

BAB 6

PEMBAHASAN

6.1 ESI Metanil Yellow Kawat Terlapis

Pada penelitian ini digunakan ESI tipe kawat terlapis yang terdiri dari konektor penghubung ke potensiometer pada bagian atas, plastik polietilen pada bagian badan elektroda, dan kawat platina yang terbuka pada bagian bawahnya dilapisi membran. Tipe ESI seperti ini memiliki bentuk yang ringan dan mudah di buat.

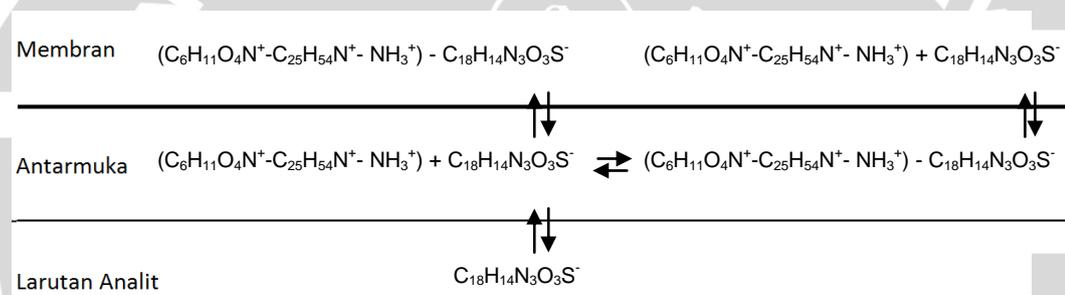
6.2 Pembuatan Membran ESI Metanil Yellow

Membran di buat dengan menggunakan dua jenis *carrier*, pertama adalah alifatik 336 yang terlebih dahulu diekstraksi dengan metanil yellow dan yang kedua adalah kitosan. Keunggulan alifatik dan kitosan sebagai *carrier* membran karena memiliki aktifitas penular ion dan berdisosiasi membentuk senyawa amonium bermuatan positif sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain.

Mekanisme pertukaran ion metanil yellow ($C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$) pada antar muka membran dengan larutan terjadi jika potensial yang terjadi pada ESI metanil yellow didasarkan pada reaksi pertukaran ion. Gugus aktif dalam membran ESI metanil yellow (garam metiltrioktilamonium kwartener ($(C_6H_{11}O_4N^+-C_{25}H_{54}N^+-NH_3^+)(C_{18}H_{14}N_3O_3S^-)$) mula-mula terdisosiasi menjadi kation ($C_6H_{11}O_4N^+-C_{25}H_{54}N^+-NH_3^+$) dan anion ($C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$) pada antarmuka membran larutan sampel, diikuti dengan reaksi pertukaran ion antara ion ($C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$) dalam

membran dengan ion ($C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$) dalam larutan membentuk asosiasi garam ($C_6H_{11}O_4N^+-C_{25}H_{54}N^+-NH_3^+$) ($C_{18}H_{14}N_3O_3S$) secara elektrostatis.

Garam ($C_6H_{11}O_4N^+-C_{25}H_{54}N^+-NH_3^+$)($C_{18}H_{14}N_3O_3S$) yang terbentuk akan terekstraksi ke dalam membran. Hal ini berlangsung terus-menerus hingga tercapai kesetimbangan yang menyebabkan timbulnya gradien konsentrasi ion ($C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$) di dalam membran dan sampel. Gradien konsentrasi ini menyebabkan timbulnya beda potensial. Mekanisme pertukaran ion ($C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$) pada antarmuka membran dengan larutan ditunjukkan pada gambar 6.1.



Gambar 6.1 Mekanisme Pertukaran Ion $C_{18}H_{14}N_3O_3S^-$ pada Antarmuka Membran–Larutan

Keunggulan kitosan sebagai *carrier* dikarenakan kitosan memiliki pasangan elektron bebas gugus amin ($-NH_2$). NH_2 akan terprotonasi menjadi NH_3^+ sehingga dapat berfungsi sebagai penukar anion. Kitosan yang digunakan adalah kitosan cair. Kitosan cair didapatkan dengan cara melarutkan kitosan serbuk dengan larutan asam asetat 3% (v/v). Penggunaan asam asetat 3% dikarenakan sifat kitosan yang bersifat basa kuat, sehingga diperlukan sejumlah asam untuk membentuk polimer kationik. Selain itu, protonasi gugus amin terjadi pada pH rendah sehingga kitosan akan mudah larut dalam larutan asam (Ayuningtyas, 2013).

