

**PEMANFAATAN POLIANILIN DAN BERBAGAI  
MODIFIKASINYA DENGAN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PEKAT UNTUK UJI  
FORMALIN**

**DIAN EKA PUTRIANTI**

**030503014X**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
DEPARTEMEN KIMIA  
DEPOK  
2009**

**PEMANFAATAN POLIANILIN DAN BERBAGAI  
MODIFIKASINYA DENGAN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PEKAT UNTUK UJI  
FORMALIN**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat untuk  
memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh :**

**DIAN EKA PUTRIANTI**

**030503014X**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
DEPARTEMEN KIMIA  
DEPOK  
2009**

SKRIPSI : PEMANFAATAN POLIANILIN DAN BERBAGAI  
MODIFIKASINYA DENGAN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PEKAT UNTUK UJI  
FORMALIN

NAMA : DIAN EKA PUTRIANTI

NPM : 030503014X

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2009

Prof.Dr.Endang Asijati,M.Sc

PEMBIMBING I

Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I : Dr. Emil Budianto

Penguji II : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

Penguji III : Dr. Ivandini Tribidasari A.

## KATA PENGANTAR

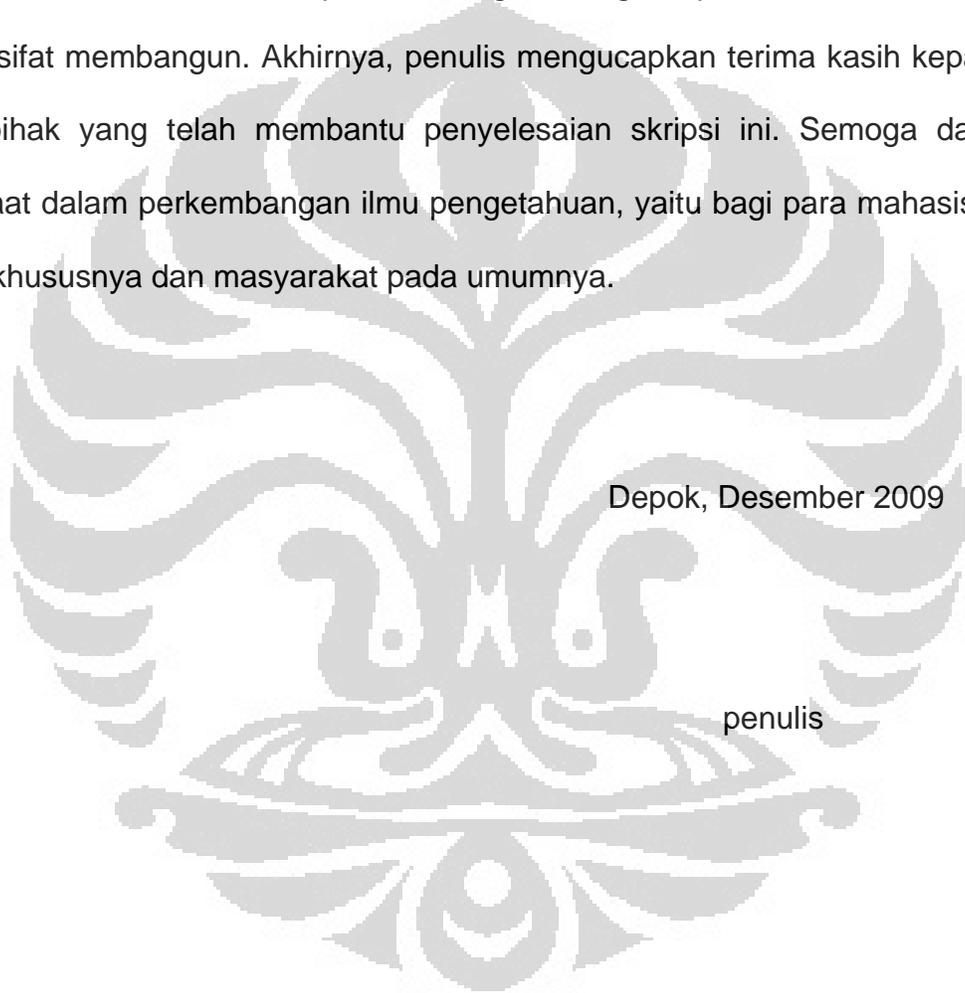
Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulisan skripsi ini dapat selesai. Penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada kedua orang tua dan adik-adikku untuk kasih sayang, doa dan semangat yang begitu besar.

Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada ibu Prof. Dr. Endang Asijati, M.Sc dan bapak Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku pembimbing yang telah meluangkan waktu dan pikiran dalam membimbing, memberikan saran dan perhatian selama penelitian berlangsung hingga tersusunnya skripsi ini. Selain itu, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih yang tak ternilai kepada bapak Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, bapak Drs. Erzi Rizal A selaku penasehat akademik, ibu Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian serta bapak dan ibu dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang selalu tulus dalam memberi bekal ilmu. Terima kasih juga kepada karyawan di Bagian Afiliasi Departemen Kimia UI untuk pengukuran UV-Vis dan FT-IR, serta terima kasih untuk Pak Hedi, Mbak Ina dan Mbak Cucu atas pinjaman alat-alat laboratorium dan bantuan bahan-bahan kimianya.

Kepada teman-teman yang tercinta penulis ucapkan banyak terima kasih, yaitu semua teman seperjuanganku (Widya, Retno, Ersi, Nisa, Camel, Purnama,

Sepit, Daniel, Emil, kak Neny, kak Vira, kak Ani), golda, dan irren atas semangat, bantuan, dan terutama atas doanya, semoga Allah SWT membalasnya dengan rahmat dan ridho-Nya.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun. Akhirnya, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu penyelesaian skripsi ini. Semoga dapat bermanfaat dalam perkembangan ilmu pengetahuan, yaitu bagi para mahasiswa UI pada khususnya dan masyarakat pada umumnya.



Depok, Desember 2009

penulis

## ABSTRAK

Penggunaan formalin sebagai pengawet makanan dapat memberikan dampak buruk bagi kesehatan manusia, karena bersifat karsinogen (menyebabkan kanker), mutagen (menyebabkan perubahan sel, jaringan tubuh), korosif dan iritatif. Untuk itu diperlukan suatu indikator yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya formalin baik secara kuantitatif dan kualitatif. Polianilin dapat berada dalam berbagai bentuk sehingga dapat dimanfaatkan sebagai sensor kimia. Penelitian ini bertujuan untuk membuat polianilin/modifikasi polianilin dengan gugus  $-SO_3H$  yang dapat dimanfaatkan untuk mengidentifikasi adanya formalin. Polianilin bentuk emeraldin terprotonasi dibuat dari garam anilin-HCl dengan APS menggunakan rasio anilin/APS 1,25. Pembuatan emeraldin basa (bentuk polianilin setengah teroksidasi) dilakukan dengan mereaksikan garam emeraldin dengan NaOH dan pernigranilin basa (bentuk polianilin teroksidasi penuh) dilakukan dengan mereaksikan garam emeraldin dengan APS dan NaOH serta modifikasi keduanya melalui reaksi substitusi aromatik elektrofilik ( $SO_3$ ) yang berasal dari  $H_2SO_4$  pekat. Emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dibuat dengan mereaksikan emeraldin basa dengan  $H_2SO_4$  pekat dengan rasio mol yang sesuai. Pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dilakukan dari oksidasi emeraldin basa tersulfonasi dengan APS dan NaOH. Karakterisasi dan identifikasi polianilin yang terbentuk dilakukan dengan UV-Vis dan FT-IR. Hasil karakterisasi UV-Vis dari

emeraldin basa dan pernigranilin basa ditunjukkan dengan adanya puncak serapan pada 300 nm, 500 nm dan 600 nm, sedangkan pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) ditunjukkan dari adanya pergeseran puncak serapan ke 400 nm dan 800 nm. Karakterisasi dengan FT-IR pada emeraldin basa dan pernigranilin basa menunjukkan puncak serapan pada sekitar  $1600\text{ cm}^{-1}$  dan  $1500\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) pada sekitar  $600\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik dari gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Reaksi polianilin yang stabil dengan formalin berada pada bentuk polianilin tersulfonasinya. Hal ini disimpulkan berdasarkan uji kuantitatif dan kualitatif polianilin tersulfonasi dengan formalin yang memberikan daerah rentang kerja yang lebih luas yaitu hingga rentang konsentrasi 15 dan 20 ppm.

Kata kunci: polianilin, modifikasi polianilin, formalin.

ix + 75 hlm.,: lamp.

Daftar pustaka: 31 (1979-2009)

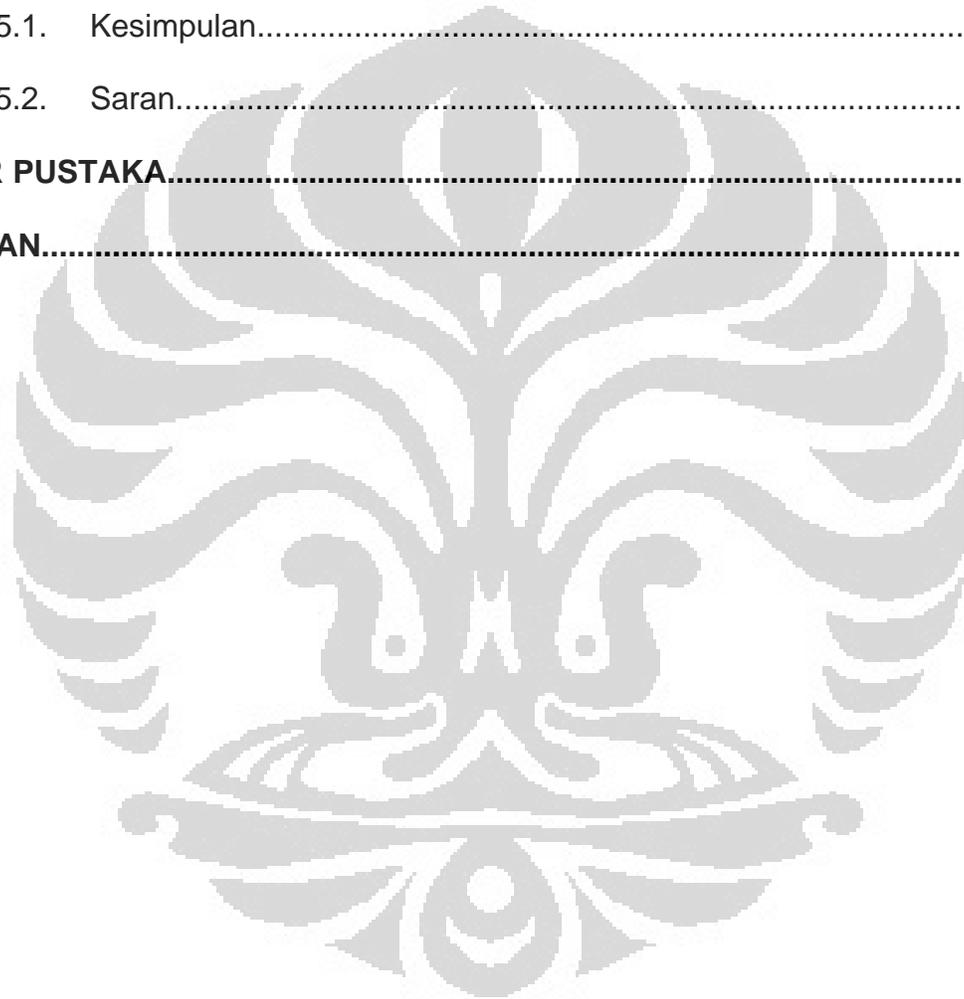
# DAFTAR ISI

	Halaman
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	i
<b>ABSTRAK</b> .....	iii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	v
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	ix
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1. Latar Belakang Masalah.....	1
1.2. Tujuan Penelitian.....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	6
2.1. Polianilin.....	6
2.2. Polimerisasi Anilin.....	8
2.3. Reaksi Sulfonasi.....	12
2.4. Formaldehida.....	14
2.5. Pengujian Formaldehida.....	16
2.5.1. Dengan Pereaksi Fehling dan Tollens.....	16
2.5.2. Dengan Pereaksi $\text{KMnO}_4$ .....	17
2.5.3. Dengan Pereaksi Chromotropic Acid.....	17
2.6. Sifat Reduksi-Oksidasi Polianilin.....	19
2.7. Spektrofotometer UV-Visibel.....	21
2.8. Spektrofotometer FT-IR.....	22

<b>BAB III METODE PENELITIAN.....</b>	<b>23</b>
3.1. Alat dan Bahan.....	23
3.2. Penyiapan Larutan.....	24
3.2.1. Pemurnian Anilin.....	24
3.2.2. Larutan Ammonium Peroksodisulfat (APS).....	24
3.2.3. Larutan NaOH.....	24
3.3. Eksperimental.....	25
3.3.1. Pembuatan Garam Anilin-HCl.....	25
3.3.2. Pembuatan PANI-HCl Bentuk Emeraldin Terprotonasi Dengan prosedur standar.....	25
3.3.3. Pembuatan Emeraldin Basa.....	26
3.3.4. Pembuatan Pernigranilin Basa.....	26
3.3.5. Pembuatan Emeraldin Basa Tersulfonasi.....	27
3.3.6. Pembuatan Pernigranilin Basa Tersulfonasi.....	27
3.3.7. Pembuatan Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2).....	27
3.3.8. Pembuatan Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:2).....	28
3.3.9. Karakterisasi PANI/ Modifikasi PANI dengan Spektrofotometri UV-Vis dan FT-IR.....	28
3.3.10. Reaksi PANI/ PANI Termodifikasi dengan Formalin .....	28
3.3.11. Aplikasi Pembuatan Kertas Indikator Polianilin.....	29
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>30</b>
4.1. Pembuatan Garam Anilin-HCl.....	30
4.2. Pembuatan PANI-HCl (bentuk emeraldin terprotonasi).....	30

4.3.	Emeraldin Basa.....	33
4.4.	Pernigranilin Basa.....	35
4.5.	Perbedaan Emeraldin Basa dan Pernigranilin Basa.....	36
4.6.	Sulfonasi Polianilin.....	38
4.7.	Emeraldin Basa Tersulfonasi.....	41
4.8.	Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2).....	44
4.9.	Perbedaan Emeraldin Basa, Emeraldin Basa Tersulfonasi dan Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2).....	47
4.10.	Pernigranilin Basa Tersulfonasi.....	47
4.11.	Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:2).....	50
4.12.	Perbedaan Pernigranilin Basa, Pernigranilin Basa Tersulfonasi dan Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:2).....	52
4.13.	Karakterisasi berbagai bentuk polianilin dan polianilin Tersulfonasi.....	53
4.14.	Pengujian Terhadap Formalin.....	55
4.14.1.	Reaksi Emeraldin Basa dengan Formalin.....	56
4.14.2.	Reaksi Emeraldin Basa Tersulfonasi dengan Formalin.....	57
4.14.3.	Reaksi Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2) dengan Formalin.....	58
4.14.4.	Reaksi Pernigranilin Basa dengan Formalin.....	59
4.14.5.	Uji Kualitatif Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dengan Formalin.....	61

4.15. Daerah Linearitas Reaksi Berbagai bentuk polianilin Dengan formalin.....	62
4.16. Aplikasi Pembuatan Kertas Indikator Polianilin.....	63
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>64</b>
5.1. Kesimpulan.....	64
5.2. Saran.....	66
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>67</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>71</b>



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
Pembuatan garam aniline-HCl.....	71
Pembuatan PANI-HCl bentuk emeraldin terprotonasi.....	71
Pembuatan emeraldin basa.....	72
Pembuatan pernigranilin basa.....	72
Pembuatan emeraldin basa tersulfonasi.....	73
Pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi.....	73
Lampiran Gambar	
Gambar 4.24. Linearitas emeraldin basa 0,01% dengan formalin.....	74
Gambar 4.25. Linearitas EBS 0,01% dengan formalin.....	74
Gambar 4.26. Linearitas EBS (1:2) 0,1% dengan formalin.....	74
Gambar 4.27. Linearitas Pernigranilin Basa 0,015% dengan formalin.....	75
Gambar 4.28. Linearitas PBS 0,1% dengan formalin.....	75
Gambar 4.29. Linearitas PBS (1:2) 0,1% dengan formalin.....	75

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang Masalah**

Maraknya penggunaan formalin sebagai pengawet makanan saat ini telah menimbulkan kekhawatiran bagi masyarakat luas. Apalagi dampak yang dapat terjadi bagi seseorang yang mengkonsumsi makanan yang mengandung formalin dalam jangka yang lama.

Formalin merupakan zat toksik dan sangat iritatif untuk kulit dan mata. Formalin bagi tubuh manusia diketahui sebagai zat beracun, karsinogen (menyebabkan kanker), mutagen (menyebabkan perubahan sel, jaringan tubuh), korosif dan iritatif. Uap dari formalin sendiri sangat berbahaya jika terhirup oleh pernafasan dan juga sangat berbahaya dan iritatif jika tertelan oleh manusia. Untuk mata, seberapa encerpun formalin ini tetap iritatif. Jika sampai tertelan maka seseorang tersebut harus segera diminumkan air banyak-banyak dan segera diusahakan untuk memuntahkan isi lambungnya.<sup>1</sup>

Dampak buruk bagi kesehatan pada seorang yang terpapar dengan formalin dapat terjadi akibat paparan akut atau paparan yang berlangsung kronik (bertahun-tahun), antara lain sakit kepala, radang hidung kronis (rhinitis), mual-mual, gangguan pernafasan baik berupa batuk kronis atau sesak nafas kronis. Formalin dapat merusak syaraf tubuh manusia dan dikenal sebagai zat yang bersifat racun untuk tubuh kita (neurotoksik). Gangguan pada syaraf berupa susah tidur, sensitive, mudah lupa, sulit berkonsentrasi. Pada wanita akan menyebabkan gangguan menstruasi dan

infertilitas. Penggunaan formalin jangka panjang pada manusia dapat menyebabkan kanker mulut dan tenggorokan. Bahkan pada penelitian binatang menyebabkan kanker kulit dan kanker paru.

