

4. PEMBAHASAN

4.1. Pendahuluan

Berdasarkan skor kesamaan hasil FTIR (*Fourier Transform Infrared*) didapati bahwa bahan yang digunakan untuk membuat *internal standard* memiliki rata-rata skor kesamaan di atas 700, sementara skor kesamaan yang dapat diterima adalah 600 (60%) (Lusher *et al.*, 2013). Hal ini dapat memperkuat dasar pemilihan bahan plastik tersebut untuk penelitian, dan dapat dibandingkan dengan hasil sesudah diberi perlakuan.

Pada preparasi sampel, massa yang digunakan berbeda antar sampel sehingga konsentrasi sampel juga berbeda. Hal ini dikarenakan pada penelitian ini difokuskan pada optimasi metode pada instrumen mikro-FTIR. Konsentrasi yang tertulis pada metode penelitian dipilih karena sebelumnya pada penelitian pendahuluan didapatkan konsentrasi tersebut efisien dan sampel mudah diamati. Ini juga dipengaruhi oleh ukuran sampel, karena semakin besar ukuran maka massanya semakin besar, sehingga pada RM PE walaupun hanya 1 mg sampel, tetapi jumlahnya sangat besar, berbeda dengan IS LDPE yang diambil dari *microbeads* sabun lulur yang membutuhkan 50 mg.

4.2. Optimasi Mikro-FTIR dengan Pendekatan *Mapping*

Berdasarkan hasil RSM yang ditunjukkan pada Tabel 26, hasil analisis RSM untuk model seluruh sampel signifikan. Hal ini berarti variabel bebas memberi pengaruh terhadap variabel terikat. Namun, jika dilihat dari hasil ANOVA masing-masing sampel, sebagian besar variabel yang memberi pengaruh adalah *aperture*, ditandai dengan nilai $p < 0,05$. Hal ini juga didukung dengan hasil signifikan ($p < 0,05$) untuk *aperture*. Selain itu, berdasarkan hasil *main effects*, terlihat bahwa lengkungan yang dihasilkan untuk jumlah pemindaian cenderung landai. Berdasarkan nilai R^2 , model pada sampel IS LDPE dan IS HDPE cukup baik. Menurut GE Healthcare and Life Science (2014), nilai R^2 menunjukkan seberapa baik model dan cocok dengan data. Nilainya dapat bervariasi antara 0 dan 1, di mana semakin mendekati 1 semakin baik. Hasil RSM seluruh sampel menunjukkan adanya *lack of fit* (ketidaksesuaian model dengan respon) yang ditandai dengan nilai $p < 0,01$. Hal ini dapat terjadi karena adanya faktor lain yang mempengaruhi hasil penelitian yang tidak menjadi fokus dalam penelitian,

yaitu titik fokus saat pengujian dengan instrumen mikro-FTIR, dan keberagaman ukuran partikel yang diuji. Model yang tidak signifikan kemungkinan bukan berarti tidak valid tetapi mungkin memiliki efek yang kecil dan mungkin terjadi ketika *range* sampel terlalu dekat (GE Healthcare and Life Science, 2014).

Dari hasil penelitian, didapatkan nilai R^2 milik RM PE jauh lebih rendah dibandingkan dengan IS LDPE dan IS HDPE, padahal seharusnya RM memiliki standar khusus dari segi jenis polimer, ukuran, dan massa. Pada hasil analisis RM PE, didapatkan signifikansi pada model tetapi nilai R^2 rendah, ini menunjukkan bahwa variabel bebas berkorelasi dengan variabel terikat, tetapi tidak dapat menjelaskan banyak variabilitas dalam variabel terikat. Variabilitas ini dapat disebabkan karena beberapa hal, jika dilihat secara statistik, ini mengindikasikan bahwa model yang diberlakukan kurang cocok. Jika dilihat pada data, variabilitas data berhubungan dengan faktor-faktor lain yang terjadi saat proses pengambilan data, dan mempengaruhi data (dalam hal ini skor kesamaan).

Berdasarkan analisis RSM, *aperture* mempengaruhi skor kesamaan. Dapat dilihat pada tabel perlakuan terbaik (Tabel 27) bahwa semakin besar ukuran partikel, *aperture* yang menghasilkan skor kesamaan yang tertinggi cenderung lebih besar. Hal ini menandakan bahwa *aperture* yang digunakan untuk menguji sampel dipengaruhi oleh ukuran partikel. *Aperture* merupakan luas area yang akan diuji, ketika luas area yang diuji lebih besar dari partikel akan menyebabkan sinar yang ditembakkan akan membaca seluruh area yang dipilih meskipun tidak berisi partikel. Hal ini akan menyebabkan timbulnya *noise* karena sinar akan membaca hal lain selain partikel (Smith, 2011). Sementara pada pengujian terhadap jumlah pemindaian, hasil yang didapatkan tidak terlalu signifikan. Hal ini dapat disebabkan oleh sampel yang diuji sudah dipastikan merupakan partikel tertentu. Namun, semakin besar jumlah pemindaian cenderung menghasilkan skor kesamaan yang lebih tinggi, hal ini dikarenakan jumlah pemindaian yang semakin besar akan mengurangi jumlah *noise* (Smith, 2011). Oleh karena itu, berdasarkan hasil penelitian dan analisis data, didapatkan bahwa penggunaan *aperture* bergantung pada ukuran partikel yang diuji, dan jumlah pemindaian yang optimal adalah 65.