Bahan lain yang digunakan adalah polimer PVC dan pemlastis DOP. Penggunaan PVC ini bertujuan untuk mendapatkan membran yang kuat dan tidak mudah terdegradasi. Penambahan DOP ini bertujuan untuk meningkatkan kelenturan membran karena PVC bersifat kaku. Kelenturan membran ini akan memudahkan *carrier* dalam melakukan proses tukar menukar ion pada antarmuka membran dengan larutan sehingga dapat meningkatkan konduktivitas membran.

6.3 Optimasi Komposisi Membran

Pada penelitian ini dibuat 3 perbandingan membran dengan menggunakan perbandingan dua macam *carrier* yaitu kitosan serta aliquat 336-metanyl yellow, bahan pendukung PVC & DOP, dan THF sebagai pelarut. Sesuai dengan Tabel 5.2 komposisi yang mendekati nilai faktor Nernst teoritis terdapat pada komposisi membran 2 dengan menggunakan kombinasi dua *carrier* yaitu perbandingan kitosan : aliquat : PVC : DOP (5 : 0,5 : 34,5 : 60) dengan nilai faktor Nernst sebesar 59,68 mV/dek. Hal mendekati nilai faktor Nernst teoritis sebesar $59,2 \pm 5$ mV/dek. Sedangkan untuk komposisi membran 1 dan komposisi membran 3 hasilnya lebih rendah dari membran 2 yaitu masing-masing sebesar 54,01 dan 54,35 mV/dek.

Komposisi membran 1 menggunakan *carrier* aliquat tunggal pada perbandingan aliquat-metanyl yellow: PVC: DOP (4:32:64) menghasilkan nilai faktor Nernst sebesar 54,01 mV/dek. Nilai faktor Nernst tersebut sedikit berada di bawah nilai teoritis sebesar $59,2 \pm 5$ mV/dek dengan rentang konsentrasi (10^{-6} - 10^{-3} M) dan R^2 sebesar 0,862. Penggunaan DOP dua kali lebih besar dibandingkan dengan PVC (64:32) yang diharapkan bisa meningkatkan

elastisitas membran sehingga meningkatkan pergerakan *carrier* tidak menunjukkan hasil faktor Nernst yang sesuai dengan teoritis.

Penggunaan aliquat 336 yang di ekstraksi dengan larutan Induk metanil yellow 0,05 M sebagai *carrier* tunggal menghasilkan nilai faktor Nernst yang rendah. Penggunaan aliquat dalam jumlah yang besar mengakibatkan membran yang dihasilkan menjadi terlalu hidrofob, ditambah PVC dan DOP yang juga bersifat hidrofob, hal ini menyebabkan gangguan pada saat proses perendaman. Selain itu, nilai faktor Nernst yang rendah menandakan bahwa kapasitas tukar ion yang dimiliki *carrier* membran kecil, menurunkan respon pada ESI sehingga di dapat nilai faktor Nernst yang lebih rendah (54,01 mV/dek) dari faktor Nernst teoritis ($59,2 \pm 5$ mV/dek).

Pada membran 1, rentang konsentrasi linier yang di dapat ($10^{-6} - 10^{-3}$ M) dengan R^2 sebesar 0,862 . Berdasarkan studi sebelumnya yang dilakukan oleh Ardiansyah (2013) pada golongan azo dyes (rhodamin), ESI yang optimum memiliki rentang konsentrasi linier (10^{-4} - 10^{-1} M) untuk mendeteksi zat warna golongan azo dyes. Meskipun sudah mendekati rentang konsentrasi linier yang optimum, ESI yang dihasilkan tidak Nernstian sehingga membran 1 tidak bisa dipakai untuk mendeteksi metanil yellow.