Penelitian Badan POM menunjukkan bahwa formalin terdapat pada makanan yang sehari-hari kita konsumsi yaitu mie basah, ikan asin dan tahu. Padahal seharusnya formalin dilarang digunakan pada makanan karena dampak buruk akibat penggunaan dari zat beracun tersebut. Berdasarkan hasil uji klinis, dosis toleransi tubuh manusia pada pemakaian secara terus-menerus (*Recommended Dietary Daily Allowances/RDDA*) untuk formalin sebesar 0,2 miligram per kilogram berat badan. Sedangkan standar United State Environmental Protection Agency/USEPA untuk batas toleransi formalin di udara, tercatat sebatas 0.016 ppm.<sup>2</sup>

Dampak penggunaan formalin tersebut sangat berbahaya dan baru dirasakan di masa datang. Masalahnya masyarakat selama ini tidak mengetahui mana produk yang mengandung formalin mana yang tidak. Untuk itu, masyarakat perlu dibantu untuk memilih makanan yang akan dikonsumsi, apakah makanan tersebut mengandung formalin atau tidak dan bagaimana cara mengetahuinya. Oleh karena itu perlu dikembangkan suatu sensor yang sederhana.<sup>2</sup>

Polianilin (PANI) adalah salah satu bahan polimer konduktif yang banyak dikaji pada lebih dari dua dekade terakhir karena sifat fisika dan kimianya yang khas sehingga memiliki potensi aplikasi yang luas. Bahan polimer konduktif ini sangat unik yaitu dapat mengalami perubahan sifat listrik dan optik yang dapat balik (*reversible*) melalui reaksi redoks dan doping-

dedoping atau protonasi-deprotonasi sehingga sangat potensial dimanfaatkan pada berbagai aplikasi, seperti sensor kimia.

Berdasarkan tingkat oksidasinya, polianilin dapat disintesis dalam beberapa bentuk isolatifnya yaitu leucomeraldine base (LB) yang tereduksi penuh, emeraldine base (EB) yang teroksidasi setengah dan pernigraniline base (PB) yang teroksidasi penuh.

Formalin merupakan suatu zat yang lebih mudah dioksidasi, oleh karena itu dengan memilih bentuk emeraldin basa (setengah teroksidasi) dan pernigranilin basa (teroksidasi penuh) diharapkan dapat diperoleh suatu polianilin yang selektif terhadap formalin.

Pada bentuk garamnya, polianilin cukup stabil tetapi memiliki kelarutan yang rendah dalam pelarut netral. Sedangkan pada bentuk basa, polianilin tidak stabil tetapi memiliki kelarutan yang makin besar dalam pelarut netral. Untuk itu, dilakukan modifikasi polianilin dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat untuk mendapatkan bentuk polianilin tersulfonasi yang lebih stabil dan kelarutan tinggi.<sup>18</sup>

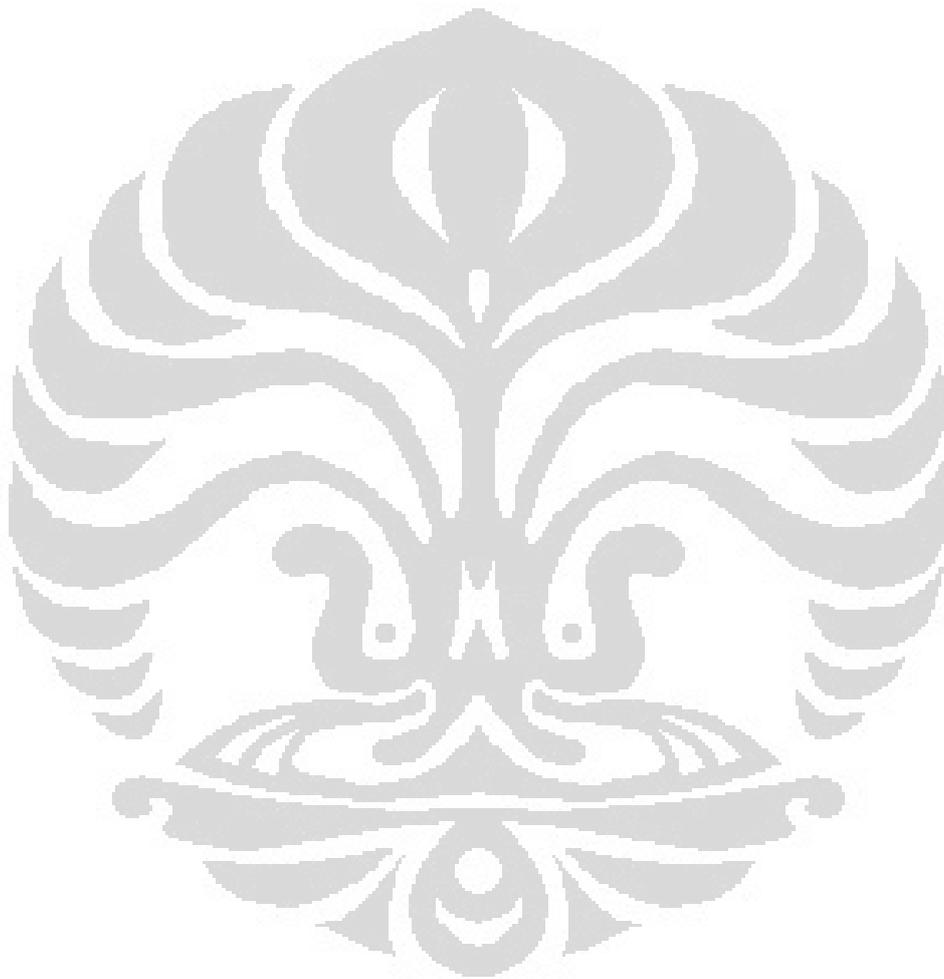
Pada penelitian Melina Pisesa (2009) sebelumnya telah dilakukan sintesis polianilin dengan dopan HCl pada berbagai bentuk dan modifikasinya dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan dilakukan uji kualitatif terhadap formalin. Dari penelitian tersebut telah dihasilkan berbagai bentuk polianilin dan polianilin tersulfonasi yaitu emeraldin basa, emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) yang stabil. Dari pengujian bentuk-bentuk polianilin tersebut terhadap formalin didapat bahwa emeraldin basa tersulfonasi 0,15% memberikan perubahan serapan hingga 15 ppm formalin dan pernigranilin basa tersulfonasi 0,16% memberikan perubahan serapan hingga 10 ppm formalin.

Berdasarkan penelitian sebelumnya, maka pada penelitian kali ini juga akan dilakukan sintesis berbagai bentuk polianilin dan modifikasinya dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Hanya saja pada penelitian ini selain dilakukan modifikasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dengan perbandingan (1:1) juga dibuat dengan perbandingan (1:2) melalui dua cara yaitu membuat polianilin tersulfonasi (1:1) kemudian dilakukan penambahan lagi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, dan cara kedua dengan membuat langsung polianilin tersulfonasi (1:2). Hal tersebut dilakukan agar lebih banyak gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  yang masuk kedalam polianilin sehingga akan menambah kelarutan polianilin didalam larutan netral. Pada berbagai bentuk polianilin dan modifikasinya tersebut selanjutnya dilakukan uji terhadap formalin. Sebagai aplikasinya akan diujicobakan pemanfaatan kertas polianilin untuk mengidentifikasi adanya formalin.

## 1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

Pemanfaatan sifat oksidasi dan reduksi polianilin untuk mengidentifikasi adanya formalin.

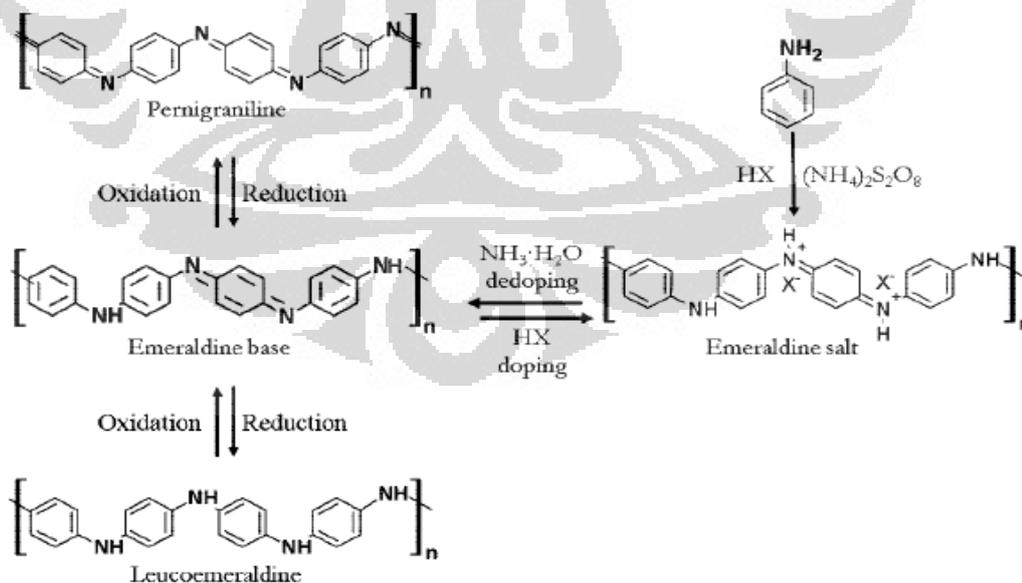


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Polianilin

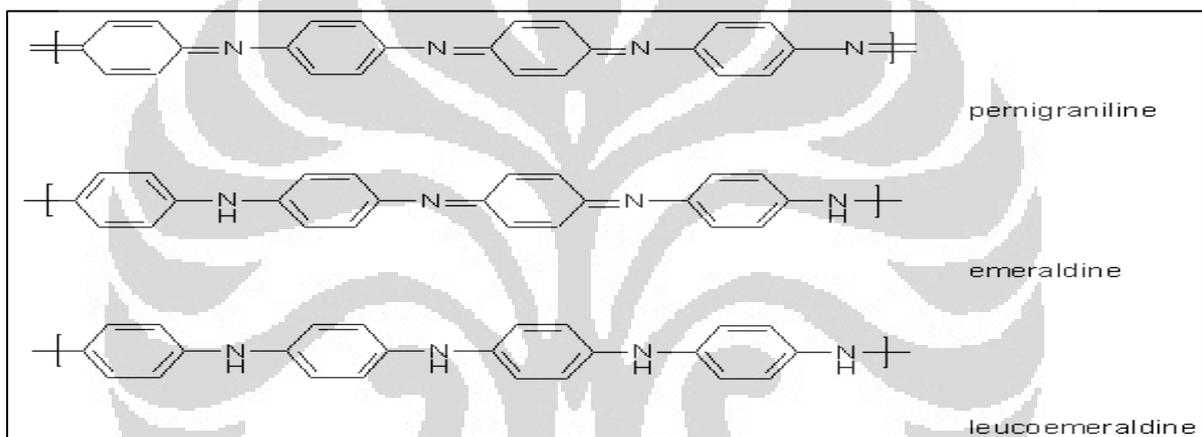
Polianilin (PANI) pertama kali ditemukan pada tahun 1835 sebagai "aniline black", yang didapat dengan oksidasi dari anilin. Polimer penghantar ini terkenal karena kemudahan sintesisnya, stabilitas lingkungannya dan keunikan kimia oksidasi/reduksi dan doping/dedoping asam/basanya. Polianilin dapat disintesis dengan polimerisasi oksidasi kimia atau elektrokimia dari anilin dibawah kondisi ruang. Polianilin merupakan polimer terkonjugasi yang bersifat *reversible* dalam proses *doping-dedoping*.<sup>14</sup> Sintesis dan berbagai struktur kimia dari polianilin terdapat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 skema yang menunjukkan struktur kimia, sintesis, doping/dedoping asam/basa reversible, dan kimia redoks dari polianilin.<sup>14</sup>

Polianilin secara alami terdapat pada campuran kopolimer antara poliasetilen dan polipirol pada beberapa melanin. Polianilin terdapat dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi. Kedua hal ini menentukan bentuk dan sifat kimia polianilin. Berdasarkan derajat oksidasinya, polianilin dapat ditemukan dalam tiga bentuk, yakni:

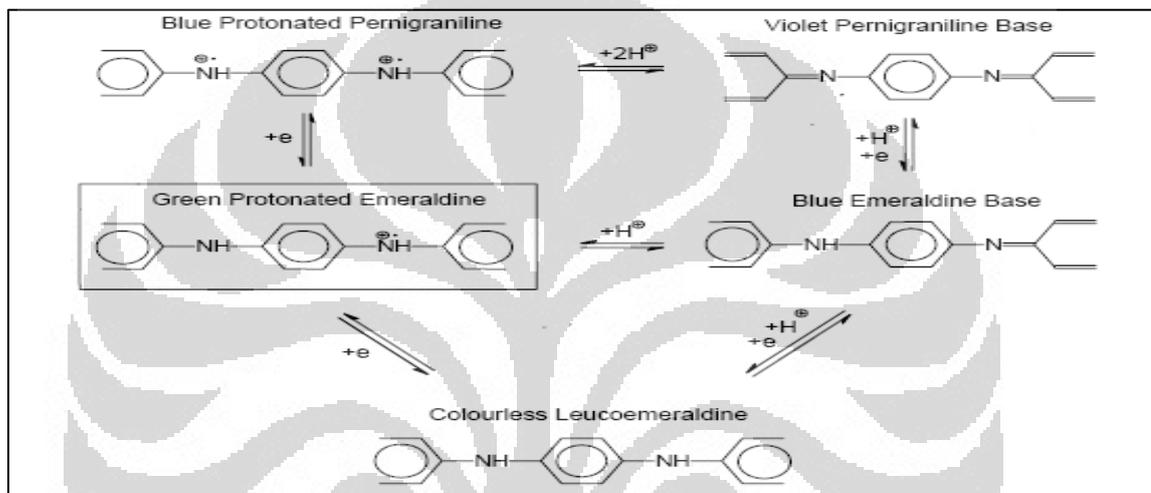
- Leukoemeraldin (bentuk tereduksi penuh)
- Emeraldin (bentuk setengah teroksidasi)
- Pernigranilin (bentuk teroksidasi penuh).



Gambar 2.2 Bentuk derajat oksidasi polianilin

Pada keadaan pernigranilin, semua nitrogen yang ada berbentuk imina. Pada bentuk emeraldin, perbandingan antara gugus amina dengan imina yang tidak terprotonasi adalah 1:1. Sedangkan pada bentuk leukoemeraldin, semua nitrogen berbentuk amina. Sifat dan bentuk dari leukoemeraldin tidak dipengaruhi oleh pH. Bentuk polianilin yang paling penting adalah emeraldin terprotonasi. Emeraldin terprotonasi dihasilkan dari polimerisasi oksidatif anilin dalam larutan asam. Emeraldin bersifat stabil dan tidak dapat larut pada pelarut apapun.<sup>15</sup>

Polianilin merupakan polimer terkonjugasi yang unik karena sifat optoelektriknya dapat dikontrol yakni dengan mengubah derajat oksidasi pada rantai utama dan dengan melakukan protonasi pada rantai amina. Struktur polianilin pada berbagai derajat oksidasi dan protonasi terdapat pada gambar 2.3. Dengan memanfaatkan sifat-sifat ini polianilin dapat diaplikasikan sebagai sensor material.



Gambar 2.3 Struktur polianilin dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi.<sup>15</sup>

## 2.2 Polimerisasi Anilin

Polimerisasi anilin dilakukan untuk memperoleh polianilin. Polianilin dapat disintesis melalui polimerisasi oksidasi kimia dan polimerisasi elektrokimia. Polianilin dibuat dengan cara oksidasi anilin oleh ammonium peroksodisulfat (APS) pada media larutan asam dan diperoleh dalam bentuk endapan. Dasar dari sintesis polianilin adalah pencampuran dalam larutan aqua, antara asam, anilin dan oksidator. Hasil yang didapatkan adalah emeraldin terprotonasi (garam emeraldin) (Stejskal, J. 2005). Kondisi standar

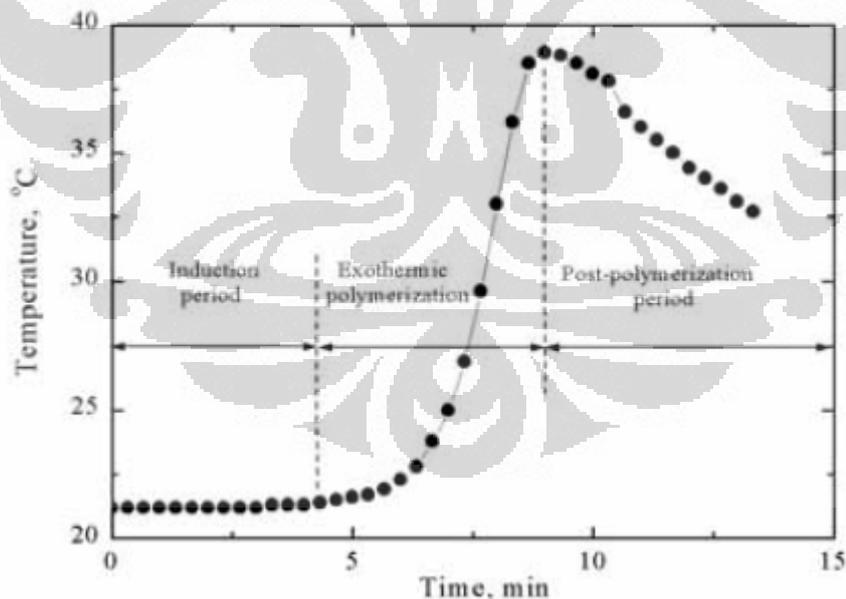
polimerisasi anilin dilakukan dengan mereaksikan garam anilin 0,2 M, rasio APS/anilin 1,25, suhu ruang.

