

## BAB 6

### PEMBAHASAN

#### 6.1 Optimasi Komposisi Membran ESI Benzoat

Komposisi penyusun membran dapat mempengaruhi faktor Nernst yang dihasilkan, dimana faktor Nernst merupakan suatu indikator keberhasilan pada pembuatan elektroda (Mulyasuryani, *et al.*, 2007). Ketika sebuah membran elektroaktif memisahkan dua larutan yang memiliki aktivitas ion yang berbeda maka potensial listrik ( $E_m$ ) akan dihasilkan dan nilainya tergantung pada aktivitas ion analit yang ada dalam larutan uji. Respon elektroda tidak hanya tergantung pada gradien konsentrasi ion yang melewati membran, tetapi juga tergantung pada sifat matriks polimer, jumlah ionofor dan bahan pemlastis (*plasticizer*) yang digunakan dalam pembuatan komposisi membran (Gupta and Mujawamariya, 2001). Faktor Nernst ditentukan dari kurva kemiringan antara *minus log* konsentrasi larutan standar (M) dengan potensial terukur (mV) (Panggabean, 2011).

Pada penelitian ini dibuat tiga komposisi membran (Komposisi membran A, B, dan C) dengan berbagai macam komposisi yang terdiri dari kitosan, aliquid-benzoat, PVC, DOP, dan THF. Masing-masing komposisi membran berturut-turut adalah membran A (Kitosan : aliquid 336-benzoat : PVC : DOP = 1% : 0,5% : 38,5% : 60%); membran B (Kitosan : aliquid 336-benzoat : PVC : DOP = 2% : 0,5% : 37,5% : 60%); dan membran C (Kitosan : aliquid 336-benzoat : PVC : DOP = 3% : 0,5% : 36,5% : 60%).

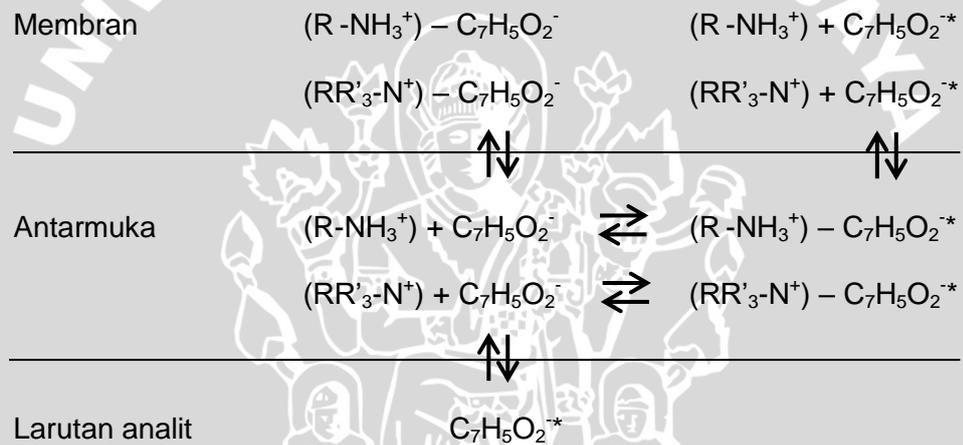
Berdasarkan Tabel 5.1, dapat dilihat bahwa adanya perbedaan penambahan jumlah kitosan dan PVC dapat mempengaruhi faktor Nernst yang

dihasilkan. Atikah, *et al* (2015) menyatakan bahwa meningkatnya konsentrasi ionofor dapat meningkatkan sensitifitas respon ESI. Pernyataan tersebut sesuai dengan yang terlihat dalam penambahan konsentrasi kitosan dari 1% ke 2% (membran A ke membran B). Penggunaan alifat-benzoat yang difungsikan sebagai bahan aktif penukar ion tambahan juga berkontribusi dalam proses pertukaran ion yang terjadi pada fasa antarmuka membran untuk mengikat ion benzoat hingga mencapai kesetimbangan.