Selain itu, nilai R^2 pada membran 1 lebih rendah dibandingkan membran 2 yaitu sebesar 0,947. Artinya membran 1 memiliki korelasi (hubungan E(mV) pada sumbu x dengan $[-\log C_{18}H_{14}N_3O_3S]$) yang sangat kuat. Artinya peningkatan potensial berkaitan dengan peningkatan $[-\log C_{18}H_{14}N_3O_3S]$ konsentrasi. Semakin besar potensial yang di dapat semakin besar pula konsentrasinya. Namun nilai R^2 pada membran 1 memiliki korelasi yang lebih rendah dibanding dengan membran 2.

Pada membran 3 digunakan perbandingan kitosan : PVC : DOP (4 : 32 : 64) dengan Kitosan sebagai *carrier* tunggal serta DOP dan PVC sebagai bahan pendukung di tambah pelarut THF. Untuk nilai faktor Nernst pada membran 3 ini sebesar 54,35 mV/dek dengan rentang konsentrasi (10^{-5} - 10^{-3} M) dan R^2 sebesar 0,821. PVC dan DOP sebanyak dua kali nya (32:64) menghasilkan membran yang bersifat lentur dan homogen. Namun nilai faktor Nernst yang dicapai juga masih kurang bagus dibandingkan dengan membran 2.

Meskipun sudah dalam rentang nilai faktor Nernst yang diterima (54,35 mV/dek) namun nilai faktor Nernst masih berada pada batas bawah nilai faktor Nernst yang diterima (54,2 mV/dek) atau disebut juga super *Nernstian*. Perbandingan plasticizer dengan pendukung (2:1) memang menghasilkan membran yang lebih homogen, namun hasil yang di dapat kurang optimal dikarenakan penggunaan kitosan sebagai *carrier* tunggal. Penggunaan *carrier* tunggal memiliki kapasitas tukar ion yang lebih rendah dibandingkan dengan kombinasi dua *carrier*. Selain itu untuk mengenali ion yang disensornya, kitosan membutuhkan waktu perendaman yang tepat, waktu perendaman yang kurang tepat akan menurunkan jumlah *carrier* yang berdisosiasi menjadi ion-ion nya sehingga zat aktif yang berada pada permukaan membran berkurang.

Di lihat dari rentang konsentrasi linier, membran 3 (10^{-5} - 10^{-3} M) memiliki rentang konsentrasi linier yang lebih rendah di banding dengan membran 1 yaitu sebesar (10^{-6} - 10^{-3} M). Membran 3 hanya memiliki 3 dekade konsentrasi dengan rentang konsentrasi linier yang lebih sempit. Selain itu, nilai R^2 sebesar 0,821 menunjukkan korelasi yang paling rendah dibandingkan dua perbandingan membran yang lain, sehingga membran dinilai belum optimal.

Pada membran 2 digunakan kombinasi dua *carrier* yaitu aliquid dan kitosan dengan komposisi membran kitosan : aliquid : PVC : DOP (4:0,5:34,5:60) menghasilkan nilai faktor Nernst 59,68 mV/dek, mendekati nilai faktor Nernst teoritis yaitu $59,2 \pm 5$ mV/dek dengan rentang konsentrasi (10^{-5} - 10^{-2} M) dan R^2 sebesar 0,947. Penggunaan kombinasi dua *carrier* menghasilkan kapasitas tukar ion yang baik, sehingga meningkatkan kemampuan membran dalam proses pertukaran ion. Selain itu kombinasi dua *carrier* akan meningkatkan kecepatan pertukaran ion pada antarmuka sehingga konduktifitas dan sensitifitas membran meningkat yang di tandai dengan nilai faktor Nernst (59,68 mV/dek) mendekati teoritis (59,2 mV/dek).

Penggunaan PVC yang lebih besar dapat meningkatkan kestabilan mekanik. Hal ini dapat meningkatkan konduktivitas membran sehingga respon yang dihasilkan lebih baik. Pada komposisi membran B digunakan dua *carrier* yaitu kitosan dan aliquid. Penggunaan dua macam *carrier* memungkinkan kapasitas tukar ion yang cukup untuk melakukan transfer ion sehingga interaksi pertukaran ion berlangsung cepat. Oleh karena itu, membran B adalah membran yang akan digunakan karena memberikan hasil yang optimum di banding 2 komposisi membran yang lain.