Polimerisasi anilin biasanya diiringi dengan meningkatnya temperatur reaksi yang berlanjut pada penurunan kembali temperatur reaksi. Proses polimerisasi anilin melibatkan tahap inisiasi, propagasi dan terminasi. Menurut Gospodinova dan Terlemeyzan, polimerisasi anilin didahului oleh oksidasi anilin menjadi radikal kation pada potensial mendekati 0,9 V yang akan langsung diikuti dengan formasi dimer p-aminodifenilamin (PADPA). Tahap ini dianggap sebagai tahap inisiasi polimerisasi anilin. PADPA merupakan *growing site* pada reaksi polimerisasi selanjutnya. PADPA kemudian segera teroksidasi menjadi N-fenil-1,4-benzokuinondiimin (PBQ) ( $\lambda=300$  nm). Propagasi rantai polimer berlangsung dengan penambahan monomer pada ujung rantai melalui proses redoks antara rantai yang sedang tumbuh yang sedang teroksidasi penuh, sebagai oksidator, dan anilin sebagai reduktor. Proses ini bersifat eksotermik. Konsentrasi tinggi oksidan pada tahap awal polimerisasi memungkinkan oksidasi singkat dari oligoanilin dan polianilin, yang memungkinkan keberadaan mereka dalam bentuk teroksidasi penuh. Hal ini ditunjukkan dengan potensial elektrokimia yang semakin meningkat dari 0,4 V (terkait dengan PBQ) ke 0,7 V (terkait dengan pernigranilin ( $\lambda=560$  nm)). Proses ini kemudian diikuti dengan proses reduksi rantai polianilin oleh anilin (reduktor) karena pada tahap ini, E sistem telah menjadi begitu tinggi (0,7 V). Hasilnya adalah mulai berkurangnya E sistem ke nilai 0,25 V, yang bersesuaian dengan keadaan oksidasi bentuk emeraldin dari polianilin ( $\lambda=430$  nm dan 800 nm). Potensial oksidasi dalam

keadaan emeraldin ini tidak lagi cukup untuk memungkinkan terjadinya penambahan anilin pada rantai polimer.<sup>31</sup>

Polimerisasi anilin lebih efektif dilakukan pada medium asam, dengan mengubah anilin menjadi bentuk kation. Oleh sebab itu, berdasarkan penelitian terdahulu, polimerisasi diindikasikan melalui mekanisme oksidasi kationik. Oleh karena terdapat perbedaan temperatur pada tiap tahapan reaksi, maka profil temperatur dapat dijadikan alat pemantauan reaksi.

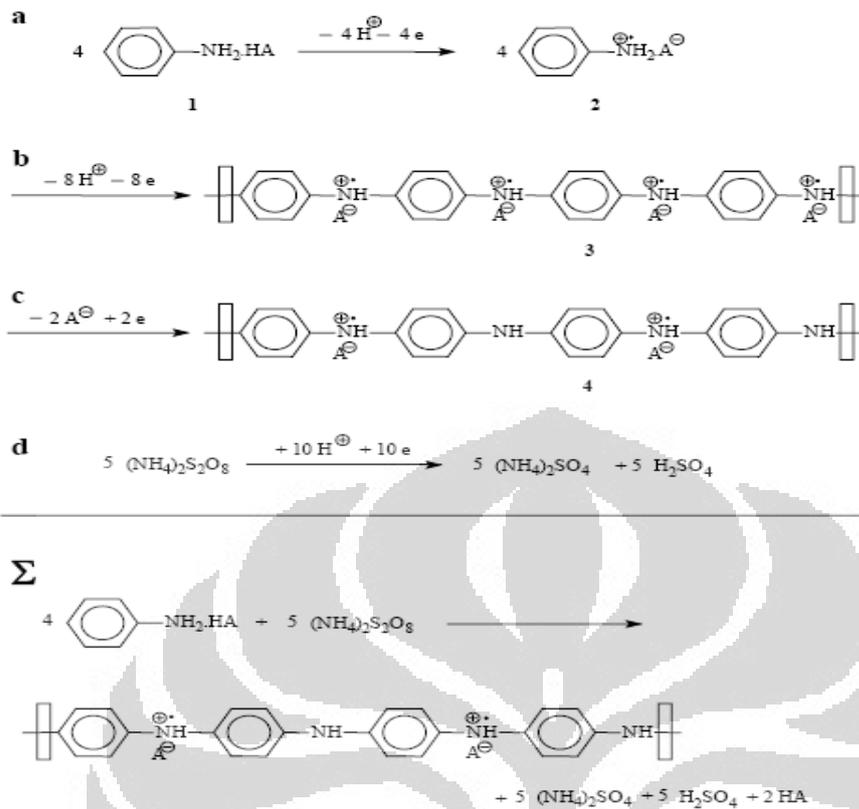
Reaksi oksidasi aniline adalah eksoterm dan diikuti dengan perubahan temperature (gambar 2.4). Selama periode induksi, temperature tetap konstan, campuran reaksi menjadi berwarna hijau karena dihasilkan intermediet oligomer. Saat proses polimerisasi dimulai, temperatur meningkat, warna campuran berubah menjadi hijau gelap.<sup>4</sup>



Gambar 2.4. profil temperatur pada polimerisasi anilin (0,2 M anilin hidroklorida dioksidasi dengan 0,25 M ammonium peroksodisulfat dalam 100 mL medium cair)

Proses polimerisasi memerlukan kondisi reaksi tertentu sehingga polianilin yang dihasilkan optimum. Beberapa faktor yang harus diatur untuk mendapatkan hasil yang optimum antara lain suhu polimerisasi, waktu polimerisasi, konsentrasi anilin, konsentrasi asam, serta perbandingan jumlah monomer dengan oksidator.

Mekanisme polimerisasi oksidatif anilin melalui oksidasi pertama kali aniline hidroklorida, atau garam aniline (1) membentuk kation aniline radikal (2) (gambar a). Kemudian membentuk intermediet emeraldin terprotonasi (3) (gambar 2b) dan pada akhir polimerisasi didapat produk akhir dalam bentuk garam emeraldin yang berwarna hijau (4) (gambar 2c). Selama reaksi, ammonium peroksidisulfat direduksi menjadi ammonium sulfat (gambar 2d). Dari penjumlahan semua tahapan reaksi ditemukan bahwa stoikiometri rasio oksidan/monomer  $5/4 = 1,25$ . Berdasarkan reaksi inilah konsentrasi anilin hidroklorida dan ammonium peroksidisulfat dipilih pada 0,2 M dan 0,25 M.<sup>4</sup>



Penentuan massa molar rata-rata PANI basa dengan kromatografi permeasi gel dalam N-metilpirolidon dengan menggunakan kalibrasi polistiren diperoleh  $M_w = 58100 \text{ g mol}^{-1}$ . Nilai tersebut menunjukkan derajat polimerisasi dari 640 unit anilin. Distribusi massa molar tersebut relatif besar, rasio massa molar dan jumlah massa yaitu  $M_w/M_n = 3,3$ .<sup>4</sup>

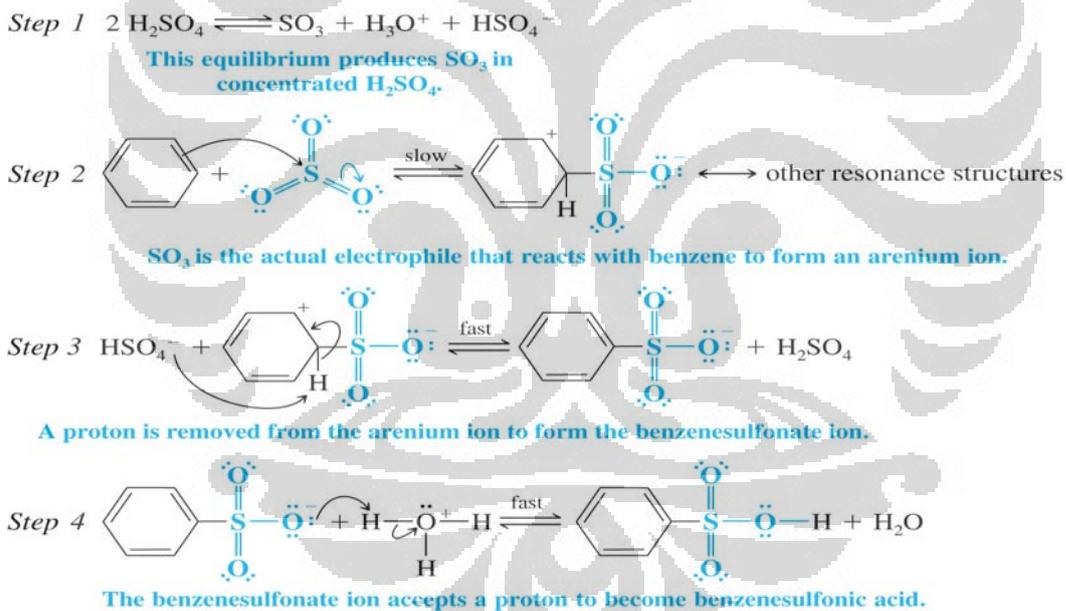
Densitas rata-rata PANI hidroklorida adalah  $1,329 \pm 0,027 \text{ g cm}^{-3}$  pada  $20^\circ\text{C}$  dan densitas rata-rata PANI basa adalah  $1,245 \pm 0,006 \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>4</sup>

### 2.3 Reaksi Sulfonasi

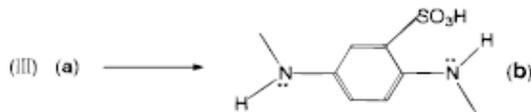
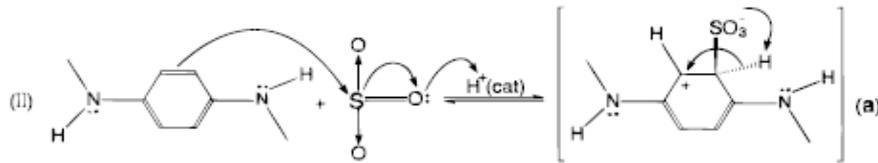
Substitusi elektrofilik aromatik gugus asam sulfonat ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) dapat digunakan untuk modifikasi polianilin. Reaksi tersebut disebut juga reaksi sulfonasi. Reaksi Sulfonasi merupakan suatu reaksi substitusi yang bertujuan

untuk mensubstitusi atom H dengan gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  pada molekul organik melalui ikatan kimia pada atom karbonnya, atau juga merupakan reaksi kimia yang melibatkan penggabungan gugus asam sulfonat,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , ke dalam suatu molekul ataupun ion. Polimer dan agen sulfonasi harus berada pada fase yang sama. Pelarut yang digunakan dalam proses sulfonasi tidak boleh bereaksi dengan polimer maupun dengan agen sulfonasi.

Reaksi sulfonasi kebanyakan terjadi dengan cepat dengan menggunakan asam sulfat berasap (asam sulfat pekat yang mengandung  $\text{SO}_3$ ). Akan tetapi reaksi tersebut juga terjadi pada asam sulfat pekat, yang menghasilkan  $\text{SO}_3$  dalam jumlah kecil, yang ditunjukkan pada reaksi berikut.<sup>27</sup>



Reaksi sulfonasi pada polianilin ditunjukkan pada reaksi berikut.<sup>18</sup>



Elektrofilik sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ) terbentuk dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gambar I), kemudian atom sulfur pada  $\text{SO}_3$  ditarik oleh elektron pada cincin benzenoid karena pada atom sulfur tersebut memiliki muatan positif yang bebas. Lalu dikatalisis dengan proton sehingga menghasilkan intermediet (gambar II). Intermediet selanjutnya mengalami rearrangement ke bentuk yang lebih stabil (gambar III).

## 2.4 Formaldehida

Formaldehid, atau yang populer disebut formalin, adalah senyawa organik golongan aldehyd atau alkanal yang paling sederhana. Senyawa kimia formaldehida (juga disebut metanal), bentuknya gas, yang rumus kimianya  $\text{H}_2\text{CO}$ . Formaldehida awalnya disintesa oleh kimiawan Rusia Aleksandr Butlerov tahun 1859, tapi diidentifikasi oleh Hoffman tahun 1867. Formaldehida bisa dihasilkan dari pembakaran bahan yang mengandung karbon, terdapat dalam asap dari kebakaran hutan, knalpot mobil, dan asap tembakau.<sup>10</sup>

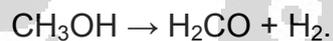
Formaldehida dalam kadar kecil sekali juga dihasilkan sebagai metabolit kebanyakan organisme, termasuk manusia. Meskipun dalam udara bebas formaldehida berada dalam wujud gas, tapi bisa larut dalam air (biasanya dijual dalam kadar larutan 37% menggunakan merk dagang 'formalin' atau 'formol' ).

Dalam air, formaldehida mengalami polimerisasi dalam jumlah yang sedikit dalam bentuk monomer H<sub>2</sub>CO. Untuk membatasi polimerisasinya, larutan ini mengandung beberapa persen metanol. Formalin adalah larutan formaldehida dalam air, dengan kadar antara 10%-40%.<sup>10</sup>

Secara industri, formaldehida dibuat dari oksidasi katalitik metanol. Katalis yang paling sering dipakai adalah logam perak atau campuran oksida besi dan molibdenum serta vanadium. Dalam sistem oksida besi yang lebih sering dipakai (proses Formox), reaksi metanol dan oksigen terjadi pada 250 °C dan menghasilkan formaldehida, berdasarkan persamaan kimia:



Katalis yang menggunakan perak biasanya dijalankan dalam suhu yang lebih panas, kira-kira 650 °C. Dalam suhu tersebut, akan terjadi dua reaksi kimia secara bersamaan yang menghasilkan formaldehida yaitu reaksi seperti yang di atas dan reaksi dehidrogenasi :



Oksidasi lebih lanjut dari formalin akan menghasilkan asam format yang sering ada dalam larutan formaldehida dalam kadar ppm. Di dalam skala yang lebih kecil, formalin bisa juga dihasilkan dari konversi etanol, yang secara komersial tidak menguntungkan.

Sebagai formalin, larutan senyawa kimia ini sering digunakan sebagai insektisida, serta bahan baku pabrik-pabrik resin plastik dan bahan peledak.

Kegunaan lainnya yaitu :

- Pengawet mayat
- Pembasmi lalat dan serangga pengganggu lainnya.

- Bahan pembuatan sutra sintetis, zat pewarna, cermin, kaca
- Pengeras lapisan gelatin dan kertas dalam dunia Fotografi.
- Bahan pembuatan pupuk dalam bentuk urea.
- Bahan untuk pembuatan produk parfum.
- Bahan pengawet produk kosmetika dan pengeras kuku.
- Pencegah korosi untuk sumur minyak
- Dalam konsentrasi yang sangat kecil (kurang dari 1%), formalin digunakan sebagai pengawet untuk berbagai barang konsumen seperti pembersih barang rumah tangga, cairan pencuci piring, pelembut kulit, perawatan sepatu, shampoo mobil, lilin, dan pembersih karpet.

## 2.5 Pengujian Formaldehida

### 2.5.1 Dengan Pereaksi Fehling dan Tollens

Pereaksi Tollens adalah larutan perak nitrat dalam amonia. Pereaksi ini dibuat dengan cara meneteskan larutan perak nitrat dengan larutan amonia sedikit demi sedikit hingga endapan yang mula-mula terbentuk larut kembali. Pereaksi Tollens dapat dianggap sebagai larutan perak oksida ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Aldehida dapat mereduksi pereaksi Tollens sehingga membebaskan unsur perak ( $\text{Ag}$ ). Reaksi aldehida dengan pereaksi Tollens dapat ditulis sebagai berikut:<sup>10</sup>



Bila reaksi dilangsungkan pada bejana gelas, endapan perak yang terbentuk akan melapisi bejana, membentuk cermin. Oleh karena itu, reaksi ini disebut reaksi cermin perak. Pereaksi Fehling terdiri dari dua bagian, yaitu

Fehling A dan Fehling B. Fehling A adalah larutan  $\text{CuSO}_4$ , sedangkan Fehling B merupakan campuran larutan  $\text{NaOH}$  dan kalium natrium tartrat. Pereaksi Fehling dibuat dengan mencampurkan kedua larutan tersebut, sehingga diperoleh suatu larutan yang berwarna biru tua. Dalam pereaksi Fehling, ion  $\text{Cu}^{2+}$  terdapat sebagai ion kompleks. Pereaksi Fehling dapat dianggap sebagai larutan  $\text{CuO}$ . Reaksi Aldehida dengan pereaksi Fehling menghasilkan endapan merah bata dari  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



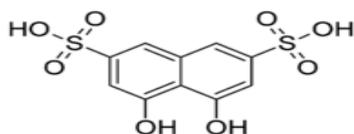
Oleh karena itu, aldehida dan keton dapat dibedakan dengan menggunakan pereaksi-pereaksi tersebut.