Pada hasil pengukuran spektra sampel yang dibandingkan dengan basis data komputer dan pustaka terdapat perbedaan. Hal ini dapat disebabkan karena perbedaan sumber data dari pustaka (Lobo & Bonilla, 2003) dan pada basis data komputer yang terhubung dengan instrumen Mikro-FTIR. Hasil skor kesamaan yang didapatkan juga kurang dari 1000, sehingga dapat diartikan bahwa partikel yang diuji tidak 100% sama persis dengan basis data sehingga dapat dimungkinkan terjadi sedikit perbedaan. Selain itu, pada spektra terlihat adanya *peak* disekitar bilangan gelombang 3000-3500, yang menandakan keberadaan O-H. Keberadaan O-H disini dimungkinkan karena penggunaan *aquabidest* untuk melarutkan sampel.

4.2.1. PE dan Turunannya

Pada pengujian menggunakan sampel mikroplastik *reference material* PE merk “Sigma Aldrich” dan *internal standard* yang diambil dari *microbeads* sabun lulur, hasil yang didapatkan adalah kedua sampel tersebut seluruhnya teridentifikasi LLDPE (*linear low-density polyethylene*) (Lampiran 5-7; 11-13) meskipun pada kemasan tertulis sebagai polietilena. Hal ini dapat disebabkan karena sebagai produk komersial, maka perusahaan produk tersebut tidak menuliskan jenis komposisi secara rinci, mengingat bahwa LLDPE juga merupakan polietilena. Selain itu, LLDPE juga merupakan hasil polimerisasi dari PE, sehingga *fingerprint* spektra PE juga dimiliki oleh LLDPE (Lobo & Bonilla, 2003).

Pada sampel HDPE ulangan ketiga didapati partikel yang ditemukan pada kertas saring adalah LLDPE atau VLDPE atau turunan PE yang lainnya selain HDPE. Dari total 39 partikel yang diuji dari ketiga kertas saring, tidak ada HDPE diurutan pertama dan 11 teridentifikasi sebagai LLDPE/VLDPE/turunan PE lainnya. Partikel yang teridentifikasi (selain LLDPE/VLDPE/turunan PE) antara lain nylon, PP, PC, dan jenis lainnya (Lampiran 15). Hal ini dapat disebabkan karena proses sonikasi memungkinkan terjadinya perubahan struktur rantai pada polimer dengan terjadinya polimerisasi, pemotongan, atau pemanjangan rantai polimer (Paulusse & Sijbesma, 2006). Selain itu, dalam proses pembentukannya, LLDPE dipolimerisasi melalui reaksi ionik, yang mirip dengan HDPE, dan menyebabkan penambahan sejumlah kecil α -olefin seperti butena-1, heksena-1, 4-metilpentena, atau

oketena-1 sebagai komonomer. Ketika α -olefin seperti butena-1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) dimasukkan ke dalam rantai polimer, gugus CH_3CH_2 menjadi rantai samping pendek dari molekul PE, sehingga LLDPE memiliki lebih banyak percabangan rantai pendek daripada HDPE (Lobo & Bonilla, 2003).

Pada sampel IS HDPE ulangan pertama dan kedua tidak ditemukan partikel PE dan atau turunannya (Lampiran 15). Menurut McKenzie *et al.* (2019), gaya geser yang dihasilkan secara sonokimia cukup kuat untuk memutuskan ikatan kovalen bahkan ikatan karbon-karbon (C-C) dalam rantai utama polimer, sehingga menurunkan jumlah berat molekul rata-rata polimer. Dalam hal ini, proses sonikasi yang dilakukan mengubah HDPE menjadi LLDPE atau VLDPE yang memiliki berat molekul lebih kecil daripada HDPE. Ketidakmampuan bahan untuk disonikasi juga dapat disebabkan karena keberadaan bahan aditif yang ditambahkan dalam plastik untuk meningkatkan propertinya. Hal ini menyebabkan proses sonikasi terhambat (Sun *et al.*, 2020).

4.2.2. PET

Reaksi degradasi terjadi pada semua tahap sintesis PET dan juga selama pemrosesan. PET terdegradasi oleh pemotongan rantai ester secara acak dan laju degradasi termal dipengaruhi oleh produk sampingan (*by-product*) seperti asetaldehida dan kondisi pengadukan PET cair (Andrade *et al.*, 2021). Pada sampel PET, hasil analisis pada mikroplastik dengan bahan awal tidak terjadi perubahan, tetap terdeteksi sebagai PET. Spektra sampel dibandingkan dengan spektra basis data komputer juga terlihat kemiripan, hanya perbedaan persentase transmisi. Namun, jika dibandingkan dengan pustaka terjadi ketidaksesuaian. Hal ini dapat disebabkan perbedaan sumber data yang digunakan. Selain itu, proses sonikasi juga menyebabkan perubahan *peak*. Menurut penelitian von Der Esch (2020), sonikasi PET menunjukkan perubahan intensitas dan terdapat penambahan *peak*. *Peak* tambahan menunjukkan pembentukan gugus O-H karena PET tidak dapat menyerap air dengan baik.