Selain itu, pada komposisi membran 2 memiliki rentang konsentrasi (10^{-5} - 10^{-2} M) mendekati rentang konsentrasi optimum pengukuran zat warna golongan azo dyes (rhodamin) yang dilakukan oleh Ardiansyah (2013) yaitu pada rentang konsentrasi linier (10^{-4} - 10^{-1} M). Membran 2 memiliki Nilai R^2 sebesar 0,947 memiliki tingkat korelasi yang paling kuat dibandingkan membran 1 dan 3 dengan nilai R^2 masing-masing sebesar 0,862 dan 0,821. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada komposisi membran 2 dengan komposisi membran

kitosan : aliat : PVC : DOP (4:0,5:34,5: 60) menghasilkan komposisi membran yang paling optimal dengan nilai faktor Nernst $59,2 \pm 5$ mV/dek, rentang konsentrasi (10^{-5} - 10^{-2} M) dan R^2 sebesar 0,947.

Perbandingan komposisi membran yang berbeda akan menghasilkan hasil yang berbeda pula. Hal ini akan mempengaruhi terhadap kemampuan membran untuk mengenali ion yang disensornya. Penggunaan bahan pendukung juga akan meningkatkan efektifitas membran yang di pakai. Penggunaan bahan dengan perbandingan yang kurang tepat akan mempengaruhi karakter membran seperti kelenturan dan konduktivitas membran yang akan mempengaruhi respon dari suatu ESI. Penggunaan komposisi yang tepat akan menghasilkan membran yang hidrofobik, homogen, memiliki tetapan dielektrik yang tinggi.

6.4 Optimasi Waktu perendaman

Secara umum fungsi dari perendaman adalah untuk mengurangi resistensi pada membran yang di tandai meningkatnya konduktivitas membran. Membran membutuhkan air untuk berdisosiasi menjadi bentuk ionnya. Lamanya waktu perendaman akan menentukan seberapa optimal proses disosiasi suatu membran menjadi ion-ionnya. Selain itu, perendaman juga berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion metanil yellow. Waktu perendaman yang optimal dapat di capai apabila nilai faktor Nernst yang dihasilkan mendekati dengan nilai faktor Nernst teoritisnya. Nilai faktor Nernst yang sesuai dengan teoritis juga menandakan bahwa membran bersifat sensitif terhadap ion yang di sensornya. Perendaman dilakukan pada analit konsentrasi tinggi, hal ini dikarenakan membran akan mudah untuk terjenuhi sehingga konduktivitas dari

membran bisa meningkat sehingga diperoleh *reproducibilitas* dan *life time* yang baik.

Perendaman dilakukan dengan larutan induk metanil yellow konsentrasi 0,05 M. Perendaman membran dengan metanil yellow berkonsentrasi tinggi bertujuan untuk menjenuhkan membran dengan ion metanil yellow yang akan di sensor. Perendaman pada konsentrasi tinggi bertujuan untuk meningkatkan sensitifitas dari membran terhadap ion metanil yellow, sehingga membran bersifat selektif terhadap metanil yellow. Membran yang bersifat hidrofob juga meningkatkan sensitifitas ESI, karena ion metanil yellow memiliki molekul yang besar sehingga bersifat hidrofob.

Perendaman pada larutan kerja konsentrasi 10^{-9} – 10^{-2} M didasari pada dari rekomendasi IUPAC terkait kurva kalibrasi elektroda biasanya menunjukkan respon linier berkisar antara 10^{-5} – 10^{-1} M (Wroblewski, 2005). Untuk aktifitas anoda, dilihat dari linieritas dari peningkatan kurva dari grafik hubungan antara $E(\text{mV})$ sebagai sumbu y dengan $-\log [C_{18}H_{14}N_3O_3S]$ sebagai sumbu x. Dengan pengukuran ESI pada konsentrasi yang lebih lebar akan terlihat lebih jelas titik puncak dari grafik, sehingga penentuan rentang konsentrasi linier akan lebih jelas dan lebih mudah.

Membran ESI di rendam pada larutan metanil yellow 0,05 M pada variasi waktu tertentu. Setiap variasi waktu dilakukan pengukuran potensialnya dengan larutan konsentrasi 10^{-9} – 10^{-2} M. Berdasarkan gambar 6.1 terdapat 3 waktu perendaman yang memiliki nilai dalam rentang faktor Nernst yaitu perendaman menit ke 25, ke 30 dan ke 35 masing-masing bernilai 59,68 mV/dek; 63,87 mV/dek; dan 54,26 mV/dek. Tiga nilai tersebut berada dalam rentang faktor Nernst teoritis yaitu antara (54,2 – 64,2 mV/dek).

