

BAB 6

PEMBAHASAN

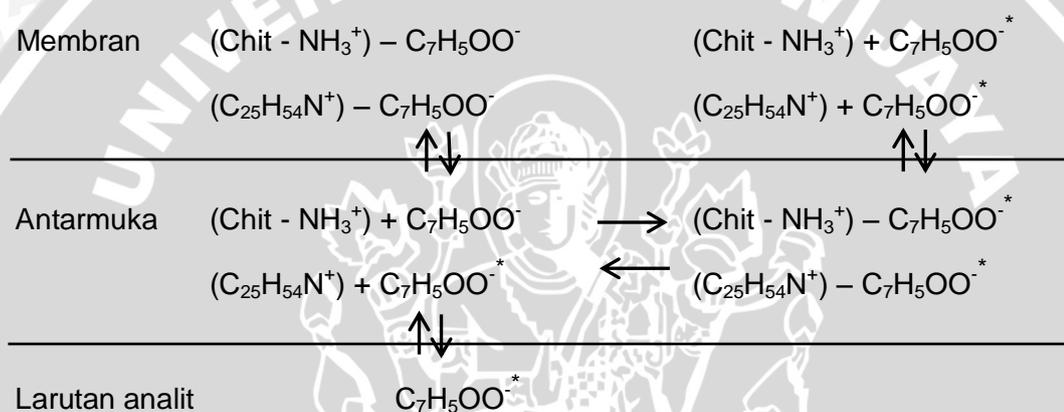
6.1. Pembuatan dan Sifat Dasar ESI Benzoat Tipe Kawat Terlapis Berbasis

Aliquat 336-Kitosan

Membran ESI benzoat tipe kawat terlapis dibuat menggunakan dua bahan aktif, yaitu aliquat 336 dan kitosan. Aliquat 336 yang digunakan telah diekstraksi dengan larutan benzoat 1 M. Sedangkan kitosan yang digunakan merupakan kitosan cair yang berasal dari padatan kitosan yang dilarutkan dengan asam asetat 3%. Sebelum ESI benzoat digunakan untuk pengukuran, membran dikondisikan dengan perendaman dalam larutan benzoat 0,1 M selama 10 menit sehingga membran jenuh oleh ion benzoat. Sehingga ion benzoat dalam membran dapat mendeteksi adanya ion benzoat dalam larutan analit dengan mekanisme pertukaran ion benzoat pada membran dan ion benzoat dalam larutan analit. Dengan adanya perbedaan gradien konsentrasi benzoat, dapat dihasilkan beda potensial pada potensiometer yang selanjutnya akan diolah dan didapatkan faktor Nernst.

Ketika ESI benzoat tipe kawat terlapis digunakan untuk pengukuran, membran ESI akan kontak dengan larutan analit sehingga bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion bebas di antarmuka membran. Hal tersebut menyebabkan permukaan membran bersifat elektropositif karena gugus bahan aktif membran ESI yang digunakan bermuatan positif. Sehingga ion benzoat dalam analit akan menuju antarmuka membran dan dapat terjadi reaksi pertukaran ion benzoat yang mana ion benzoat dalam membran akan

tergantikan oleh ion benzoat analit untuk berikatan dengan gugus positif membran. Proses pertukaran tersebut akan berlangsung terus hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia. Terjadinya kesetimbangan elektrokimia dapat menghasilkan beda potensial akibat adanya perbedaan gradien konsentrasi pada membran dan larutan uji di antarmuka membran dan larutan analit yang sama dengan didalam membran. Mekanisme pertukaran ion benzoat pada antarmuka membran dapat dilihat pada Gambar 6.1



Gambar 6.1 Mekanisme Pertukaran Ion Benzoat Pada Antarmuka Membran ESI Benzoat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Aliquat 336-Kitosan

ESI benzoat tipe kawat terlapis yang dibuat berbasis aliquat 336 dan kitosan sebagai bahan aktif. Kitosan mempunyai gugus amina bebas (-NH₂) yang mana muatannya dapat berubah karena adanya pengaruh pH. Berdasarkan pKa kitosan, Interaksi yang terlibat diantaranya NH₃⁺ dan -COOH (pada pH 1-3), NH₂ dan COO⁻ (pada pH 7-13), dan NH₃⁺ dan COO⁻ dan/atau NH₂ dan COOH (pada pH 4-7). Kitosan akan mengalami protonasi sempurna pada gugus NH₂ menjadi NH₃⁺ pada kisaran pH 1-3 dengan derajat maksimum *swelling* tercapai pada pH 3 (Pourjavadi, 2006), sedangkan dengan

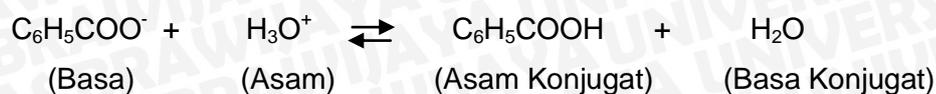
meningkatnya pH larutan tidak hanya gugus pembentukan spesi NH_3^+ menjadi lebih sedikit tetapi akan terbentuk molekul NH_2 juga.