Aldehida + pereaksi Tollens  $\rightarrow$  cermin perak  
 Keton + pereaksi Tollens  $\rightarrow$  tidak bereaksi  
 Aldehida + pereaksi Fehling  $\rightarrow$  endapan merah bata  
 Keton + pereaksi Fehling  $\rightarrow$  tidak bereaksi

### 2.5.2 Dengan Pereaksi $\text{KMnO}_4$

Semua aldehid dapat teroksidasi menjadi asam karboksilat dengan pereaksi ini, tetapi dengan keton tidak bereaksi. Dengan melarutkan serbuk kalium permanganat dengan air hingga berwarna pink, jika warna segera memudar/ hilang berarti bahan makanan mengandung aldehid yang bersifat mereduksi kalium permanganat.

### 2.5.3 Dengan Pereaksi Chromotropic Acid



Nama IUPAC yaitu 4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid. Formula molekulnya yaitu  $C_{10}H_8O_8S_2$  dan massa molarnya yaitu 320.30 g/mol.

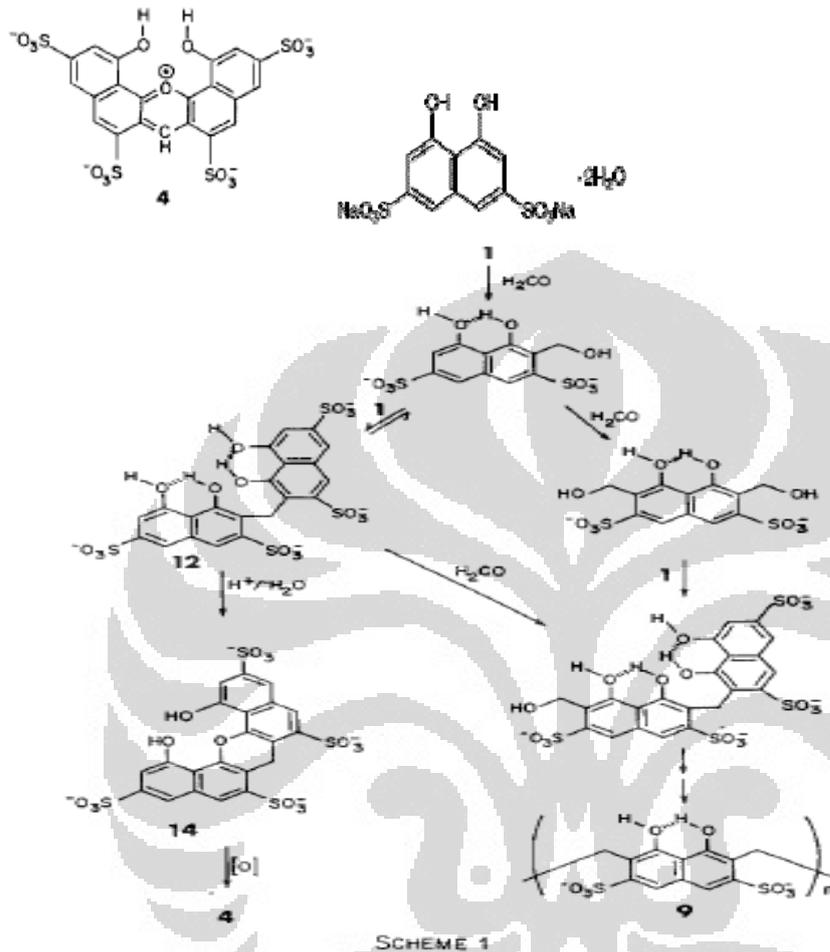
Chromotropic acid dapat digunakan sebagai reagen dalam penentuan kuantitatif dari sistem herbisida, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Kegunaan dari reagen ini dalam penentuan kuantitatif ialah pembentukan warna merah (puncak pada  $\lambda = 580 \text{ nm}$ ) ketika chromotropic acid dalam 75% asam sulfat bereaksi dengan formaldehid. Pewarnaan spesifik terjadi pada aldehid tersebut dan tidak dihasilkan dari spesies organik lain seperti keton dan asam karboksilat.<sup>29</sup>

Test dengan chromotropic acid juga digunakan untuk mendeteksi formaldehid pada barang kuno. Asam organik yang mudah menguap dan aldehid akan menyebabkan korosi (Uhlig 1948) dan berakibat pada material lain. Test ini berlangsung selama kurang lebih 2 jam untuk mendapatkan hasil yang sempurna.

Mekanisme reaksi dari test tersebut ialah pertama-tama Chromotropic acid ditambahkan dengan garam NaCl sehingga membentuk 4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid di-sodium salt (**1**). Kemudian direaksikan dengan formaldehid dan (**1**) sehingga menghasilkan produk (**12**), reaksi pembentukan ini reversibel. Lalu reaksi selanjutnya meliputi dehidrasi oleh asam kuat untuk membentuk senyawa tipe dibenzoxanthene (**14**). Kemudian dioksidasi sehingga menghasilkan mono-cationic dibenzoxanthylum (**4**) yang planar dan terdiri dari  $22 \pi$  elektron dan mematuhi aturan huckel ( $4n + 2$ ) untuk aromatis. Struktur (**4**) ialah chromogen ungu yang menunjukkan adanya formaldehid. Hal tersebut dibuktikan dengan penggunaan teknik Spektroskopi  $^1\text{H}$  NMR dan  $^{13}\text{C}$  NMR juga

garis kalibrasi.<sup>29</sup>

Mekanisme reaksinya digambarkan dibawah ini yaitu :



## 2.6 Sifat Reduksi-Oksidasi (Redoks) Polianilin

Polianilin dapat berada dalam berbagai derajat oksidasi yang ditunjukkan dengan warna yang berbeda. Perubahan dari satu tingkat oksidasi ke tingkat oksidasi yang lain dapat berlangsung melalui reaksi redoks.

Reaksi redoks berhubungan dengan transfer elektron dari satu molekul ke molekul lainnya. Reaksi reduksi terjadi bila suatu molekul

mendapatkan elektron dan reaksi oksidasi berlangsung ketika suatu molekul kehilangan elektron. Potensial dari suatu larutan dapat ditentukan dengan mengukur potensial oksidasi dan reduksinya (ORP).

Rumus umum persamaan Nernst untuk ORP adalah

$$ORP = E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{reduced species}]}{[\text{oxidized species}]} \quad \text{Atau}$$

$$\Delta E'^{\circ} = E'_{(\text{reducing agent})}^{\circ} - E'_{(\text{oxidizing agent})}^{\circ}$$

E = potensial sel, E° = potensial standar, dan E'° = potensial formal.

Nilai ORP dapat dikontrol melalui perbandingan konsentrasi spesi teroksidasi dan tereduksi. Jika suatu oksidan ditambahkan pada suatu larutan, maka nilai ORP akan meningkat. Sedangkan jika pereduksi ditambahkan maka nilai ORP akan menurun secara negatif.<sup>24</sup>

Nilai potensial reduksi dari berbagai bentuk polianilin, aldehid dan metanol terdapat pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Daftar potensial reduksi dari berbagai bentuk polianilin dan aldehid :<sup>25</sup>

Potensial oksidasi	E°	Potensial Reduksi	E°
Pernigranilin	~0,8 V	Formaldehid	-0,18 V
Garam emeraldin	0,59 V	Asetaldehid	-0,197
Emeraldin	0,37 V	Metanol	-0,17 V
Leukoemeraldin	0,13 V		
Polianilin tersulfonasi	-0,2V- 0,5V		

Dari semua bentuk polianilin, formalin, asetaldehid dan metanol dapat disimpulkan bahwa polianilin dapat mengoksidasi formaldehid, asetaldehid maupun metanol secara spontan.

Dari nilai potensial redoks berbagai bentuk polianilin tersebut, leukoemeraldin merupakan oksidator paling lemah walaupun masih dapat mengoksidasi formalin. Akan tetapi dalam bentuk tereduksi penuh, polianilin ini tidak stabil. Sulfonasi pada polianilin selain dapat menurunkan nilai potensial reduksinya menjadi lebih rendah, polianilin yang dihasilkan juga stabil sehingga dapat secara selektif digunakan untuk uji formalin.

## **2.7. Spektrofotometer UV-Visibel**

Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengukur intensitas sinar yang dilalui menuju sampel ( $I$ ), dan membandingkannya dengan intensitas sinar sebelum dilewatkan ke sampel tersebut ( $I_0$ ). Rasio  $I/I_0$  disebut transmitten (%T), sedangkan absorban diperoleh berdasarkan transmitten tersebut, yaitu  $A = -\log \%T$ . Terdapat dua jenis spektrofotometer UV-Vis, yaitu single beam dan double beam spectrophotometer. Pada instrumen double beam, sinar membelah sebelum mencapai sampel. Satu sinar digunakan sebagai reference, sedangkan sinar yang lain dilewatkan melalui sampel.

Grafik UV-Vis menggambarkan absorbansi pada tiap panjang gelombang. Panjang gelombang yang menjadi tempat absorbansi maksimum disebut  $\lambda_{maks}$ . Spektrofotometri UV-Vis dapat diterapkan pada penetapan kualitatif dan kuantitatif dari banyak senyawa organik dan beberapa senyawa anorganik.

## 2.8. Spektrofotometer FT-IR

FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektrofotometer merupakan alat yang digunakan untuk analisis secara kualitatif maupun kuantitatif berdasarkan pengukuran intensitas infra merah terhadap panjang gelombang. Korelasi antara posisi serapan panjang gelombang dengan struktur kimia digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada sampel sebab posisi panjang gelombang yang terdapat serapan gugus fungsi adalah konstan (Keck Interdisciplinary Surface Science Center). Spektrofotometer IR mendeteksi karakteristik vibrasi kelompok fungsi dari senyawa pada sampel. Saat cahaya infra merah berinteraksi dengan sampel, ikatan kimia pada sampel tersebut akan mengalami stretch atau bend. Hasil spektrum menunjukkan absorban dan transmisi molekul yang menggambarkan fingerprint molekul dari sampel tersebut. Tidak ada fingerprint yang sama untuk tiap molekul yang berbeda sehingga spektroskopi IR dapat digunakan untuk berbagai tipe analisa (Thermo Nicolet Corporation. 2001).

## BAB III

### METODE PENELITIAN

Langkah-langkah yang dilakukan pada penelitian ini adalah :

1. Membuat PANI-HCl (bentuk emeraldin terprotonasi) dengan prosedur standar, yaitu menggunakan perbandingan anilin-HCl : APS 1,25.
2. Pembuatan emeraldin basa dan pernigranilin basa serta modifikasinya dengan  $H_2SO_4$  pekat dengan perbandingan mol anilin: $H_2SO_4$  yaitu 1:1 dan 1:2 serta karakterisasinya dengan spektrofotometri UV-Vis dan FT-IR.
3. Melakukan karakterisasi berbagai bentuk PANI basa dan modifikasinya dengan  $H_2SO_4$  pekat dan reaksinya dengan formalin.
4. Pembuatan kertas indikator polianilin yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya formalin.

#### 3.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut : peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium, neraca timbang analisis, thermometer mikro 0-100 °C, heating mantel, kondensor, labu bulat, oven, pencatat waktu, magnetic stirrer, pH meter, *hotplate*, sonikator, desikator, kertas saring. Sedangkan untuk peralatan karakterisasi digunakan FT-IR dan spektrofotometri UV-Vis.

Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain : anilin, ammonium peroksodisulfat (APS), asam klorida pekat, asam sulfat pekat, formalin,

aseton, N-metil pirolidon (NMP), metanol, larutan NaOH 0,1 M, bubuk seng, aseton teknis, eter, metanol teknis, aquades dan aquabides.

## **3.2 Penyiapan Larutan**

### **3.2.1 Pemurnian Anilin**

Anilin yang akan digunakan terlebih dahulu dimurnikan dengan cara destilasi, yaitu dengan memasukkan 12 g serbuk seng (Zn) dan 20 mL anilin kedalam labu destilasi kemudian labu tersebut dipanaskan dalam heating mantel dan proses destilasi dilakukan dalam kondisi vakum.

### **3.2.2 Larutan Ammonium Peroksodisulfat (APS)**

Larutan ammonium peroksodisulfat dibuat tanpa terlebih dahulu membuat larutan induknya dan selalu digunakan pada kondisi segar. Sejumlah padatan yang diperlukan ditimbang lalu dilarutkan dalam sejumlah volume akuabides sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan.

### **3.3.3 Larutan NaOH**

Larutan NaOH 0,1 M dibuat dengan menimbang 0,1999 g NaOH dan dilarutkan kedalam labu ukur 50 mL hingga tanda batas. Larutan NaOH tersebut distandardisasi dengan KHP menggunakan indikator fenolftalein. Prosedur pembuatan larutan standar dapat dilihat pada buku Vogel.<sup>3</sup>

### **3.3 Eksperimental**

#### **3.3.1 Pembuatan Garam Anilin-HCl**

Garam anilin-HCl dibuat dengan mencampurkan anilin hasil destilasi sebanyak 1,96 mL (0,023 mol) dengan HCl pekat sebanyak 1,79 mL (0,058 mol). Untuk menyempurnakan pembentukan garam, HCl pekat kemudian ditambahkan hingga jenuh. Garam yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan eter. Selanjutnya garam direkristalisasi menggunakan campuran akuabides : aseton dengan perbandingan 1:4. Garam yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C dan disimpan dalam desikator.

#### **3.3.2 Pembuatan PANI-HCl Bentuk Emeraldin Terprotonasi dengan Prosedur Standar**

Pembuatan PANI-HCl dengan prosedur standar dilakukan dengan mengikuti prosedur polimerisasi anilin menurut laporan teknis IUPAC (Stejskal, J. 2002). Polimerisasi dilakukan dengan menggunakan garam anilin-HCl dengan konsentrasi HCl sebesar 0,2 M, rasio APS/anilin sebesar 1,25, sedangkan suhu awal disesuaikan dengan suhu ruang sebesar 27-28°C. Pada penelitian ini, prosedur standar tersebut dimodifikasi dengan terlebih dahulu membuat garam anilin-HCl. Polimerisasi anilin pada kondisi standar dilakukan dengan mengencerkan 0,2 M garam anilin-HCl dengan akuabides dalam labu 50 mL sampai tanda batas. Larutan dikocok hingga homogen. Selanjutnya 0,25 M ammonium peroksodisulfat dilarutkan dalam akuabides dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas. Larutan dikocok hingga homogen. Kedua larutan tersebut dibiarkan selama 1 jam pada

temperatur ruang (~27-28°C). Kedua larutan kemudian dicampurkan dan dibiarkan bereaksi selama 30 menit dengan diaduk pada skala 2. Setelah reaksi polimerisasi anilin berlangsung, produk yang dihasilkan berupa bubuk polianilin. Bubuk polianilin yang terbentuk kemudian disaring, lalu dicuci dengan 3 porsi 100 mL HCl 0,2 N dan selanjutnya dengan 3 porsi 100 mL aseton teknis sebelum akhirnya dikeringkan dalam oven 60°C selama 90 menit.

### **3.3.3 Pembuatan Emeraldin Basa**

Emeraldin basa dibuat dengan mencampurkan 9 g emeraldin terprotonasi dengan 500 mL NaOH 0,1 M dan mengaduknya selama 5 jam. Kemudian bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan 750 mL larutan NaOH 0,1 M dan 750 mL akuades. Lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C dan ditimbang.

### **3.3.4 Pembuatan Pernigranilin Basa**

Pembuatan pernigranilin basa dilakukan dengan melarutkan 0,5 g emeraldin terprotonasi dengan 5 mL larutan NMP. Larutan kemudian direaksikan dengan campuran larutan NaOH 0,1 M dengan larutan APS 0,05 M dengan perbandingan mol 1:1. Kemudian bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades. Lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C dan ditimbang.

### **3.3.5 Pembuatan Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:1)**

Pembuatan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dilakukan dengan mereaksikan 2 g (0,54 mol) emeraldin basa dengan 28 mL (0,54 mol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat sambil diaduk pada suhu  $5^\circ\text{C}$ , lalu diaduk selama 2 jam. Larutan tersebut dimasukkan kedalam 200 mL metanol dan diletakkan dalam bak es pada suhu  $10\text{-}20^\circ\text{C}$ . Selanjutnya 100 mL aseton ditambahkan kedalam larutan tersebut. Bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan metanol sampai memperoleh filtrat jernih. Bubuk dikeringkan dalam oven pada suhu  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  selama 12 jam dan ditimbang beratnya.

### **3.3.6 Pembuatan Pernigranilin Basa Tersulfonasi**

Pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi dilakukan dengan melarutkan 0,5 g emeraldin basa tersulfonasi dengan campuran antara 50 mL larutan NaOH 0,1 M dengan 50 mL larutan APS 0,05 M. Kemudian bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades. Bubuk dikeringkan dalam oven pada suhu  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  selama 12 jam dan ditimbang beratnya.