Dari semua yang masuk ke dalam rentang faktor Nernst, waktu perendaman ke 25 menit menunjukkan nilai yang mendekati faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dek. Hal ini dikarenakan pada perendaman 25 menit kebutuhan membran akan air untuk berdisosiasi telah terpenuhi. Air dibutuhkan membran untuk menghidrasi gugus penukar anion dengan ion metanil yellow sehingga menyebabkan interaksi elektrostatis pada membran yang menyebabkan proses pertukaran ion menjadi lebih spesifik yang ditandai dengan hasil yang mendekati nilai *Nernstian*.

Lama waktu perendaman akan menentukan seberapa optimalnya proses disosiasi sehingga memungkinkan terjadinya pertukaran ion di permukaan membran dengan ion metanil yellow pada larutan uji. Pada perendaman 25, 30 dan 35 menit, kebutuhan air pada membran telah terpenuhi sehingga terjadi proses disosiasi yang sempurna sehingga meningkatkan konduktivitas membran yang tinggi. Hal ini akan menyebabkan proses pertukaran ion bisa berlangsung cepat sehingga nilai yang dihasilkan bersifat *Nernstian*. Pada perendaman menit ke 0, 5, 10, 15, dan 20 menit. Kebutuhan air pada membran belum terpenuhi sehingga proses disosiasi tidak berlangsung sempurna, akibatnya jumlah gugus penukar ion pada permukaan membran tidak sepenuhnya terhidrasi sehingga interaksi elektrostatis pada membran dan larutan tidak maksimal.

Perendaman yang terlalu singkat seperti pada menit ke 0, 5, 10, 15, dan 20 menit tidak memenuhi kebutuhan membran akan air. sehingga proses disosiasi tidak berlangsung sempurna. Selain itu, membran tidak cukup jenuh untuk mengenali ion yang disensornya. Jumlah air ini diperlukan untuk melakukan disosiasi *carrier* pada permukaan membran untuk melakukan pertukaran ion.

Hal ini akan mempengaruhi kapasitas tukar ion dari membran. Dengan tidak terdisosiasi secara sempurna suatu membran, gugus aktif pada kitosan dan alifatik tidak semuanya berubah menjadi kation dan anionnya, sehingga jumlah kation dan anion yang dihasilkan tidak memenuhi kebutuhan ion untuk melakukan pertukaran secara optimal, sehingga dihasilkan nilai yang tidak *Nernstian*.

Waktu perendaman yang terlalu lama seperti pada menit ke 35, 40, 45, 50, 55 dan 60 menit menyebabkan air yang masuk ke dalam membran melebihi kebutuhan membran untuk melakukan disosiasi, sehingga air memenuhi rongga-rongga disekitar membran dan pori-pori membran membesar dan terjadi *swelling*. Hal ini menyebabkan proses pertukaran ion terganggu karena adanya air yang tertahan dalam membran sehingga sensitivitas dari ESI berkurang dan menyebabkan nilai faktor Nernst yang menyimpang dari faktor Nernst teoritis.

6.5 Keterbatasan Penelitian

Keterbatasan penelitian ini terjadi pada saat pengukuran potensial larutan dengan ESI metanil yellow yang sulit mendapatkan hasil potensial yang konstan. Frekuensi pencelupan kawat platina pada larutan membran yang tidak sama dikarenakan viskositas larutan membran saat pembuatan ulang membran tidak sama sehingga mempengaruhi nilai potensial yang terukur pada membran serta menimbulkan variasi nilai faktor Nernst pada komposisi membran dan waktu perendaman yang sama. Validasi perlu dilakukan untuk memastikan metode yang digunakan menghasilkan data yang baik dan konstan, perlu dilakukan karakterisasi, pengaruh pH, pengaruh temperatur, dan pengaruh ion asing untuk

menghasilkan ESI yang baik. Pengukuran pada sampel makanan juga perlu dilakukan sebagai tindakan aplikatif dari metode analisis yang telah di buat.