Penambahan PVC yang memiliki Transisi Gelas ( $T_g$ ) cukup tinggi ( $80^{\circ}\text{C}$ ) dapat membuat membran menjadi kaku sehingga diperlukan bahan pemlastis. Penambahan jumlah PVC yang tinggi dapat menjadikan membran terlalu kaku atau kurang fleksibel (Comeau, 2008) sehingga mobilitas ion menjadi terhambat sedangkan jumlah PVC yang terlalu rendah dapat menjadikan membran terlalu rapuh (Comeau, 2008). Pada penggunaan suatu polimer dalam membran, diperlukan tambahan bahan pemlastis (*plasticizer*) yang memiliki volatilitas rendah, berat molekul rendah dan titik didih tinggi guna meningkatkan kelenturan dan kemampuan merenggang polimer. Penggunaan bahan pemlastis dapat menurunkan  $T_g$  serta kekerasan polimer dengan menurunkan interaksi antar rantai polimer (Braun, *et al.*, 2001). Penggunaan DOP sebagai bahan pemlastis dalam membran ini difungsikan untuk menghasilkan membran yang tidak kaku sehingga memudahkan pergerakan ion benzoat saat proses pertukaran ion pada antarmuka membran dan mempercepat tercapainya kesetimbangan.

Komposisi membran A menghasilkan faktor Nernst sebesar 36,3 mV/dekade konsentrasi. Jumlah kitosan yang ditambahkan dalam komposisi ini lebih sedikit dibandingkan komposisi lain yaitu 1%. Penambahan kitosan yang sedikit menyebabkan jumlah gugus amina bebas ( $-\text{NH}_3^+$ ) yang ada dalam membran menjadi kecil. Sehingga ketika membran dicelupkan dalam larutan analit, proses pertukaran ion pada antarmuka yang terjadi juga semakin sedikit.

Mekanisme pertukaran ion benzoat pada antarmuka membran ESI benzoat tipe kawat terlapis dapat dilihat pada Gambar 6.1. Penambahan PVC pada komposisi ini paling banyak dibandingkan dengan komposisi lain yaitu 38,5%. Penambahan PVC yang terlalu banyak dapat membuat membran terlalu kaku (Comeau, 2008). sehingga dapat menghambat mobilitas ion yang terjadi pada proses pertukaran ion di fase antarmuka membran. Komposisi A menghasilkan  $R^2$  sebesar 0,9974 yang menunjukkan bahwa terdapat korelasi sangat kuat antara beda potensial dan beda potensial dengan peningkatan *minus* log konsentrasi ion benzoat (Berthouex and Linfield, 2002).



Keterangan:

$R-NH_3^+$  : Gugus amina bebas kitosan

$RR'_3-N^+$  : Gugus positif permanen aliquid-336

$C_7H_5O_2^-$  : Ion benzoat dalam membran

$C_7H_5O_2^{*-}$ : Ion benzoat dalam larutan analit

$\rightleftharpoons$  : Proses Pertukaran ion

**Gambar 6.1** Mekanisme Pertukaran Ion Benzoat pada Antarmuka Membran ESI Benzoat Tipe Kawat Terlapis

Komposisi membran B menghasilkan faktor Nernst sebesar 59,63 mV/dekade konsentrasi. Jumlah kitosan yang ditambahkan dalam komposisi ini

sebanyak 2%. Faktor Nernst komposisi B paling mendekati faktor Nernst teoritis ion monovalen. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada penambahan kitosan sebanyak 2%, jumlah gugus amina bebas ( $-\text{NH}_3^+$ ) yang berfungsi sebagai penukar ion telah cukup untuk mengikat ion benzoat. Penambahan sejumlah 37,5% PVC sebagai polimer dan 60% DOP sebagai pemlastis telah berhasil membuat membran yang tidak rapuh dan tidak kaku sehingga proses pertukaran ion pada antarmuka membran dapat berjalan optimal hingga mencapai kesetimbangan. Komposisi B menghasilkan  $R^2$  sebesar 0,9857 yang menunjukkan terdapat korelasi kuat antara beda potensial dengan peningkatan *minus log* konsentrasi ion benzoat (Berthouex and Linfield, 2002).