### **3.3.7 Pembuatan Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2)**

Pembuatan emeraldin basa tersulfonasi (rasio mol 1:2) dilakukan secara langsung dan bertahap dengan mereaksikan 2 g (0,54 mol) emeraldin basa dengan 57 mL (1,08 mol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat sambil diaduk pada suhu  $5^\circ\text{C}$ , lalu diaduk selama 2 jam. Larutan tersebut dimasukkan kedalam 200 mL metanol dan diletakkan dalam bak es pada suhu  $10\text{-}20^\circ\text{C}$ . Selanjutnya 100 mL aseton ditambahkan kedalam larutan tersebut. Bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan metanol sampai memperoleh filtrat jernih. Bubuk

dikeringkan dalam oven pada suhu 50-60°C selama 12 jam dan ditimbang beratnya.

### **3.3.8 Pembuatan Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:2)**

Pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) dilakukan dengan melarutkan 0,5 g emeraldin basa tersulfonasi (1:2) dengan campuran antara 50 mL larutan NaOH 0,1 M dengan 50 mL larutan APS 0,05 M. Kemudian bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades. Bubuk dikeringkan dalam oven pada suhu 50-60°C selama 12 jam.

### **3.3.9 Karakterisasi PANI/ Modifikasi PANI dengan Spektrofotometri UV-Vis dan FT-IR**

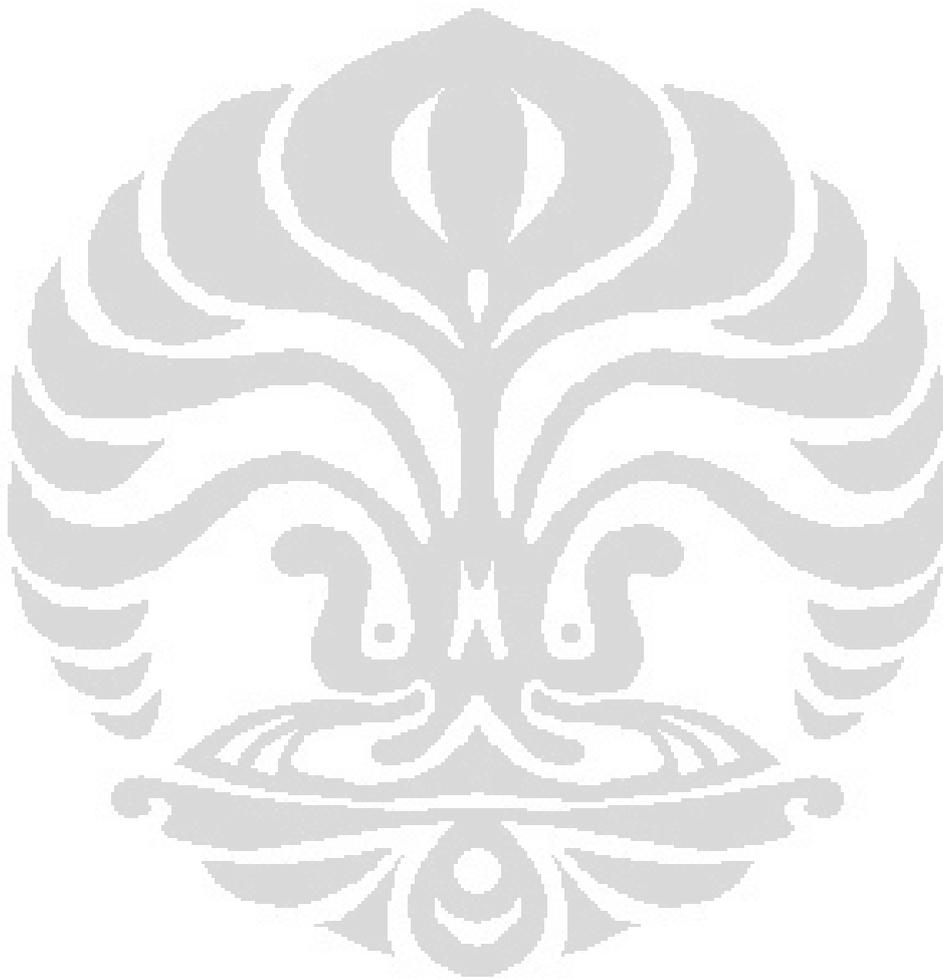
Semua bentuk PANI maupun PANI termodifikasi dilarutkan dalam pelarut N-metil Pirolidon sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran dengan FT-IR dilakukan dengan menumbuk bubuk tersebut bersama bubuk KBr kemudian dibuat pelet dan diukur persen transmittannya.

### **3.3.10 Reaksi PANI/ Modifikasi PANI Termodifikasi dengan Formalin**

Semua bentuk PANI maupun PANI termodifikasi yang stabil dilarutkan dalam pelarut N-metil Pirolidon kemudian direaksikan dengan formalin konsentrasi 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, dan 20 ppm. Campuran tersebut diukur absorbansinya dengan spektrofotometri UV-Vis.

### 3.3.11 Pembuatan Kertas Indikator Polianilin

Kertas indikator polianilin dibuat dengan cara merendam kertas whatman didalam larutan berbagai bentuk polianilin dan polianilin termodifikasi. Selanjutnya kertas indikator polianilin ini dikeringkan dan digunakan dengan mencelupkannya dalam larutan.



## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Polianilin merupakan polimer terkonjugasi yang paling penting karena stabil pada lingkungan. Akan tetapi kurang menguntungkan karena bentuk garam polianilin yang memiliki kelarutan rendah dalam pelarut-pelarut pada umumnya. Untuk meningkatkan kelarutan polianilin, maka kebanyakan polianilin dilakukan modifikasi dengan penggabungan substituen pada bagian *backbone* polimer.

#### 4.1 Pembuatan Garam Anilin-HCl

Sebelum dilakukan polimerisasi, anilin terlebih dahulu dimodifikasi dengan HCl menjadi garamnya agar stabil bila disimpan. Campuran dua fasa yang terjadi karena penambahan HCl kedalam anilin disebabkan oleh perbedaan sifat kepolaran dari anilin dan asam yang ditambahkan. Penambahan asam/HCl dilakukan hingga mencapai ekuivalen dengan membentuk garam anilin-HCl yang terlihat larutannya berubah menjadi satu fasa. Untuk menghilangkan sisa-sisa reaktan yang masih ada garam tersebut kemudian direkristalisasi dan akan diperoleh garam anilin-HCl berupa padatan berwarna putih.

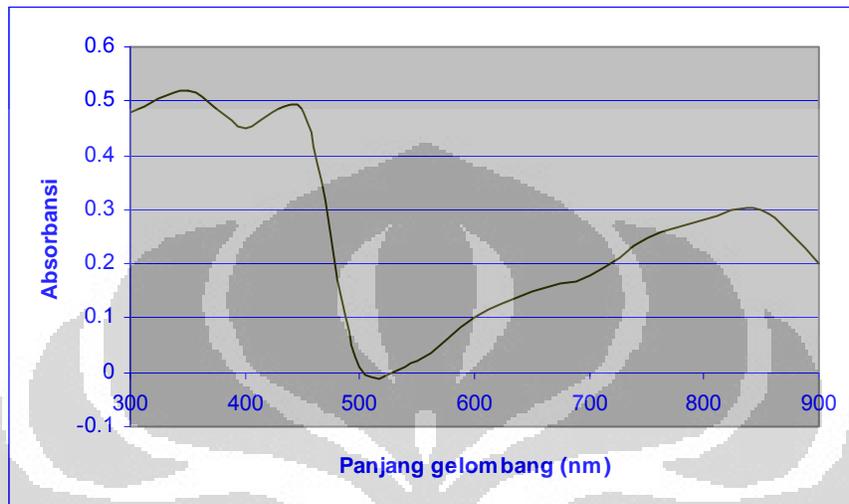
#### 4.2 Pembuatan PANI-HCl (bentuk emeraldin terprotonasi)

Pembuatan polianilin dilakukan dengan mengikuti prosedur standar polimerisasi anilin sesuai laporan teknis IUPAC (Stejskal, J. 2002). Polimerisasi

oksidatif kimia dari anilin merupakan metode yang digunakan pada penelitian ini untuk mensintesis polianilin dalam jumlah besar. Polianilin berwarna hijau bisa didapat setelah mencampurkan anilin dengan oksidan ammonium peroksodisulfat dalam larutan asam dengan rasio anilin/APS 1,25. Oksidasi anilin dalam larutan asam dapat mempercepat pembentukan polimernya, polianilin.<sup>26</sup> Karena polimerisasi anilin merupakan proses eksotermal, maka umumnya reaksi dilakukan pada temperatur rendah melalui penambahan reaktan secara perlahan pada yang lainnya dengan pengadukan yang cepat. Polianilin yang disiapkan dengan metode ini menghasilkan pengendapan yang cepat dan jumlah yang besar dari larutan. Konsentrasi anilin yang digunakan juga harus dibawah 1 M karena reaksi eksoterm dari oksidasi anilin. Polimerisasi yang menggunakan konsentrasi anilin diatas 1 M, terutama ketika dibuat dalam jumlah yang besar (didas 0,5 L), bisa menyebabkan kenaikan panas pada sistem, yang diikuti dengan ledakan.<sup>2</sup>

Setelah didapatkan bubuk PANI-HCl lalu bubuk tersebut dicuci dengan 0,2 M HCl untuk menghilangkan monomer, oksidan, dan produk dekomposisinya yang masih ada. Perlakuan dengan larutan HCl menyebabkan protonasi PANI dengan ion *counter* klorida menjadi lebih seragam, meskipun beberapa anion-anion sulfat atau hidrogensulfat dari dekomposisi peroksodisulfat juga ikut berperan sebagai ion *counter*. Pencucian terakhir dengan aseton bertujuan untuk menghilangkan intermediet senyawa organik dengan berat molekul rendah dan oligomer.

Garam emeraldin terprotonasi yang terbentuk kemudian dilakukan uji spektroskopi optik dengan UV-Vis untuk melihat karakteristik serapan (absorpsi) optik polianilin pada rentang cahaya tampak (visible) hingga inframerah dekat.



Gambar 4.1 spektra serapan garam emeraldin konsentrasi 0,7% dalam pelarut NMP.

Dari spektrum absorbansi tersebut diketahui bahwa garam emeraldin memiliki absorpsi yang berpusat pada sekitar 357 nm, 420 nm dan spektrum lebar antara 700-900 nm yang mengindikasikan bentuk polianilin teroksidasi atau bentuk garam emeraldinnya. Spektrum absorpsi ini bersesuaian dengan transisi elektronik pita polaron didalam bahan polianilin. Absorpsi pada sekitar 300 nm bersesuaian dengan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid, absorpsi pada sekitar 420 nm bersesuaian dengan transisi polaron  $\rightarrow \pi^*$ , sedangkan transisi pada sekitar 800 nm bersesuaian dengan transisi pita  $\pi \rightarrow$  polaron.

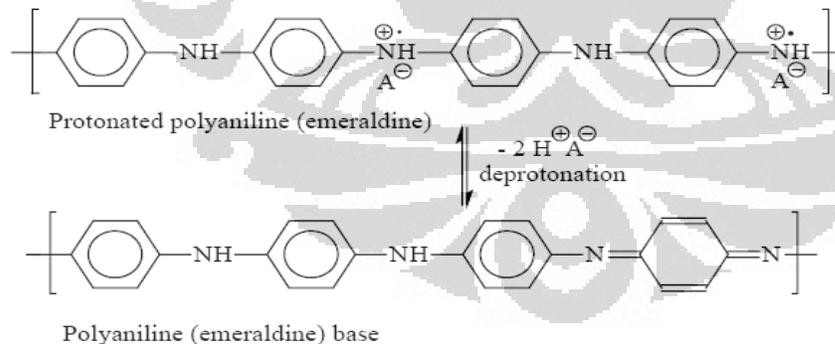
Pita absorpsi polianilin ini juga bersesuaian dengan warna hijau polianilin terdoping (terprotonasi), yaitu bentuk garam emeraldin, sehingga tidak

menyerap spektrum hijau namun menyerap dengan kuat spektrum biru dan merah hingga inframerah dekat.<sup>9</sup>

### 4.3 Emeraldin Basa

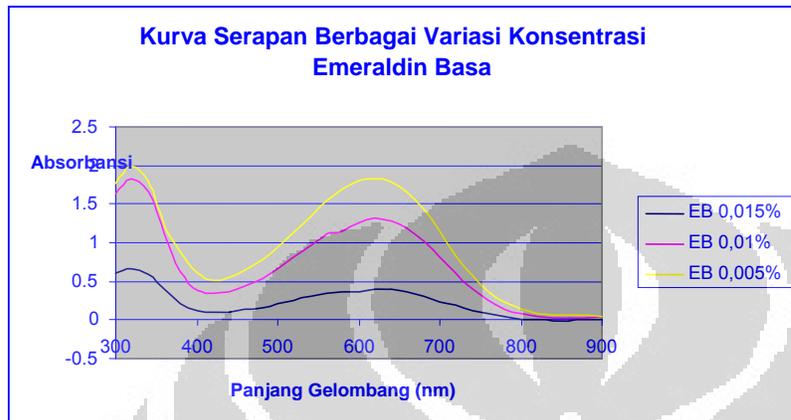
Pada pembuatan emeraldin basa, bubuk emeraldin terprotonasi (garam emeraldin) dilarutkan dalam NaOH sehingga terbentuk emeraldin basa. Ketika garam emeraldin dilarutkan dalam NaOH, garam emeraldin mengalami deprotonasi yaitu pelepasan proton ( $H^+$ ) yang diikuti pengikatan  $OH^-$  dari larutan NaOH, akibatnya garam emeraldin berubah menjadi emeraldin basa (EB) yang berwarna biru.

Bentuk dasar emeraldin basa dapat juga berubah kembali menjadi emeraldin terprotonasi dengan asam-asam protonik seperti HCl. Kedua proses disebut juga proses protonasi-deprotonasi atau doping-dedoping.



Karakterisasi emeraldin basa dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis dan FT-IR. Pengukuran spektrofotometri UV-Vis dilakukan dengan melarutkan emeraldin basa dalam NMP menghasilkan larutan berwarna biru.

Karakterisasi dengan spektrofotometri UV-Vis pada berbagai konsentrasi emeraldin basa terdapat pada gambar 4.2. Dari gambar tersebut terlihat semakin besar konsentrasi emeraldin basa, semakin tinggi absorbansinya.



Gambar 4.2. Spektrum serapan emeraldin basa dalam larutan NMP

Dari spektrum emeraldin basa tersebut terlihat bahwa spektrum absorpsinya bergeser ke arah panjang gelombang lebih pendek sehingga tidak lagi menyerap spektrum biru namun menyerap dengan kuat spektrum yang cukup lebar dari dari hijau hingga merah (600-700 nm).

Selain itu, akibat deprotonasi atau dedoping dengan NaOH melalui pelepasan proton ( $H^+$ ) dan pengikatan  $OH^-$ , struktur elektronik polianilin berubah yang mengakibatkan celah pita energinya melebar. Akibatnya, spektrum absorpsinya bergeser ke daerah panjang gelombang lebih pendek, artinya celah pita energi optiknya berkurang ketika didoping atau diprotonasi. Nilai energi celah pita optik emeraldin basa adalah sekitar 1,68 eV dan berkurang menjadi 1,41 eV setelah didoping dengan asam klorida.<sup>9</sup>

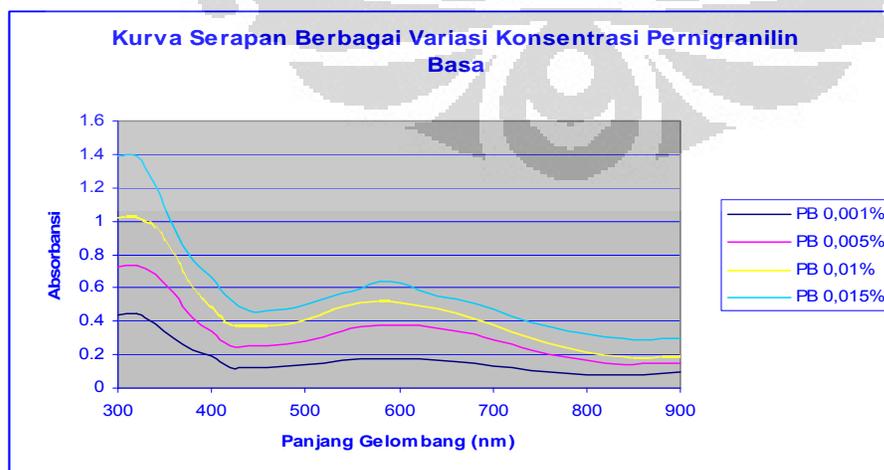
Tampak bahwa spektra absorpsi menurun pada pita sekitar 300 nm dan 600 nm, yaitu pada sekitar 300 nm menunjukkan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid dan pada sekitar 600 nm menunjukkan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian quinoid.

#### 4.4 Pernigranilin Basa

Bubuk garam emeraldin yang telah dilarutkan dalam larutan NMP, kemudian ditambahkan dengan larutan NaOH untuk memberikan suasana basa dan selanjutnya dioksidasi dengan larutan APS, sehingga terbentuk pernigranilin basa. Bubuk pernigranilin basa yang dihasilkan berwarna hitam.

