

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

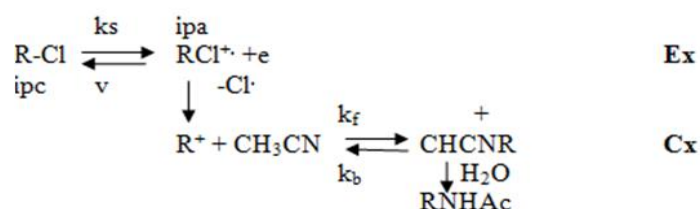
Pertumbuhan tidak normal dari sel-sel jaringan tubuh yang normal akan berubah menjadi sel kanker, kemudian sel-sel kanker berkembang dan menyebar serta menyebabkan kematian (YKI, 2015). Pengobatan kanker salah satunya dengan kemoterapi menggunakan obat antineoplastika yang dapat membunuh sel kanker (Remers, 1991). Klorambusil merupakan salah satu jenis obat antineoplastika yang digunakan untuk kemoterapi penyakit kanker. Pemberian klorambusil untuk jangka panjang akan memberikan efek samping yaitu terjadinya kemandulan dan leukimia nonlimfositik (Depkes RI, 2000). Hal ini karena klorambusil berpotensi karsinogenik akibat terjadinya reaksi alkilasi basa DNA sel membentuk ikatan kovalen yang tidak reversibel (Katzung, 2004). Reaksi kimia zat pengalkil terjadi pada basa DNA antara N-7 guanin, N-1 dan N-3 adenin, N-3 sitosin serta O-6 guanin (Remers, 1991). Sehingga dengan melihat proses reaksi kimia pada klorambusil tersebut maka secara tidak langsung dapat ditentukan nilai konstanta laju reaksi kimianya (k_f) salah satunya dengan menggunakan voltametri siklik (Yoshida, 1993).

Voltametri siklik merupakan teknik elektroanalitik yang penting dan banyak digunakan dalam banyak bidang kimia. Voltametri siklik secara luas digunakan untuk mempelajari tentang proses reaksi redoks, pemahaman reaksi intermediet,

dan memperoleh stabilitas reaksi produk (Settle, 1997). Teknik ini berdasarkan pada berbagai potensial yang diterapkan pada elektroda yang bekerja di kedua penyapuan maju dan arah sebaliknya (Skoog *et. al*, 2007).

Voltametri salah satu metode elektrokimia yang berkembang secara pesat dibandingkan dengan metode analisis yang lain. Hal ini karena voltametri mempunyai beberapa kelebihan yaitu dalam sensitivitas, selektifitas, kesederhanaan alatnya dan mudah proses analisisnya (Harvey, 2000). Voltametri siklik merupakan teknik elektrokimia yang menggunakan selusur potensial lurus dalam bentuk siklik (Qudus, 2001A). Menurut Riyanto (2013) voltametri siklik diperoleh dari *scan* potensial melawan densitas arus dengan berbagai kecepatan *scan*. Pada metode voltametri kurva arus dengan potensial dicatat selama percobaan elektrolisis disebut dengan voltammogram siklik (Wang, 2001). Menurut Settle (1997) dari voltammogram siklik akan diperoleh parameter penting seperti potensial puncak anodik (E_{pa}), potensial puncak katodik (E_{pc}), arus puncak anodik (i_{pa}), arus puncak katodik (i_{pc}). Pada saat proses reaksi oksidasi dan reduksi akan timbul arus pada permukaan elektroda. Arus yang dihasilkan ini akan sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan (Day dan Underwood, 2002). Voltammogram siklik dapat digunakan untuk analisis kimia secara kuantitatif dan kualitatif untuk mengkaji kinetika reaksi kimia (Harvey, 2000). Informasi kualitatif analit dapat dilihat dari puncak potensial oksidasi dan reduksi yang diperoleh dalam analisis. Sedangkan untuk informasi kuantitatif ditinjau dari puncak arus oksidasi dan reduksinya.

Kerja zat pengalkil pada sel kanker berhubungan erat dengan reaktivitas kimianya (Silverman, 1992). Kajian kinetika kimia reaksi secara voltametri siklik dapat memberikan informasi tentang reaktivitas kimia zat pengalkil, yang dimanfaatkan untuk menilai daya guna dan tingkat bahayanya dari zat antikanker (Qudus, 2001A). Hal ini karena zat pengalkil dalam pelarut asetonitril akan terjadi reaksi elektrooksidasi membentuk radikal karbokation, ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi elektrokimia zat pengalkil yang diikuti reaksi kimia (Yoshida, 1993)

Voltammogram siklik yang mengikuti mekanisme reaksi EC dapat dianalisis dengan menggunakan pendekatan metode Nicholson-Shain (Nicholson and Shain, 1964) untuk memperkirakan nilai konstanta laju reaksi kimia maju. Sedangkan jenis mekanisme reaksi spesifiknya dapat diungkap dengan pendekatan persamaan Nicholson (Nicholson, 1965). Kemampuan metode Nicholson-Shain untuk menghitung laju reaksi kimia maju pada voltammogram siklik beberapa zat pengalkil telah dilakukan seperti klorambusil (Qudus, 1999), lomustin (Qudus, 2000), semustin (Qudus, 2001B), dan tiotepa (Qudus, 2003),

