

## BAB VI

### PEMBAHASAN

#### 6.1. Pembuatan Elektroda Selektif Ion Rhodamin B Berbasis Kitosan

##### 6.1.1. Pembuatan ESI Rhodamin B tipe kawat berlapis

ESI rhodamin B memiliki konstruksi yang sederhana serta mudah digunakan untuk analisa di lapangan. Bahan rangkaian peralatan elektroda ini terdiri dari: badan elektroda berbahan dasar plastik, kawat Pt, konektor penghubung kawat Pt ke potensiometer, membran yang dilapiskan pada kawat Pt, dan potensiometer sebagai alat pembacaan digital.

##### 6.1.2. Pembuatan Membran ESI Rhodamin B

Membran ESI rhodamin B dibuat dengan menggunakan bahan aktif kitosan. Kitosan digunakan sebagai bahan aktif membran karena kitosan memiliki sifat-sifat antara lain: dapat didegradasi (*biodegradable*), dapat dipadukan dengan senyawa lain (*biocompatible*), aman dan melimpah di alam. Pemilihan kitosan sebagai bahan aktif karena memiliki konduktivitas yang cukup baik sebagai bahan aktif membran ESI dan dapat digunakan sebagai penukar ion. Pada pembuatan ESI ini kitosan yang digunakan terlebih dahulu dilarutkan dalam asam asetat 3%(v/v) karena kitosan dalam bentuk serbuk tidak dapat terdistribusi secara merata pada matriks

PVC. Hal ini akan mempengaruhi homogenitas bahan aktif dalam membran dan dapat berpengaruh pada selektivitas ESI terhadap ion rhodamin.

Bahan penyusun membran lainnya adalah PVC. Penggunaan PVC sebagai matriks polimer yang bertujuan untuk meningkatkan kekuatan mekanik membran. Dalam pembuatan membran ESI rhodamin B juga dilakukan penambahan bahan plasticizer, yaitu DOP dan DBP yang berfungsi untuk menurunkan  $T_g$  bahan polimer PVC sehingga dapat menghasilkan membran yang lentur dan fleksibel. Fleksibilitas sistem polimer akan mempermudah mobilitas ion-ion rhodamin dalam membran untuk melakukan proses pertukaran ion rhodamin pada antarmuka membran-larutan sehingga konduktivitas membran meningkat dan memiliki respon potensial yang cepat. Sistem polimer yang fleksibel juga memudahkan kitosan untuk memasuki ruang-ruang kosong antara rantai PVC sehingga dapat diperoleh membran yang kompak

## 6.2. Optimasi Komposisi Membran

Kinerja ESI dipengaruhi oleh komposisi membran yang dipakai (Rahmat, 2007). Oleh karena itu, penentuan komposisi membran yang optimum diperlukan dalam pembuatan ESI. Pembuatan membran dalam penelitian ini terdiri dari campuran bahan aktif kitosan, aliquot-366 klorida, polimer PVC, plasticizer DOP dan DBP yang dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan 1:3 (b/v).

Dari tabel 5.1 diketahui bahwa penentuan komposisi membran mempengaruhi karakter ESI Rhodamin B yang dibuat. Hal ini dapat dilihat dari harga faktor *Nernst* yang bervariasi. Komposisi membran 2 yang tersusun dari 4% kitosan; 0,5% alifatik; 34% PVC; 61,5% DOP merupakan komposisi paling optimum dari varian yang dilakukan karena memberikan harga faktor *Nernst* sebesar 58,4 mV/dekade konsentrasi. Harga faktor *Nernst* ini paling mendekati harga faktor *Nernst* teoritis yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi untuk anion monovalen. Hal ini menunjukkan bahwa komposisi membran 2 menghasilkan membran yang hidrofob, homogen sehingga menghasilkan membran yang sensitif, menghantarkan listrik dengan baik, yang dapat dilihat dari sifat dasarnya yang *Nernstian*.