4.3. Pengaruh Sonikasi pada *Internal Standar*

Pada preparasi sampel *Internal Standard* (IS) PET dan HDPE dilakukan dengan proses sonikasi. Sebelum bahan disonikasi, dilakukan pengecilan bahan untuk mempercepat terjadinya reaksi. Kemudian bahan dicuci dengan alkohol agar bersih sehingga tidak menghambat proses sonikasi. Proses sonikasi yang dilakukan dalam penelitian menggunakan larutan KOH sebagai media cair. Larutan KOH akan menambah ion OH^- sehingga kondisi oksidasi menjadi lebih kuat (von der Esch, 2020).

Berdasarkan hasil mikroskop potongan utuh sebelum dan sesudah disonikasi, terdapat perbedaan signifikan pada sampel. Hal ini disebabkan oleh energi aktivasi yang dihasilkan oleh ultrasonik. Energi aktivasi menghasilkan gelombang kejut yang menaikkan tekanan lokal berubah dan bergeser dalam cairan sehingga mengakibatkan kerusakan pada partikel (Sumari *et al.*, 2013).

Hasil sonikasi dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain suhu sonikasi, konsentrasi pelarut, dan berat molekul sampel. Gaya geser yang dihasilkan oleh gerakan cepat pelarut setelah keruntuhan aktivasi bertanggung jawab atas putusnya ikatan kimia dalam polimer. Pengaruh konsentrasi polimer dapat diartikan dalam hal peningkatan viskositas dengan konsentrasi, menyebabkan molekul menjadi kurang bergerak dalam larutan dan gradien kecepatan di sekitar gelembung runtuh, oleh karena itu, menjadi lebih kecil (Taghizadeh & Asadpour, 2009). Pada hasil sonikasi HDPE dan PET terdapat perbedaan dari segi kuantitas. Hal ini dapat disebabkan oleh perbedaan berat molekul/densitas (Stuart, 2002). Meskipun, menurut Whisnant (2021), polietilena (termasuk PET karena memiliki gugus polietilena) memiliki gaya antar molekul, yaitu gaya disperse London yang termasuk dalam gaya Van der Waal. Gaya ini muncul karena momen dipol sesaat akibat distribusi elektron yang tidak simetris. Pembentukan dipol sementara dalam satu molekul dapat menginduksi dipol pada molekul lain sehingga menciptakan daya tarik antarmolekul yang lemah dan berumur pendek. Gaya dispersi, gaya antarmolekul terlemah, terdapat di semua polimer. Gaya dispersi bergantung pada polarisasi molekul. Molekul yang lebih besar umumnya lebih terpolarisasi,

sehingga polimer besar dengan berat molekul tinggi dapat memiliki gaya dispersi yang signifikan.

Menurut penelitian Taghizadeh & Asadpour (2009), konstanta laju degradasi meningkat dengan meningkatnya berat molekul polimer, namun ada berat molekul pembatas yang menentukan terjadi atau tidaknya pemotongan rantai. Bahan IS HDPE lebih tebal dari pada bahan IS PET, sehingga PET lebih mudah terdegradasi. Selain itu, HDPE memiliki rantai utama ikatan karbon-karbon yang tidak mudah mengalami kerusakan, sehingga meskipun sonokimia dapat memutus ikatannya tetap hasilnya tidak optimal (Chamas *et al.*, 2020).

4.4. Standarisasi dan Optimasi Metode

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa standarisasi metode dan optimasi. Menurut KBBI, standarisasi merupakan penyesuaian bentuk (ukuran, kualitas, dan sebagainya) dengan pedoman (standar) yang ditetapkan. Dalam hal penelitian ini, hal-hal yang dilakukan standarisasi yaitu penggunaan kertas saring PTFE. Hal ini dikarenakan pada saat pendahuluan, kertas saring PTFE diketahui memiliki pori-pori lebih kecil daripada kertas saring Whatman dan memiliki permukaan yang rata sehingga sampel mudah diamati. Hal ini juga disampaikan oleh Zhao *et al.* (2020), bahwa adanya kesulitan menentukan titik fokus apabila struktur kertas saring tidak rata. Setelah itu, dilakukan optimasi yang merupakan upaya atau cara untuk memperoleh hasil yang terbaik (KBBI Daring). Optimasi yang dilakukan dalam penelitian ini adalah penggunaan *aperture* dan jumlah pemindaian yang menghasilkan skor kesamaan tertinggi, seperti pada Tabel 27 dengan pembahasan pada subbab sebelumnya. Dari penelitian diketahui bahwa pemilihan *aperture* juga dipengaruhi oleh ukuran partikel. Hal ini juga disampaikan oleh Zhao *et al.* (2020), bahwa ukuran *aperture* dapat langsung berkorelasi dengan perbedaan ukuran sampel.