-Crystalline Solids* **290(1)**: 86-91.
- AHMAD M. dan S. A. S. AZIZAN. 2001. Bahan penderia optik untuk pengesanan CO₂ menggunakan bromotimol biru terpegun dalam filem sol-gel. *Journal of the Institute of Materials Malaysia* **2(1)**: 47-58.
- AHMAD M. dan T. W. TAN. 2001. Optical pH sensing material prepared from doped sol-gel film for use in acid-base titration. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development* **18(2)**: 37-43.
- AHMAD M. dan M. S. LIEW. 1997. Doping of bromotymol blue onto glass matrices prepared by sol-gel technique using silica oxide, aluminium oxide and magnesium oxide as starting materials. *The Malaysian Journal of Analytical Science* **3(2)**: 281-288.
- AHMAD M. dan A. L. QUAH. 1997. Sol-gel film doped with phenolphthalien: Potential use for CO₂ sensor. *Pertanika J. Sci. and Techn.* **5(2)**: 157-167.
- AHMAD M. dan R. NARAYANASWAMY. 1995a. Entrapment of some aluminium(III)-sensitive reagents in sol-gel films. *Bull. Singapore Nat. Inst. Chem.* **23**: 55-60.
- AHMAD M. dan R. NARAYANASWAMY. 1995b. The use of sol-gel film as a matrix for immobilisation of some fluorimetric reagents. In *Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*, ed. P.N. Prasad, E. Mark and T.J. Fai, p. 727-737. New York: Plenum Press.
- ALABBAS S. H., D. C. ASHWORTH dan R. NARAYANASWAMY. 1989. Fibre optic for chemical sensing. *Anal. Proc.* **26**: 373-378.
- FLUKA CATALOGUE. 1984/85. Chemicals and Biochemicals, Switzerland, Fluka AG, Buchs.
- KOLTHOFF, I. M. dan S. BRUCKENSTEIN. 1959. *Acid-Bases in Analytical Chemistry*. New York: Interscience Publishers.
- MILLS, A. dan C. QIN. 1994. Tuning colorimetric and fluorimetric gas sensor for CO₂. *Anal. Chim. Acta.* **285**: 113-123.
- WARF J. C. 1982. *Pathways in Analytical Chemistry*. 2nd ed. Los Angeles: James C. Warf Publication.
- XIANFANG, Z. dan R. ELI. 1996. Supported chitosan-dye affinity membranes and their protein adsorption. *J. of Membrane Science* **117**: 271-278.