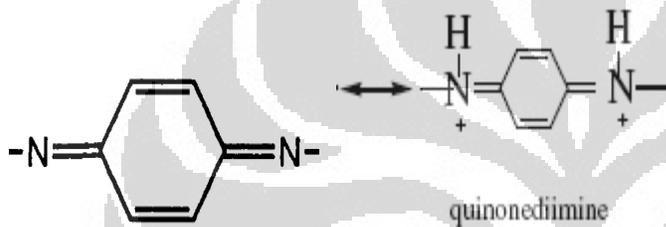
Karakterisasi pernigranilin basa dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis dan FT-IR. Pengukuran spektrofotometri UV-Vis dilakukan dengan melarutkan pernigranilin basa dalam NMP menghasilkan larutan berwarna ungu.

Spektrum serapan pernigranilin basa pada berbagai konsentrasi dalam NMP terdapat pada gambar berikut. Gambar tersebut menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi pernigranilin basa maka absorbansinya semakin besar.



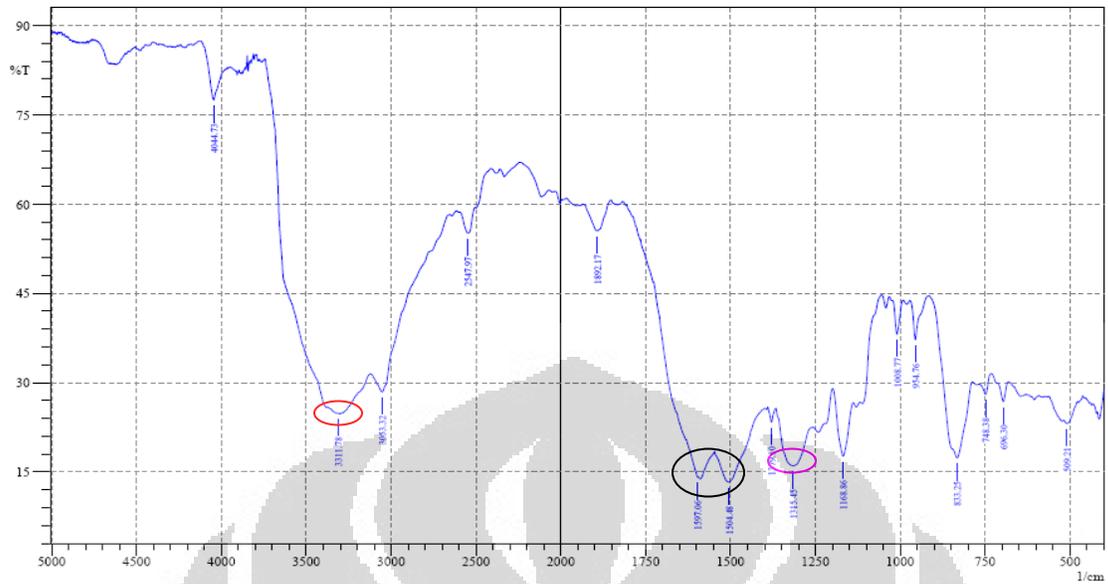
Gambar 4.3. Spektrum serapan pernigranilin basa dalam larutan NMP

Dari spektrum serapan UV-Vis pernigranilin basa tersebut menunjukkan adanya dua puncak serapan sekitar 300 nm dan 570 nm yang menyatakan adanya kesesuaian dengan bentuk pernigranilin basa. Puncak serapan pada sekitar 300 nm menunjukkan transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid dan puncak serapan pada sekitar 570 nm menunjukkan transisi  $n \rightarrow \pi^*$  gugus quinodiimin (transisi eksiton dari cincin quinoid). Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa bubuk yang diperoleh ialah pernigranilin basa dan stabil dalam larutan NMP.

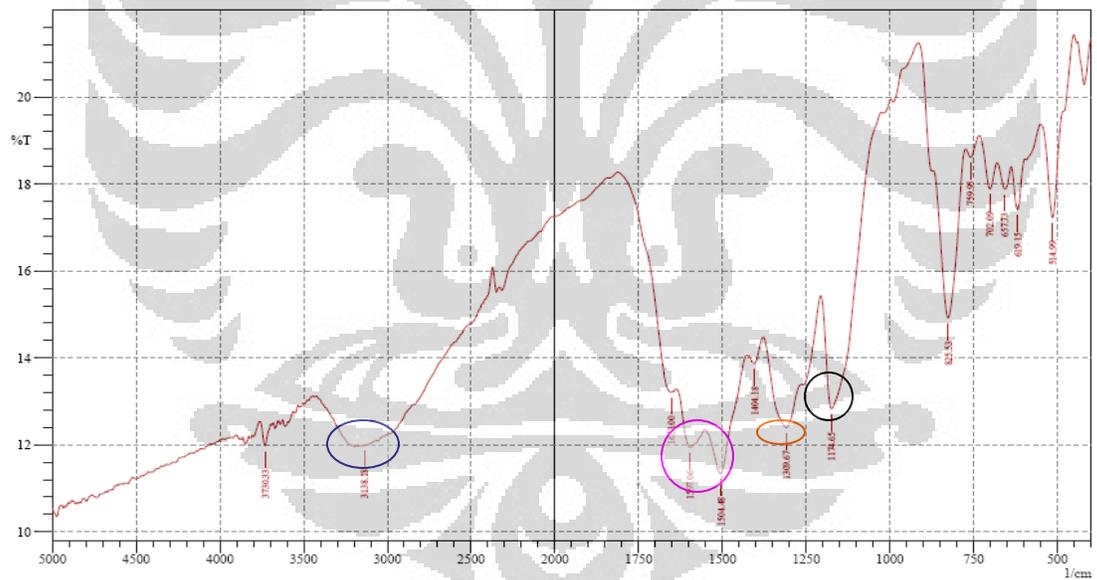


#### 4.5 Perbedaan Emeraldin Basa dan Pernigranilin Basa

Perbedaan emeraldin basa dan pernigranilin basa berdasarkan karakterisasinya dengan FT-IR dilakukan dengan menumbuk masing-masing bubuk tersebut dengan bubuk KBr, lalu dibuat pelet dan dilakukan pengukuran, seperti terlihat pada gambar 4.4 dan 4.5.



Gambar 4.4. Spektrum serapan FT-IR emeraldin basa



Gambar 4.5. Spektrum serapan FT-IR pernigranilin basa

Dari spektrum FT-IR emeraldin basa, karakteristik puncak serapan emeraldin basa terlihat pada  $1600\text{ cm}^{-1}$  dan  $1500\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur C=C dari cincin quinoid dan benzenoid. Selain itu, juga terlihat puncak pada

1300  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur C-N dengan konjugasi aromatik serta puncak pada 3300  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur N-H.

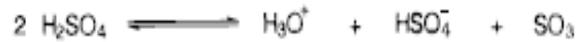
Dari spektrum FT-IR pernigranilin basa, karakteristik puncak serapan pernigranilin basa juga terlihat pada 1600  $\text{cm}^{-1}$  dan 1500  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur C=C dari cincin quinoid dan benzenoid. Selain itu, juga terlihat puncak pada 1300  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur C-N dengan konjugasi aromatik serta puncak pada 3300  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur N-H. Ada satu puncak lagi yang terlihat pada spektrum ini yaitu pada 1174  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan absorpsi dari N=Q=N (Q merupakan cincin quinoid).

Berdasarkan kedua spektrum diatas, terlihat bahwa rasio intensitas antara puncak serapan sekitar 1600  $\text{cm}^{-1}$  (vibrasi ulur cincin dari bagian quinoid) dengan puncak serapan sekitar 1500  $\text{cm}^{-1}$  (vibrasi ulur cincin dari bagian benzenoid) pada emeraldin basa (yaitu 0,923) dan pernigranilin basa (yaitu 0,958) terjadi peningkatan yang signifikan. Hal tersebut menunjukkan bahwa pernigranilin basa yang terbentuk stabil dengan terbentuknya bagian quinoid yang lebih banyak dibandingkan emeraldin basa.

#### 4.6 Sulfonasi Polianilin

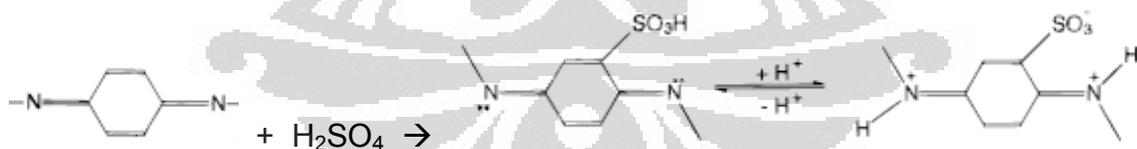
Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi polianilin dengan mereaksikan emeraldin basa dan pernigranilin basa dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat melalui reaksi substitusi aromatik elektrofilik. Pembentukan elektrofilik sulfur trioksida

(SO<sub>3</sub>) dapat diperoleh dengan dua jalan bergantung pada asam yang digunakan, yaitu dengan cara sulfonasi dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan dengan cara oksidasi dengan APS. Reaksi pembentukan elektrofilik dari H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dapat dilihat pada reaksi dibawah ini :



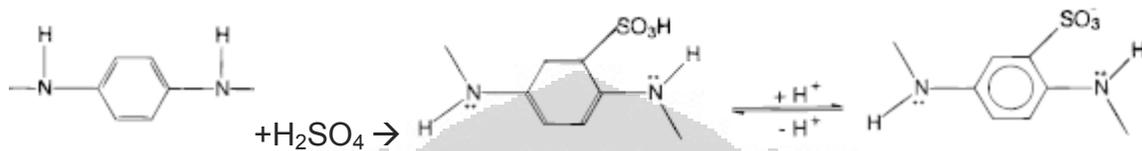
Sulfur trioksida bersifat elektrofilik karena merupakan molekul dengan kepolaran yang tinggi dengan adanya sejumlah muatan positif yang bebas pada atom sulfur. Atom sulfur tersebut yang akan ditarik oleh elektron pada cincin benzenoid.

Pada saat polianilin basa dilarutkan dalam asam sulfat pekat, atom nitrogen pada bagian quinoid mengalami protonasi yang kemungkinan disebabkan oleh H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dari reaksi pembentukan elektrofilik pada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat. Hal ini menyebabkan muatan positif dapat beresonansi diantara cincin quinoid terprotonasi dan nitrogen. Unit berulang imina terprotonasi lalu terdeaktivasi untuk reaksi substitusi elektrofilik.



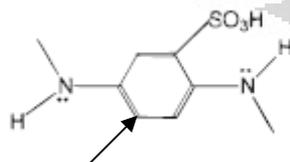
Atom nitrogen pada bagian benzenoid juga terprotonasi bersamaan dengan bagian quinoid yang terprotonasi. Unit berulang amina terprotonasi membentuk ikatan N-H yang baru tipe sp<sup>3</sup> yang mengakibatkan terjadinya lokalisasi muatan positif pada bagian nitrogen, sehingga resonansi muatan positif kedalam cincin benzen (pada bagian benzenoid) menjadi berkurang. Oleh

karena muatan positif dalam cincin benzen (pada bagian benzenoid) berkurang, maka densitas elektron dalam cincin benzen menjadi bertambah sehingga substitusi elektrofilik pada cincin benzen (pada bagian benzenoid) terjadi lebih mudah dibandingkan pada bagian quinoid.



Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan modifikasi polianilin dengan  $H_2SO_4$  pekat rasio 1:1. Maka pada penelitian ini dilakukan variasi modifikasi polianilin dengan  $H_2SO_4$  pekat berdasarkan perbandingan molnya yang lebih besar dari sebelumnya, sehingga akan diperoleh polianilin tersulfonasi dengan rasio mol 1:2.

Saat dilakukan pembuatan polianilin tersulfonasi dengan rasio mol 1:2, maka gugus  $-SO_3H$  yang masuk kedalam cincin benzenoid dan quinoid akan menempati posisi para. Kemungkinan banyaknya gugus  $-SO_3H$  yang masuk hanya satu gugus karena reaksi sulfonasinya dilakukan pada suhu rendah sekitar  $5^\circ C$ .

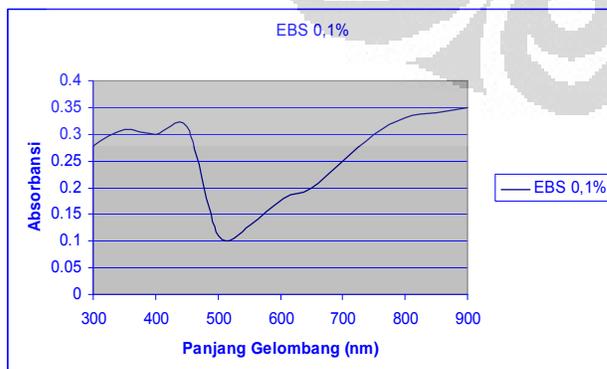


Diantara ketiga bentuk polianilin, bentuk yang paling sulit dilakukan sulfonasi adalah pernigranilin basa, sedangkan pada emeraldin basa dan

leukoemeraldin basa lebih mudah dilakukan sulfonasi. Hal ini disebabkan karena jumlah unit cincin quinoid yang paling tinggi terdapat pada pernigranilin basa, lalu pada emeraldin basa dan tak ada sedikit pun pada leukoemeraldin basa. Oleh karena bentuk dari polianilin basa tersebut akan dilakukan uji coba dengan formalin sebagai agen pereduksi, maka bentuk polianilin basa yang memungkinkan untuk terjadinya reaksi dengan formalin ialah emeraldin basa dan pernigranilin basa yaitu bentuk setengah teroksidasi dan teroksidasi penuh, dengan kemungkinan terjadinya sulfonasi pada pernigranilin lebih rendah.

#### 4.7 Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:1)

Pembuatan emeraldin basa tersulfonasi dengan perbandingan mol 1:1 dilakukan dengan mereaksikan emeraldin basa dengan  $H_2SO_4$  pekat. Bubuk yang dihasilkan berwarna hijau. Karakterisasi emeraldin basa tersulfonasi dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis dengan melarutkan bubuk tersebut dalam pelarut NMP. Larutan yang terbentuk berwarna hijau dan kurva serapannya terdapat pada gambar 4.6.



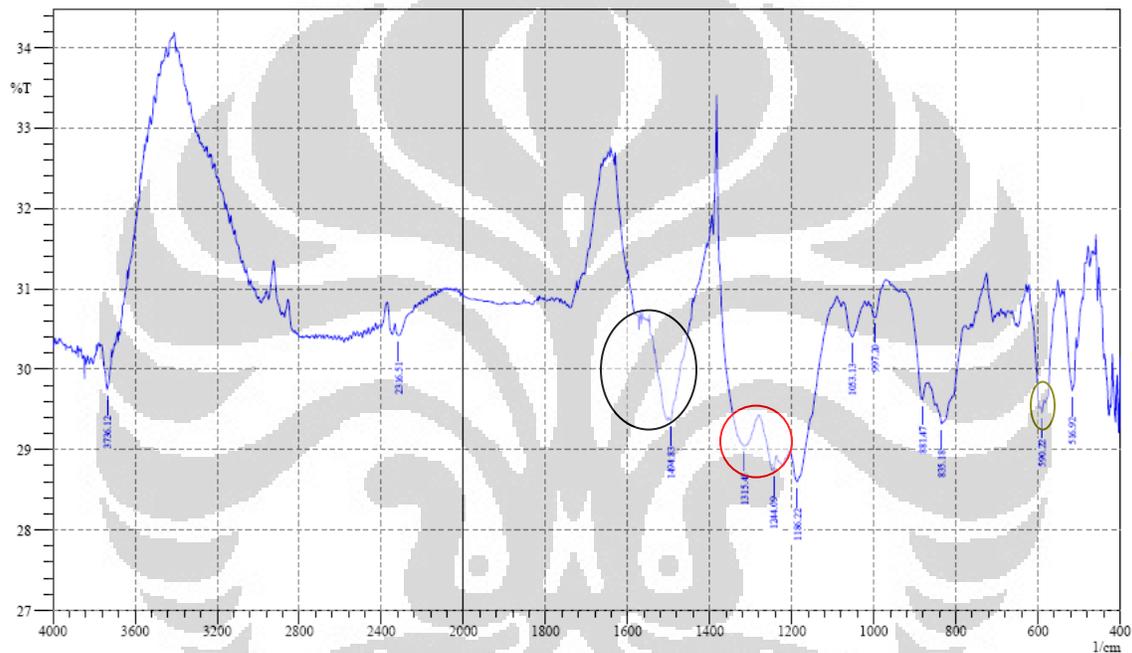
Gambar 4.6. Spektrum serapan emeraldin basa tersulfonasi dalam larutan NMP

Spektrum emeraldin basa menunjukkan adanya dua puncak serapan yaitu sekitar 300 nm dan 600 nm, sedangkan pada emeraldin basa tersulfonasi muncul puncak serapan pada panjang gelombang sekitar 300 nm, 400 nm dan 800 nm. Terjadinya pergeseran puncak serapan pada panjang gelombang yang lebih besar dari 600 nm menjadi sekitar 800 nm dan munculnya puncak serapan pada 400 nm menunjukkan adanya perubahan transisi  $\pi$  pada bagian quinoid menjadi keadaan polaron karena adanya substitusi elektrofilik ( $\text{SO}_3$ ). Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa bubuk yang terbentuk ialah emeraldin basa tersulfonasi. Dari 2 gr (21,7 mmol) emeraldin basa ( $M_r=92$  gr/mol) dapat diperoleh 3,604 gr (20,95 mmol) emeraldin basa tersulfonasi ( $M_r=172$  gr/mol). Hasil ini menunjukkan  $\text{SO}_3\text{H}$  sudah tersubstitusi pada emeraldin basa dengan persen konversi sulfonasi sebesar 96,5%.