Terdapat beberapa faktor yang dapat menyebabkan membran 2 lebih *Nernstian* dibandingkan komposisi membran lain. Membran 2 menggunakan jumlah komposisi bahan aktif yang sama dengan membran 3, yaitu kitosan sebesar 4 % dengan tambahan alifatik sebesar 0,5 %. Namun, membran 2 menghasilkan membran yang lebih *Nernstian* karena perbedaan bahan pemlastis yang digunakan. Membran 2 menggunakan pemlastis DOP, sementara membran 3 menggunakan DBP. DOP sebagai pemlastis dapat melarutkan PVC lebih baik daripada DBP. Komposisi membran 2 yang menggunakan DOP dapat membentuk membran yang homogen dan hidrofob. Hal ini mengakibatkan ion rhodamin yang terikat menjadi lebih banyak dan memberikan respon potensial yang *Nernstian*. Sebaliknya, membran 3 yang menggunakan DBP membentuk membran yang kurang hidrofob karena DBP memiliki rantai alkil lebih pendek daripada rantai alkil pada DOP. Rantai alkil inilah yang akan mengisi celah antar molekul PVC.



Hal ini menyebabkan ikatan pemlastis mudah lepas dari matriks PVC dan tidak membentuk membran homogen. Akibatnya distribusi ion rhodamin tidak merata pada permukaan membran sehingga menghasilkan slope yang tidak *Nernstian*.

Membran 4 dan 5 juga menggunakan jumlah kitosan yang sama dengan membran 2 dan 3, tetapi membran 4 dan 5 menghasilkan harga faktor *Nernst* yang jauh dari *Nernstian* yaitu  $-14,33$  dan  $-16,77$  mV/dekade konsentrasi. Hal ini dikarenakan membran 2 dan 3 menggunakan jumlah PVC yang lebih besar daripada membran 6 dan 7. PVC berfungsi untuk meningkatkan kestabilan mekanik membran. Namun, jumlah PVC yang terlalu banyak dapat menyebabkan membran menjadi kurang lentur, konduktivitasnya rendah dan menyulitkan pergerakan bahan aktif dan ion yang disensor. Akibatnya, jumlah ion rhodamin yang terikat menjadi sedikit. Hal ini mengakibatkan respon potensial yang tidak *Nernstian*.

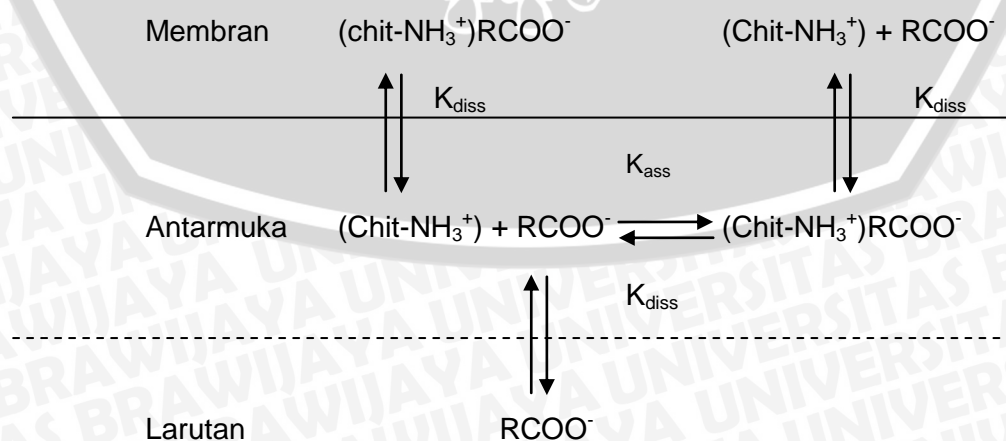
Membran 6 dan 7 memiliki jumlah kitosan yang paling tinggi dibandingkan pada membran lainnya. Kitosan memiliki sifat cenderung polar sehingga memungkinkan molekul-molekul air tertarik ke dalam membran sehingga terjadi *swelling* pada membran. Akibatnya, ion-ion rhodamin yang terikat pada fasa membran akan terdifusi meninggalkan membran dan jumlah ion yang disensor menjadi sedikit.