Aliquat 336 mempunyai struktur amonium positif permanen yang dapat membentuk garam dengan anion dalam analit pada rentang pH luas. Aliquat 336 dapat digunakan pada larutan dengan pH asam hingga sedikit basa. Dengan kombinasi kedua bahan aktif, diharapkan ESI Benzoat tipe kawat terlapis berbasis aliuat 336-kitosan mampu bekerja dengan pH yang lebih luas.

6.2. Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Benzoat Tipe Kawat Terlapis Berbasis

Aliquat-336-Kitosan

Pengaruh pH terhadap kinerja ESI Benzoat tipe kawat terlapis berbasis aliuat 336-kitosan dilakukan dengan melakukan pengukuran larutan baku kerja benzoat 10^{-4} - 10^{-1} M pada rentang pH 3-9. Berdasarkan hasil penelitian, pengukuran beda potensial pada pH 3, 4, dan 5 menghasilkan faktor Nernst yang semakin meningkat, yaitu 67,2 mV/dekade konsentrasi, 65,9 mV/dekade konsentrasi, dan 66,87 mV/dekade konsentrasi tetapi nilai ini masih belum masuk dalam rentang nilai teoritis. Mengacu pada diagram spesi benzoat, secara teori pada pH 3 lebih banyak ditemukan molekul asam benzoat daripada ion benzoat sehingga pada pH 3, kitosan terprotonasi sempurna dari NH_2 menghasilkan NH_3^+ secara maksimal tidak mampu mengikat ion benzoat karena benzoat lebih banyak membentuk $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ pada pH tersebut. Pembentukan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dapat ditunjukkan pada reaksi di bawah ini :



Kitosan tidak mampu bekerja secara maksimal pada pH di bawah pKa (6,3). Pada pH di bawah pKa, kitosan sebagian dalam bentuk ion NH_3^+ dan sebagian lainnya dalam bentuk molekul NH_2 . Sedangkan pada pH tersebut, keberadaan ion benzoat dapat ditemukan tetapi disosiasi benzoat belum sempurna sehingga sebagian lainnya masih dalam bentuk molekul asamnya. Akibatnya pengikatan ion benzoat oleh sebagian gugus NH_3^+ kitosan tidak maksimal karena jumlah NH_3^+ yang terbentuk dan jumlah disosiasi ion benzoat tidak maksimal. Pertukaran ion benzoat dilakukan oleh alikuat 336 meskipun jumlah muatan positif permanen alikuat 336 dengan yang ditambahkan untuk komposisi membran sangat sedikit, yaitu 0,5%.

Pada pH 8-9 terjadi penurunan nilai faktor Nernst yang mana pada pH basa dihasilkan faktor Nernst yang semakin kecil, yaitu 11,57 mV/dekade konsentrasi dan 6,5 mV/ dekade konsentrasi. Hal tersebut dapat terjadi karena kitosan sudah tidak mampu menghasilkan gugus NH_3^+ pada pH tersebut dan meskipun terdapat alikuat 336 yang dapat bekerja pada rentang pH sedikit basa. Pada pH diatas pKa kitosan (6,3), gugus aktif kitosan membentuk molekul NH_2 dan ion COO^- sehingga pada fasa antarmuka membran kitosan yang terdisosiasi tidak dapat mengikat benzoat larutan uji. Oleh karena itu, peran penukar ion digantikan oleh gugus positif permanen alikuat 336. Pada pH tersebut, ion OH^- yang ada akibat *adjust* pH larutan menggunakan NaOH dapat menyebabkan terjadi kompetisi antara ion OH^- dengan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ yang mana keduanya merupakan anion untuk berikatan dengan gugus positif alikuat 336.

Berdasarkan data hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI benzoat tipe kawat terlapis berbasis alikuat 336-kitosan memiliki kinerja optimum pada kisaran pH 6-7 karena dihasilkan faktor Nernst yang termasuk dalam rentang

dan mendekati nilai teoritis, yaitu 56,67 mV/dekade konsentrasi dan 57,93 mV/dekade konsentrasi. Secara teori, ion benzoat dapat ditemukan pada kisaran pH 6-7. Pada pH tersebut, kitosan masih mampu menghasilkan NH_3^+ meskipun pada rentang pH tersebut pembentukan NH_3^+ untuk mengikat anion benzoat terbatas. Pertukaran ion lebih banyak dilakukan oleh muatan positif permanen aliquat 336 yang masih mampu bekerja pada pH mendekati netral. pH dalam suatu larutan ialah mengukur banyaknya ion hidrogen (H^+) dan hidroksida (OH^-). Molekul air akan berdisosiasi menjadi ion hidrogen (H^+) dan hidroksida (OH^-),



Adanya asam dalam air akan meningkatkan $[\text{H}^+]$ dan karena $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ harus konstan, asam akan menurunkan $[\text{OH}^-]$. Sedangkan pada kondisi basa $[\text{OH}^-]$ meningkat dan $[\text{H}^+]$ akan menurun (Bier, 2010). Pada pH 6-7, konsentrasi H^+ dan OH^- yang terbentuk sedikit hingga seimbang sehingga pada kondisi ini sedikit terbentuk $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, cenderung tidak ada yang menyebabkan tidak terjadinya kompetisi antara ion benzoat dengan ion H^+ dan OH^- . Akibatnya, pertukaran ion benzoat analit di antarmuka membran oleh bahan aktif terjadi secara maksimal sehingga menghasilkan faktor Nernst yang mendekati nilai teoritis.