Voltammogram siklik yang diperoleh dari hasil eksperimen dapat dianalisis dengan menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 atau metode Nicholson-Shain (Qudus dkk, 2010). Metode ini dapat digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f). Metode perangkat lunak Polar 4.2 merupakan metode simulasi digital yang kemudian disempurnakan menjadi Polar 5.8.30 (Huang, 2014). Kelebihan dari metode Polar 5.8.30 ini akan diperoleh nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) terkoreksi sedangkan pada metode Nicholson-Shain nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) tidak terkoreksi melalui perbandingan nilai i_{pc}/i_{pa} . Analisis untuk voltammogram siklik menggunakan perangkat lunak Polar 5.8.30 dengan teknik membuat voltammogram siklik tiruan dengan acuan potensial puncak anoda (E_{pa}), potensial puncak katoda (E_{pc}), arus puncak anoda (i_{pa}), dan arus puncak katoda (i_{pc}) dari voltammogram eksperimen.

Dari hasil penelitian Qudus (1999) diperoleh informasi bahwa klorambusil berdasarkan analisis voltammogram sikliknya menggunakan elektroda kerja Pt dan elektroda acuan Ag/AgCl dengan metode Nicholson-Shain, mengikuti mekanisme reaksi EqCi mempunyai nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) sebesar 3,62/s. Hasil penelitian Primaharinastiti dkk (2004) diperoleh informasi pengaruh pelarut terhadap penentuan harga k_f antikanker klorambusil secara voltametri siklik yang menggunakan metode Nicholson-Shain. Harga k_f antikanker klorambusil dengan pelarut air, asetonitril dan aseton berturut-turut sebesar 0,4098/s; 0,0511/s dan 0,1404/s. Sedangkan hasil penelitian oleh Setiyanto *et. al.* (2011) disimpulkan bahwa penambahan senyawa nukleofilik menggeser potensial puncak oksidasi-reduksi tetapi relatif tidak mengubah daerah potensial kerjanya. Dari penelitian ini diperoleh nilai k_f untuk senyawa

klorambusil setelah penambahan nukleofilik dalam pelarut air, aseton dan asetonitril secara berturut-turut adalah 0,4897/s; 0,2715/s dan 0,2676/s.

Terdapatnya berbagai jenis material elektroda masing-masing akan mempengaruhi kemampuan terjadinya proses transfer elektron. Transfer elektron adalah perpindahan elektron dari permukaan elektroda ke zat elektroaktif dan atau sebaliknya (Brett and Brett, 1994). Hasil penelitian Qudus dkk (2010) yang telah melakukan analisis voltammogram siklik menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 dengan variasi diameter elektroda kerja Pt dinyatakan bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan terhadap nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) dari senyawa klorambusil.

Informasi mengenai data nilai konstanta reaksi kimia maju (k_f) terkoreksi dari senyawa klorambusil pada variasi jenis elektroda selama ini belum tersedia. Sehingga pada penelitian ini akan dikoreksi nilai konstanta reaksi kimia maju (k_f) pada variasi jenis elektroda acuan menggunakan elektroda kerja glasi karbon. Perbandingan nilai i_{pc}/i_{pa} yang diperoleh melalui simulasi digital Polar 5.8.30 digunakan untuk menentukan nilai konstanta reaksi kimia maju (k_f) terkoreksi dan dihitung dengan metode Nicholson-Shain. Sedangkan perbandingan nilai i_{pc}/i_{pa} yang diperoleh dari eksperimen untuk menentukan nilai k_f tidak terkoreksi dan dihitung menggunakan metode Nicholson-Shain. Diharapkan dari hasil penelitian ini diperoleh nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa klorambusil pada variasi elektroda acuan yang lebih teliti.

B. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah :

1. Mempelajari pengaruh variasi jenis elektroda acuan terhadap voltammogram siklik klorambusil yang terbentuk.
2. Menentukan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f), pada voltammogram siklik klorambusil dengan variasi jenis elektroda acuan menggunakan metode Nicholson-Shain melalui nilai perbandingan i_{pc}/i_{pa} tidak terkoreksi.
3. Menentukan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f), pada voltammogram siklik klorambusil dengan variasi jenis elektroda acuan menggunakan metode Nicholson-Shain melalui nilai perbandingan i_{pc}/i_{pa} terkoreksi yang diperoleh dari *software* Polar 5.8.30.

C. Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah memberikan sumbangan informasi baru mengenai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) yang lebih teliti dari senyawa klorambusil pada variasi jenis elektroda acuan dengan elektroda kerja glasi karbon menggunakan metode Nicholson-Shain.