Komposisi membran C menghasilkan faktor Nernst sebesar 56,1 mV/dekade konsentrasi. Jumlah kitosan yang ditambahkan adalah 3%. Faktor Nernst yang dihasilkan masih masuk dalam rentang faktor Nernst teoritis ion monovalen yaitu 56,1 mV/dekade konsentrasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada penambahan kitosan sebanyak 3%, jumlah gugus amina bebas ( $-\text{NH}_3^+$ ) yang berfungsi sebagai penukar ion cukup untuk melakukan proses transport ion pada antarmuka membran hingga mencapai kesetimbangan dan didukung dengan penambahan PVC 36,5% serta DOP 60% dapat menghasilkan membran yang tidak terlalu kaku. Nilai faktor Nernst yang dihasilkan komposisi membran C lebih rendah daripada komposisi membran B. Kitosan bersifat hidrofilik kuat dan dapat mengalami *swelling* sehingga diperlukan PVC yang bersifat hidrofobik (Rahmawati, *et al.*, 2013). Pada membran C, jumlah kitosan yang ditambahkan lebih banyak dan jumlah PVC yang digunakan lebih sedikit dibandingkan dengan membran B, sehingga membran C menjadi kurang hidrofobik dibandingkan dengan membran B dan lebih mudah mengalami *swelling* dengan adanya pelarut air. Kondisi membran yang *swelling* dapat menyebabkan gugus aktif membran tidak tersebar secara merata sehingga dapat mengganggu proses pertukaran ion

yang terjadi (Ayuningtyas, *et al.*, 2014) sehingga faktor Nernst yang dihasilkan lebih rendah dibandingkan membran B. Membran C menghasilkan  $R^2$  sebesar 0,9891 yang menunjukkan adanya korelasi kuat antara beda potensial dengan peningkatan *minus* log konsentrasi ion benzoat (Berthouex and Linfield, 2002).

Berdasarkan Tabel 5.1, komposisi membran B (Kitosan : Aliquat 336-benzoat : PVC : DOP = 2% : 0,5% : 37,5% : 60%) merupakan komposisi membran ESI benzoat tipe kawat terlapis yang paling optimum dari ketiga komposisi membran yang telah dibuat ditandai dengan faktor Nernst yang mendekati faktor Nernst teoritis. Sehingga komposisi tersebut akan digunakan untuk menentukan waktu prakondisi optimum dari ESI benzoat tipe kawat terlapis berbasis aliquat 336-kitosan.

## 6.2 Optimasi Waktu Prakondisi ESI Benzoat

Waktu prakondisi dapat mempengaruhi kualitas suatu membran ESI. Perbedaan lamanya waktu prakondisi akan mempengaruhi faktor Nernst yang dihasilkan. Optimasi waktu prakondisi dilakukan dengan memprakondisikan ESI benzoat tipe kawat terlapis pada larutan benzoat 0,1 M dengan variasi waktu 10, 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 menit untuk mengetahui berapa lama waktu prakondisi yang dibutuhkan membran ESI benzoat untuk mampu secara optimal melakukan proses pertukaran ion antara ion benzoat yang ada di dalam membran dengan ion benzoat dari larutan analit. Pengukuran dilakukan pada larutan kerja benzoat dengan konsentrasi  $10^{-8}$ - $10^{-1}$  M dan dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali. Kemudian ditentukan faktor Nernst dari tiap waktu prakondisi. Waktu prakondisi ESI benzoat dikatakan optimum jika menghasilkan faktor Nernst yang masuk dalam rentang faktor Nernst teoritis ion monovalen ( $59,73 \pm 5$  mV/dekade konsentrasi ( $T=28^{\circ}\text{C}$ )).