Berdasarkan kriteria ESI yang ideal yang ditunjukkan oleh harga faktor *Nernst* mendekati teoritis untuk anion monovalen  $59,2 \pm 5$  mV/dekade konsentrasi, maka untuk analisis selanjutnya digunakan komposisi membran 2.

### 6.3. Optimasi Waktu Perendaman

Waktu perendaman merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kinerja dan kualitas ESI. Perendaman berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion rhodamin sehingga dapat meningkatkan sensitivitas membran yang dapat dilihat dari harga bilangan *Nernst* dan mempercepat waktu respon, sesuai dengan karakteristik dasar ESI (Kurniati, 2011). Salah satu metode yang paling banyak digunakan dan memiliki tingkat hasil yang baik adalah merendam membran dalam analit dengan konsentrasi tinggi. Hal ini disebabkan karena dengan adanya proses perendaman maka konduktivitas membran akan seragam dan menyeluruh sehingga akan diperoleh reproduibilitas dan life time yang baik pada membran ESI yang dihasilkan

Lama waktu perendaman akan mempengaruhi kinerja sensor, karena pada kondisi tersebut terjadi proses disosiasi bahan aktif membran yang menentukan proses pertukaran ion rhodamin B pada antarmuka membran-larutan. Mekanisme pertukaran ion pada pengukuran ESI rhodamin B tipe kawat terlapis yang terjadi pada antarmuka membran-larutan ditunjukkan pada gambar 6.1



**Gambar 6.1** Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI Rhodamin B

Pada saat pengukuran larutan analit dengan ESI Rhodamin B, sisi-sisi luar membran kontak langsung dengan larutan analit sedangkan bagian dalam membran mengadakan kontak dengan elektroda pembanding yang memiliki potensial yang konstan. Pada sisi luar membran, gugus (chit-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)RCOO<sup>-</sup> akan terdisosiasi menjadi ion-ion bebas (Chit-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> + RCOO<sup>-</sup>) pada antarmuka membran-larutan. Ion Rhodamin B (RCOO<sup>-</sup>) pada larutan analit menembus batas antarmuka membran untuk berikatan dengan gugus aktif membran (chit-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) dan akan terjadi reaksi pertukaran ion RCOO<sup>-</sup> pada larutan analit dengan ion bebas RCOO<sup>-</sup> pada sisi aktif membran. Reaksi ini berlangsung hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia yang menimbulkan beda potensial pada antarmuka membran-larutan analit.

Dalam penelitian ini dilakukan proses perendaman ESI yang telah dibuat pada larutan Na-Rhodamin B 0,5 M dengan variasi waktu tertentu. Berdasarkan tabel 5.2 waktu perendaman yang optimum adalah perendaman selama 60 menit, karena memberikan harga faktor *Nernst* mendekati harga faktor *Nernst* untuk anion monovalen yakni  $59,2 \pm 5$  mV dekade konsentrasi.

Waktu perendaman yang terlalu singkat (10 menit hingga 50 menit) menghasilkan faktor *Nernst* yang menyimpang dari harga teoritis. Pada kondisi ini proses disosiasi belum tercapai karena ion Rhodamin B yang masuk untuk berikatan dengan gugus penukar anion dari kitosan masih terlalu sedikit sehingga pertukaran ion antara Rhodamin B dalam membran dan ion rhodamin B dalam larutan analit belum mencapai kesetimbangan atau dapat dikatakan membran belum jenuh dengan ion rhodamin B yang



disensor pada waktu perendaman yang singkat. Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion Rhodamin B.

Pada waktu 60 menit perendaman, kebutuhan air dalam membran untuk disosiasi telah terpenuhi. Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion  $\text{COO}^-$  pada antar muka membran dengan ion  $\text{COO}^-$  pada larutan sehingga dapat terjadi kesetimbangan pertukaran ion  $\text{COO}^-$  dalam membran dan ion  $\text{COO}^-$  dalam larutan analit. Pada waktu perendaman optimum ini, ion  $\text{COO}^-$  secara optimum berinteraksi dengan kitosan dan membran telah jenuh dengan ion  $\text{COO}^-$  sehingga mampu menghasilkan nilai konduktivitas dan memiliki selektivitas dan sensitivitas yang optimum.