Emeraldin basa tersulfonasi berdasarkan karakterisasinya dengan FT-IR dilakukan dengan menumbuk masing-masing bubuk tersebut dengan bubuk KBr, lalu dibuat pelet dan dilakukan pengukuran, seperti terlihat pada gambar 4.7.

Berdasarkan data FT-IR tersebut, terlihat bahwa adanya serapan yang muncul sekitar  $600\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Spektrum serapan emeraldin basa tersulfonasi tersebut juga menunjukkan rasio intensitas antara puncak  $1600\text{ cm}^{-1}$  dengan  $1500\text{ cm}^{-1}$  sebesar 0,957. Nilai rasio ini lebih tinggi dibandingkan dengan emeraldin basa. Hal ini mungkin disebabkan berkurangnya bagian benzenoid akibat adanya substitusi gugus  $-\text{SO}_3^-$  pada

bagian tersebut dan juga dimungkinkan bertambahnya bagian quinoid akibat adanya bagian benzenoid yang teroksidasi menjadi quinoid oleh  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Oleh karena itu, pada spektra serapan sekitar  $1600\text{ cm}^{-1}$  (merupakan vibrasi ulur cincin quinoid), menunjukkan intensitas yang cukup besar sedangkan spektra serapan sekitar  $1500\text{ cm}^{-1}$  (merupakan vibrasi ulur cincin benzenoid) intensitasnya cukup kecil, sehingga nilai rasio intensitasnya menjadi lebih tinggi.



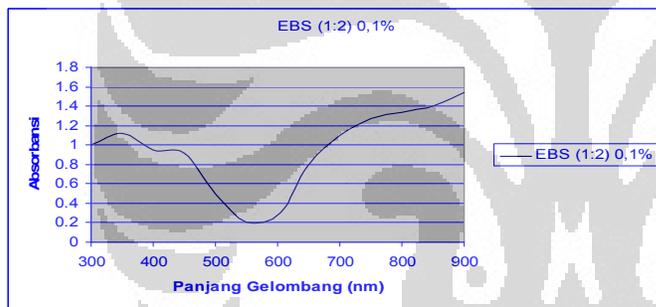
Gambar 4.7. Spektrum serapan FT-IR emeraldin basa tersulfonasi

Berdasarkan data UV-Vis dan FT-IR dapat disimpulkan bahwa telah terjadi perubahan bentuk emeraldin basa menjadi emeraldin basa tersulfonasi. Puncak serapan pada  $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  muncul yang menandakan vibrasi ulur dari  $\text{C}_{\text{aromatik-N amina}}$  dari aromatik kedua.

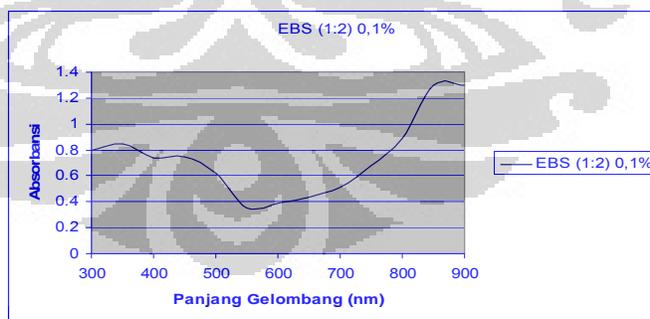
#### 4.8 Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2)

Pembuatan emeraldin basa tersulfonasi (1:2) dilakukan dengan mereaksikan emeraldin basa dengan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dengan rasio mol (1:2) secara langsung dan dengan mereaksikan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dengan perbandingan mol 1:1.

Karakterisasi spektrofotometri UV-Vis emeraldin basa tersulfonasi (1:2) dilakukan dengan melarutkan bubuk emeraldin basa tersulfonasi (1:2) dalam larutan NMP menghasilkan larutan berwarna hijau lumut kemudian diukur absorbansinya, seperti terlihat pada gambar 4.9.



(a)



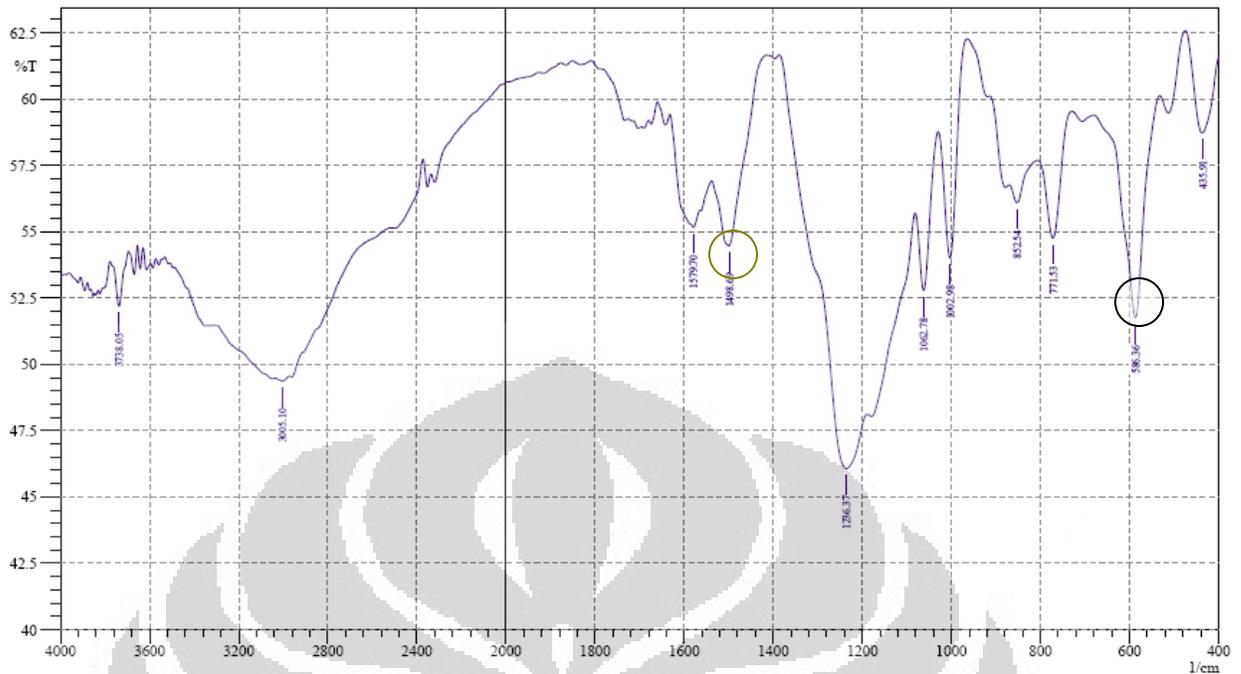
(b)

Gambar 4.9. Kurva Serapan emeraldin basa (1:2) secara langsung (a) dan dengan mereaksikan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat (b) dalam larutan NMP.

Dari spektra UV-Vis tersebut terlihat bahwa puncak serapan yang muncul hampir sama yaitu pada sekitar 300 nm, 400 nm dan 800 nm yang menunjukkan adanya perubahan transisi  $\pi$  pada bagian quinoid menjadi keadaan polaron karena adanya substitusi elektrofilik ( $\text{SO}_3$ ). Hal ini menandakan bahwa pembuatan emeraldin tersulfonasi dengan kedua cara tersebut dapat memberikan hasil yang tidak berbeda.

Dari 2 gr (21,7 mmol) emeraldin basa ( $M_r=92$  gr/mol) dapat diperoleh 5,31 gr (21,07 mmol) emeraldin basa tersulfonasi (1:2) ( $M_r=252$  gr/mol) yang dibuat secara langsung, sedangkan dengan cara mereaksikan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat diperoleh 5,35 gr emeraldin basa tersulfonasi (1:2). Hasil ini menunjukkan  $\text{SO}_3\text{H}$  yang telah tersubstitusi pada emeraldin basa jauh lebih banyak dibandingkan emeraldin basa tersulfonasi (1:1). Persen konversi yang didapat sebesar 97,1% dan dengan metode lain sebesar 97,8%.

Karakterisasi spektrofotometri FT-IR emeraldin basa tersulfonasi (1:2) terlihat pada gambar 4.9.

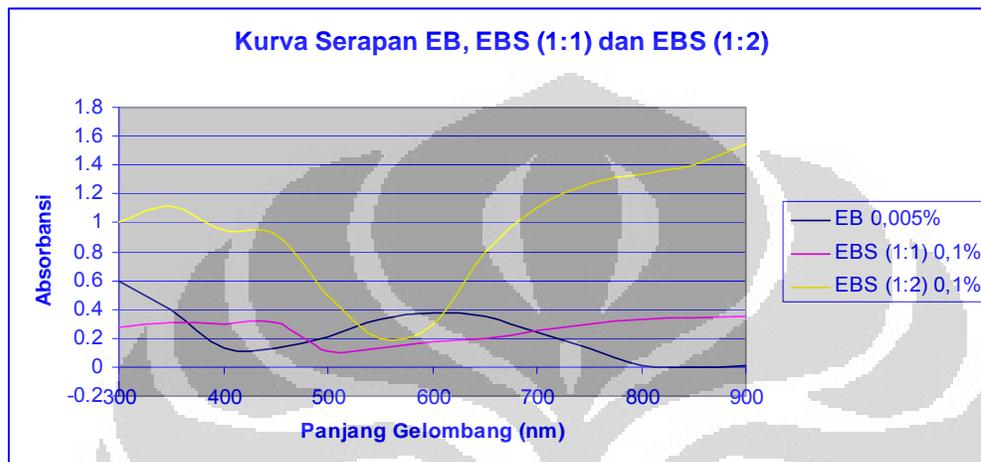


Gambar 4.9. Spektrum serapan FT-IR emeraldin basa tersulfonasi (1:2) yang diperoleh dengan cara mereaksikan langsung.

Berdasarkan data FT-IR diatas, spektra serapan emeraldin basa tersulfonasi (1:2) menunjukkan rasio intensitas antara puncak sekitar  $600\text{ cm}^{-1}$  (gugus  $\text{SO}_3\text{H}$ ) dengan  $1500\text{ cm}^{-1}$  (benzenoid) sebesar 0,962. Nilai rasio ini lebih tinggi dibandingkan dengan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) (sebesar 0,949). Hal ini mungkin disebabkan berkurangnya bagian benzenoid yang lebih banyak akibat adanya substitusi gugus  $\text{SO}_3^-$  pada bagian tersebut yang terjadi dua kali lebih tinggi dibandingkan dengan yang terjadi pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1).

#### 4.9 Perbedaan Emeraldin Basa, Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:1) dan (1:2)

Perbedaan emeraldin basa dan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) terlihat berdasarkan spektrum UV-Vis seperti pada gambar 4.10.



Gambar 4.10 Kurva serapan antara emeraldin basa dan emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan emeraldin basa tersulfonasi (1:2)

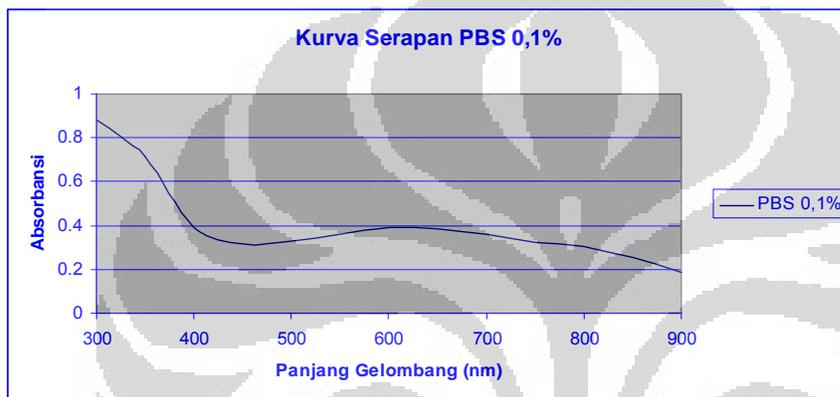
Dari kurva UV-Vis tersebut terlihat bahwa sulfonasi pada emeraldin basa mengakibatkan terjadinya pergeseran serapan emeraldin basa dari 300 nm ke 400 nm pada serapan emeraldin basa tersulfonasi, selain itu pergeseran juga terjadi pada 600 nm menjadi 800 nm. Hal ini dikarenakan adanya substitusi elektrofilik  $\text{SO}_3$  pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1) maupun (1:2).

#### 4.10. Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:1)

Pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi dilakukan dengan mengoksidasi emeraldin basa tersulfonasi dengan APS dalam larutan NaOH. Berdasarkan hasil yang didapat dari penelitian sebelumnya (Melina Pisesa, 2009) bahwa

pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi lebih mudah dilakukan dengan cara oksidasi emeraldin basa tersulfonasi dengan APS dibandingkan dengan cara mereaksikan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat pada pernigranilin basa. Hal ini kemungkinan gugus  $\text{SO}_3\text{H}$  lebih sulit masuk kedalam cincin quinoid daripada masuk dalam cincin benzenoid.

Bubuk yang dihasilkan berwarna ungu kebiruan.

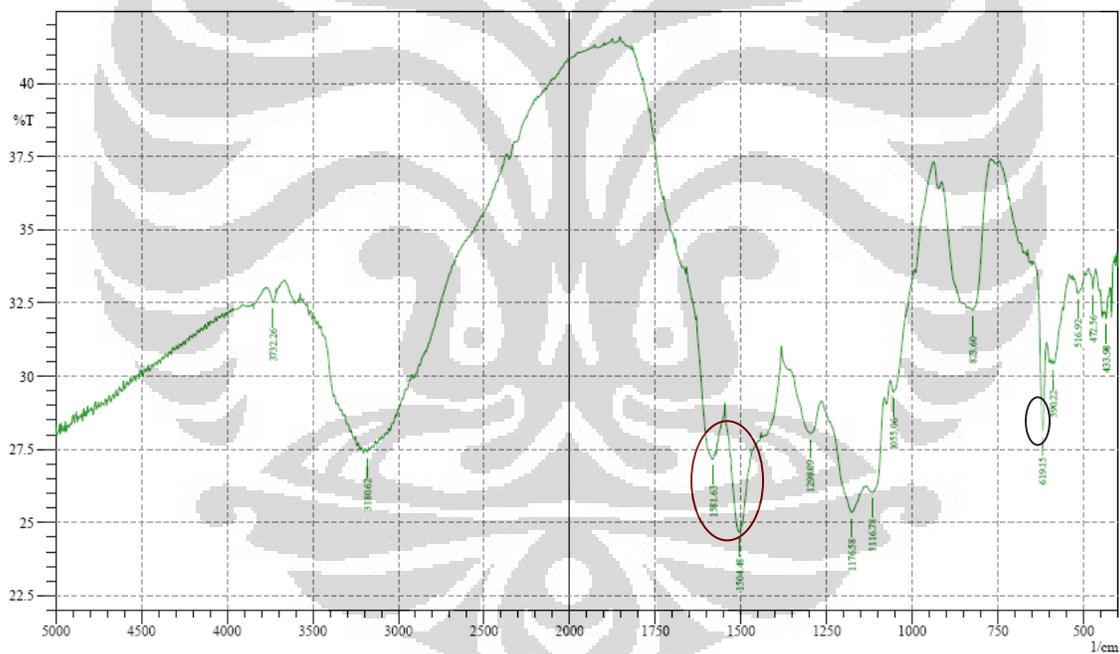


Gambar 4.11. Spektrum serapan pernigranilin basa tersulfonasi dalam larutan NMP

Spektrum pernigranilin basa tersulfonasi menunjukkan adanya tiga puncak serapan pada sekitar 300 nm, 600 nm dan 800 nm. Pada sekitar 300 nm menunjukkan transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid, pada sekitar 600 nm menunjukkan transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian quinoid dan sekitar 800 nm menunjukkan transisi polaron. Transisi polaron pada panjang gelombang sekitar 800 nm menunjukkan absorbansi yang sangat kecil, diperkirakan masih adanya amina yang terprotonasi. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa emeraldin basa tersulfonasi telah berubah menjadi pernigranilin basa tersulfonasi, hal ini ditunjukkan oleh terbentuknya quinoid yang dinyatakan dengan munculnya

serapan pada panjang gelombang sekitar 600 nm akibat cincin quinoid teroksidasi oleh APS. Dari 0,5 gr emeraldin basa tersulfonasi ( $M_r=172$  gr/mol) dapat diperoleh 0,77 gr pernigranilin basa tersulfonasi. Hasil ini menunjukkan bahwa 54% hasil pernigranilin basa tersulfonasi yang didapat dari oksidasi emeraldin basa tersulfonasi.

Karakterisasi spektrofotometri FT-IR pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) terlihat pada gambar 4.12.