Berdasarkan Gambar 5.4 terlihat bahwa terdapat pengaruh lama waktu prakondisi terhadap faktor Nernst yang dihasilkan oleh membran. Waktu prakondisi yang memenuhi kriteria adalah waktu prakondisi selama 10 menit yang menghasilkan faktor Nernst sebesar 59,23 mV/dekade konsentrasi. Hal ini menunjukkan bahwa dalam prakondisi selama 10 menit, proses disosiasi menjadi ion-ion pada antarmuka membran sudah optimal dan interaksi antara ion benzoat dengan bahan aktif alikuat-336 dan kitosan telah mencapai kesetimbangan. Butuh waktu 10 menit agar gugus penukar ion secara aktif mengikat ion benzoat dalam larutan analit, sehingga saat dilakukan pengukuran dalam larutan analit, kitosan berdisosiasi menjadi ion bebas pada antarmuka membran larutan, sehingga terjadi proses pertukaran ion larutan analit dengan ion dalam membran. Putra, *et al* (2013) menyatakan dalam penelitiannya bahwa lama waktu prakondisi optimum menunjukkan bahwa membran ESI dapat menyerap H<sub>2</sub>O dalam jumlah cukup sehingga bahan aktif membran mampu terdisosiasi menjadi ion-ionnya dan melakukan reaksi pertukaran ion dengan ion analit yang disensor hingga mencapai kesetimbangan. Hasil waktu prakondisi membran ESI benzoat selama 10 menit yang menghasilkan R<sup>2</sup> sebesar 0,9627 yang menunjukkan bahwa ada korelasi antara beda potensial dengan *minus* log konsentrasi benzoat.

Waktu prakondisi selama 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 menit menghasilkan faktor Nernst yang menyimpang dari rentang faktor Nernst teoritis ion monovalen dimana masing-masing nilainya berturut-turut adalah 50,07; 44,47; 49,87; 47,57; 44,37; dan 42,47 mV/dekade konsentrasi. Ketika kitosan kontak dengan molekul pelarut, maka pelarut akan menembus ke dalam kitosan sehingga dapat terjadi *swelling* (Capitani, *et al.*, 2001). Waktu prakondisi yang terlalu lama menyebabkan air masuk ke dalam pori-pori membran dan menyebabkan proses pertukaran ion menjadi terhambat karena terlalu banyak air yang tertahan dalam

membran. Kondisi membran yang *swelling* dapat menyebabkan pori-pori membran membesar, persebaran gugus penukar ion menjadi tidak merata dan pertukaran ion pada antarmuka menjadi menurun sehingga faktor Nernst yang dihasilkan menyimpang dari rentang faktor Nernst teoritis. Noviana, *et al* (2014) menyatakan bahwa waktu prakondisi yang terlalu lama dapat menyebabkan membran menjadi menggebung (*swelling*) karena terlalu lama kontak dengan larutan analit.  $R^2$  yang dihasilkan pada waktu prakondisi 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 menit berturut-turut adalah 0,984; 0,9914; 0,9967; 0,9938; 0,9921; dan 0,9919 yang menunjukkan bahwa terdapat korelasi kuat antara beda potensial dan *minus log* konsentrasi benzoat.

### 6.3 Keterbatasan Penelitian

Keterbatasan penelitian ini adalah ketika pengukuran potensial pada larutan ESI benzoat, didapatkan hasil potensial yang berbeda ketika dilakukan pengulangan pengukuran karena potensiometer yang digunakan dalam penelitian ini kurang stabil, sehingga harus dikalibrasi setiap pengulangan pengukuran. Selain itu, bahan natrium benzoat yang digunakan sebagai ion analit merupakan bahan teknis yang kemurniannya lebih rendah dibandingkan natrium benzoat yang pro analisis, sehingga dimungkinkan banyak pengotor yang dapat mempengaruhi hasil. Pada penelitian ini juga belum dilakukan karakterisasi ESI benzoat tipe kawat terlapis dan juga tidak memperhatikan adanya pengaruh pH, temperatur, maupun ion asing dalam larutan, sehingga perlu dilakukan karakterisasi ESI benzoat tipe kawat terlapis serta mengetahui adanya pengaruh pH, temperatur, dan ion asing yang dalam penelitian ini diabaikan untuk dapat menghasilkan ESI benzoat tipe kawat terlapis yang baik. Diperlukan pula pengukuran ESI benzoat pada suatu sampel sebagai aplikasi dari alat ukur ES benzoat tipe kawat terlapis yang telah dibuat.