6.3. Pengaruh Temperatur Terhadap Kinerja ESI Benzoat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Aliquat-336-Kitosan

Pengaruh temperatur terhadap kinerja ESI benzoat tipe kawat terlapis berbasis aliquat 336-kitosan dapat dilihat dengan adanya penyimpangan nilai faktor Nernst pengukuran beda potensial larutan baku kerja benzoat 10^{-4} - 10^{-1} M.

Larutan baku kerja dikondisikan pada pH optimum pH 7 dengan suhu yang diteliti adalah 27°C, 30°C, 40°C, 50°C, dan 60°C.

Berdasarkan hasil penelitian, semakin meningkat temperatur yang diteliti menghasilkan faktor Nernst yang semakin menurun. Hal ini berkebalikan dengan teori yang menyatakan bahwa kenaikan temperatur 10°C mengakibatkan kenaikan faktor Nernst sebesar 2 mV/dekade konsentrasi (Barron, Ashton, and Geary, 2006). Temperatur 27°C-30°C merupakan temperatur optimum yang menghasilkan faktor Nernst dalam rentang teoritis yaitu, 61,1 mV/dekade konsentrasi dan 57,9 mV/dekade konsentrasi meskipun terjadi penurunan nilai faktor Nernst sebesar ± 3 mV/dekade konsentrasi. Akan tetapi nilai Nernst yang dihasilkan masih dalam batas rentang yang diperbolehkan. Hasil faktor Nernst temperatur 27°C didapatkan di atas rentang teoritis (*Super Nernstian*) dapat disebabkan adanya peningkatan aliran ion benzoat dalam membran sehingga menyebabkan penurunan ion benzoat pada fase antarmuka membran (Ceresa, 2001). Sedangkan penurunan faktor Nernst pada temperatur 30°C dapat disebabkan mulai menurunnya ketahanan membran sehingga mobilitas ion terganggu.

Sedangkan pada temperatur 40°C, 50°C, dan 60°C menghasilkan faktor Nernst yang semakin menurun dan menjauh dari nilai teoritis, masing-masing nilai faktor Nernstnya adalah 46,27 mV/dekade konsentrasi; 34,167 mV/dekade konsentrasi; dan 32,67 mV/dekade konsentrasi. Hal ini dapat disebabkan karena pergerakan ion dalam membran berlangsung cepat sehingga proses pertukaran ion dalam membran terjadi kurang sempurna yang menyebabkan terjadinya nilai potensial yang rendah. Selain itu menurut (Zhong *et al*, 1988; Murray, *et al*, 2006, dalam Setiawan, 2012), temperatur yang semakin

meningkat menyebabkan menurunnya fleksibilitas membran. Adanya penambahan DOP sebagai plasticizer dan temperatur dapat menyebabkan penurunan *Transition Glass* (T_g) dari PVC sehingga kondisi membran menjadi tidak stabil, kaku karena terjadinya dekomposisi membran (Tsukiji *et al*,1995). Kekakuan membran menyebabkan pergerakan bahan aktif dan ion benzoat untuk menuju antarmuka membran menurun sehingga konduktivitasnya akan menurun dan respon ESI benzoat menjadi rendah (Howick *et al*, 2000).

6.4. Keterbatasan Penelitian

Keterbatasan penelitian ini mengacu pada analit yang digunakan, yaitu natrium benzoat yang bersifat teknis. Banyaknya zat pengotor pada bahan analit kemungkinan dapat menyebabkan kesalahan saat pengukuran beda potensial. Sehingga penggunaan bahan analit dengan kualitas p.a (pro analisis) sangat dianjurkan untuk penelitian yang akan menghasilkan pengukuran beda potensial yang tepat. Untuk pengukuran perubahan temperatur larutan baku kerja benzoat digunakan alat termometer. Kesalahan saat pembacaan temperatur dapat terjadi ketika pengukuran beda potensial. Dianjurkan penggunaan alat seperti termostat atau termoregulator untuk mendapatkan temperatur yang benar dan stabil ketika pengukuran beda potensial.

Selain itu, nilai beda potensial yang muncul pada potensiometer kurang stabil saat pengukuran. Hal tersebut dapat dikarenakan potensiometer yang sensitif terhadap faktor lingkungan luar dan kemungkinan juga akurasi alat yang sudah mulai menurun menjadi pemicu kesalahan potensial saat pengukuran sehingga dianjurkan untuk mengkalibrasi alat secara rutin dan mengecek akurasi alat atau dapat menggunakan potensiometer yang lebih baik.