Gambar 4.12. spektrum serapan FT-IR pernigranilin basa tersulfonasi

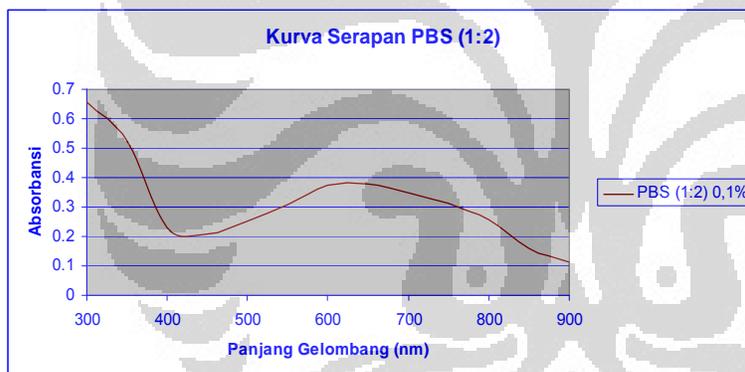
Berdasarkan data FT-IR diatas, spektra serapan pernigranilin basa tersulfonasi menunjukkan rasio intensitas antara puncak  $1600\text{ cm}^{-1}$  dengan  $1500\text{ cm}^{-1}$  sebesar 0,918. Nilai rasio ini lebih rendah dibandingkan dengan

pernigranilin basa. Hal ini mungkin disebabkan berkurangnya bagian quinoid akibat adanya substitusi gugus  $-\text{SO}_3^-$  pada bagian tersebut. Pada pernigranilin basa tersulfonasi muncul spektra serapan sekitar  $600\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

#### 4.11. Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:2)

Pembuatan pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) dilakukan dengan mengoksidasi emeraldin basa tersulfonasi (1:2) dengan APS dalam larutan NaOH.

Karakterisasi pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) dengan UV-Vis terlihat dari gambar 4.13.

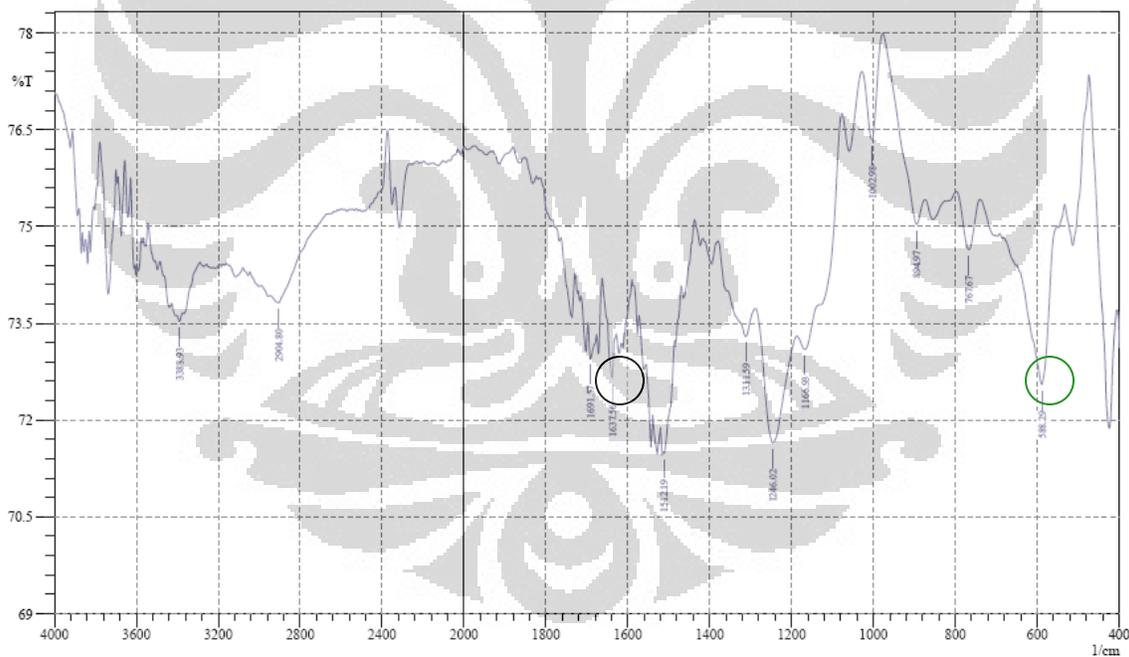


Gambar 4.13. Spektrum serapan pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) dalam larutan NMP.

Spektra pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) juga menunjukkan adanya tiga puncak serapan pada sekitar 300 nm, 600 nm dan 800 nm. Pada sekitar 300 nm menunjukkan transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid, pada sekitar 600 nm menunjukkan transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian quinoid dan sekitar 800 nm menunjukkan transisi polaron, akibat adanya gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Dari 0,5 gr emeraldin basa tersulfonasi (1:2) ( $M_r=252$  gr/mol) dapat diperoleh 0,79 gr pernigranilin basa tersulfonasi. Hasil ini menunjukkan bahwa 58% hasil pernigranilin basa tersulfonasi yang didapat dari oksidasi emeraldin basa tersulfonasi. Hasil yang didapat untuk pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) terlihat lebih sedikit dibandingkan dengan hasil yang didapat untuk emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2). Ini membuktikan sulitnya sulfonasi dilakukan pada pernigranilin basa.

Karakterisasi spektrofotometri FT-IR pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) terlihat pada gambar 4.14.



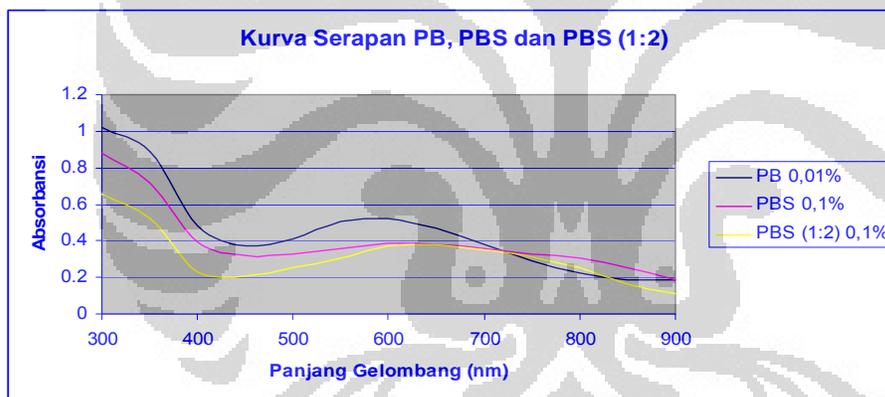
Gambar 4.14 spektrum serapan FT-IR pernigranilin basa tersulfonasi (1:2)

Berdasarkan data FT-IR diatas, spektra serapan pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) menunjukkan rasio intensitas antara puncak sekitar  $600\text{ cm}^{-1}$

dengan  $1600\text{ cm}^{-1}$  sebesar 0,937. Nilai rasio ini hampir sama dengan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1). Hal ini mungkin dikarenakan pernigranilin basa yang cukup sulit untuk dilakukan sulfonasi sebab mempunyai bagian quinoid yang lebih banyak sehingga sedikit gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  yang masuk kedalam cincin aromatiknyanya.

#### 4.12. Perbedaan Pernigranilin Basa, Pernigranilin Basa Tersulfonasi dan Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:2)

Perbedaan antara pernigranilin basa dan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dapat dilihat dari gambar spektra serapan 4.14.



Gambar 4.15. Spektrum serapan antara PB, PBS dan PBS (1:2)

Berdasarkan gambar tersebut pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) menunjukkan adanya dua puncak serapan pada sekitar 800 nm, 600 nm dan 300 nm. Pada sekitar 600 nm menunjukkan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian quinoid dan pada sekitar 300 nm menunjukkan transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid. Hal tersebut menunjukkan terjadinya pergeseran puncak serapan pada panjang gelombang sekitar 570 nm (pada pernigranilin basa) ke

sekitar 600 nm (pada pernigranilin basa tersulfonasi). Puncak serapan pada pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) menunjukkan adanya sedikit kemiripan dengan pernigranilin basa. Hal ini mungkin disebabkan pernigranilin basa yang sangat sulit untuk dilakukan sulfonasi karena mempunyai bagian quinoid yang lebih banyak daripada bagian benzenoid sehingga pernigranilin basa tersulfonasi sedikit terbentuk.

#### 4.13. Karakterisasi Berbagai Bentuk Polianilin dan Polianilin Tersulfonasi

Karakterisasi semua bentuk polianilin dan polianilin termodifikasi dapat terangkum seperti pada tabel 4.1 dan tabel 4.2.

Tabel 4.1. Karakterisasi semua bentuk polianilin dan polianilin termodifikasi dengan spektrofotometer UV-Vis

Bentuk Polianilin dan Polianilin Termodifikasi	Puncak Serapan yang Muncul	Keterangan
Garam emeraldin (warna hijau)	1. sekitar 300 nm 2. sekitar 420 nm 3. sekitar 800 nm	1. transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari bagian benzenoid 2. transisi polaron $\rightarrow \pi^*$ 3. transisi pita $\pi \rightarrow$ polaron
Emeraldin basa (warna biru)	1. sekitar 300 nm 2. sekitar 600 nm	1. transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari bagian benzenoid 2. transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari bagian quinoid
Pernigranilin basa (warna ungu)	1. sekitar 300 nm 2. sekitar 500 nm	1. transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ dari bagian benzenoid 2. transisi $n \rightarrow \pi^*$ gugus quinodiimin

Emeraldin basa ter-sulfonasi (1:1) dan (1:2) (warna hijau lumut)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. sekitar 300 nm</li> <li>2. sekitar 400 nm</li> <li>3. sekitar 800 nm</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. transisi elektron <math>\pi \rightarrow \pi^*</math> dari bagian benzenoid</li> <li>2&amp;3. transisi <math>\pi</math> menjadi keadaan polaron karena adanya substitusi elektrofilik (<math>\text{SO}_3</math>)</li> </ol>
Pernigranilin basa ter-sulfonasi (1:1) dan (1:2) (warna ungu kebiruan)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. sekitar 300 nm</li> <li>2. sekitar 600 nm</li> <li>3. sekitar 800 nm</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. transisi elektron <math>\pi \rightarrow \pi^*</math> dari bagian benzenoid</li> <li>2. transisi <math>\pi \rightarrow \pi^*</math> dari bagian quinoid</li> <li>3. transisi <math>\pi</math> menjadi keadaan polaron karena adanya substitusi elektrofilik (<math>\text{SO}_3</math>)</li> </ol>

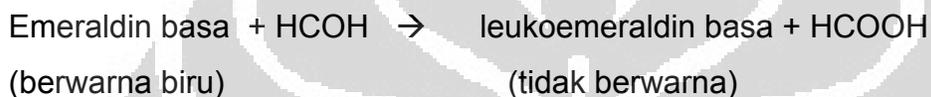
Tabel 4.2. Karakterisasi semua bentuk polianilin dan polianilin termodifikasi dengan spektrofotometer FT-IR

Bentuk Polianilin dan Polianilin Termodifikasi	Puncak Serapan yang Muncul	Keterangan
Emeraldin basa dan pernigranilin basa	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. sekitar <math>1600 \text{ cm}^{-1}</math></li> <li>2. sekitar <math>1500 \text{ cm}^{-1}</math></li> <li>3. sekitar <math>1300 \text{ cm}^{-1}</math></li> <li>4. sekitar <math>1174 \text{ cm}^{-1}</math></li> <li>5. sekitar <math>3300 \text{ cm}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. vibrasi ulur C=C dari cincin quinoid</li> <li>2. vibrasi ulur C=C dari cincin benzenoid</li> <li>3. vibrasi ulur C-N dengan konjugasi aromatik</li> <li>4. absorpsi dari N=Q=N (Q merupakan cincin quinoid)</li> <li>5. Vibrasi ulur N-H</li> </ol>
Emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2), pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. sama seperti diatas</li> <li>2. sekitar <math>600 \text{ cm}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. sama seperti diatas</li> <li>2. menunjukkan adanya gugus <math>-\text{SO}_3\text{H}</math>.</li> </ol>

#### 4.14. Pengujian Terhadap Formalin

Pengujian terhadap formalin dilakukan dengan menggunakan emeraldin basa, pernigranilin basa, emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2), dan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2). Pengujian dengan berbagai bentuk ini untuk menentukan bentuk polianilin yang paling sensitif terhadap formalin.

Berdasarkan nilai potensial reaksi berbagai bentuk polianilin, polianilin dapat mengoksidasi formalin, sebagai contoh reaksi emeraldin basa dengan formalin.



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oks}} = E_{\text{PANI}} - E_{\text{HCOH}} = 0,37 \text{ V} - (-0,18 \text{ V}) = 0,55 \text{ V}$$

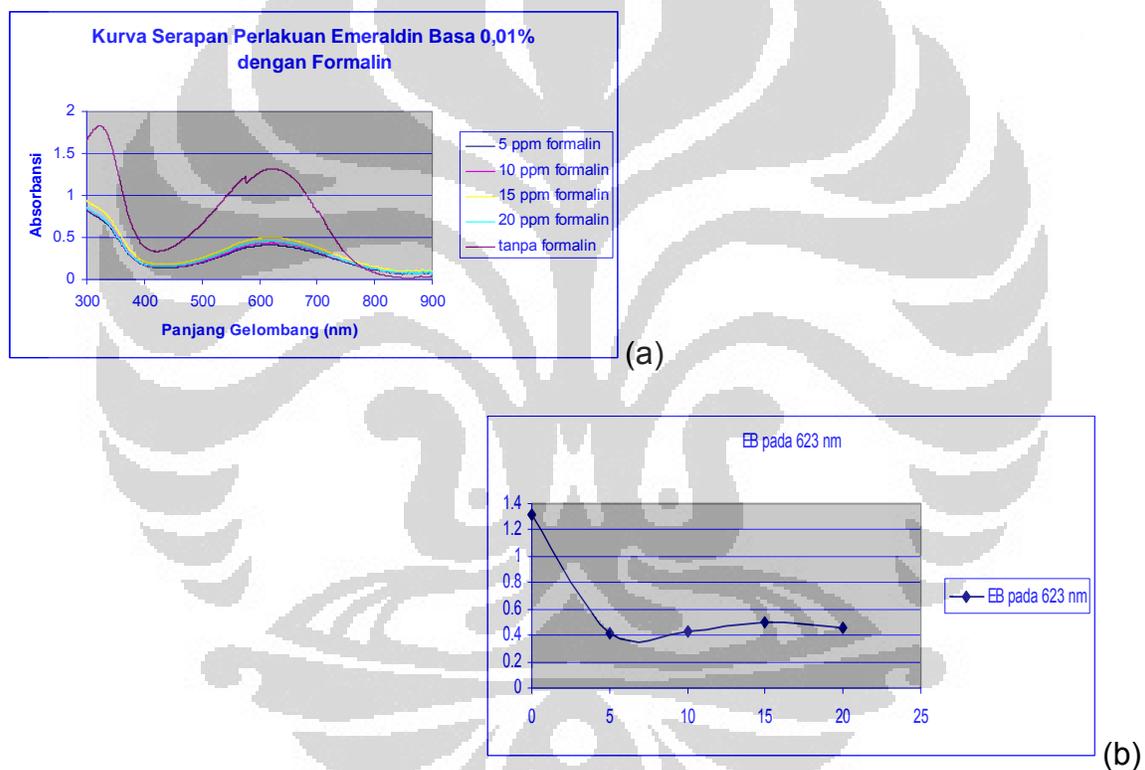
Berdasarkan data tersebut reaksi emeraldin basa dengan formalin dapat berlangsung spontan.

Reaksi emeraldin basa atau emeraldin basa tersulfonasi dengan formalin mengakibatkan emeraldin basa atau emeraldin basa tersulfonasi akan tereduksi menjadi leukoemeraldin dan formalin akan teroksidasi menjadi asam format. Perubahan warna yang dapat diamati adalah dari warna biru menjadi tidak berwarna. Pernigranilin basa atau pernigranilin basa tersulfonasi pada reaksinya dengan formalin akan tereduksi menjadi emeraldin basa atau emeraldin basa tersulfonasi dan juga kemungkinan menjadi garam emeraldin maupun leukoemeraldin. Perubahan warna yang dapat diamati adalah dari warna ungu menjadi warna biru, hijau bahkan tidak berwarna.

Dilihat dari potensial redoksnya, selain formalin ternyata asetaldehid dan metanol juga dapat digunakan sebagai agen pereduksi karena nilai  $E^{\circ}$  keduanya yang berdekatan dengan nilai  $E^{\circ}$  dari formaldehid.

#### 4.14.1 Reaksi Emeraldin Basa dengan Formalin

Spektrum serapan emeraldin basa dengan formalin dan daerah linearitasnya dapat terlihat pada gambar 4.16.



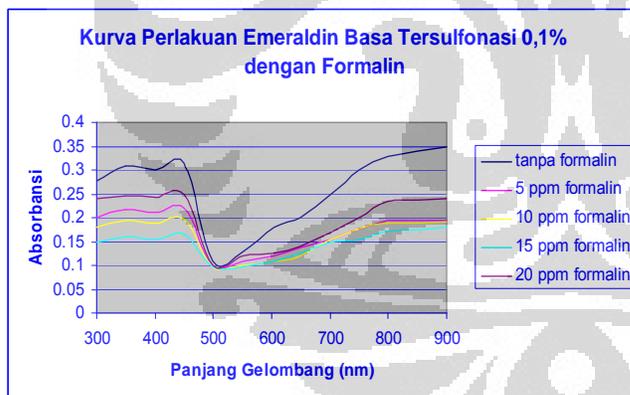
Gambar 4.16. Spektrum serapan (a) dan linearitas (b) emeraldin basa dengan formalin.

Gambar tersebut menunjukkan bahwa emeraldin basa yang direaksikan dengan variasi konsentrasi formalin cukup sensitive terhadap konsentrasi formalin dibawah 5 ppm dan diatas 5 ppm tidak menunjukkan perubahan yang

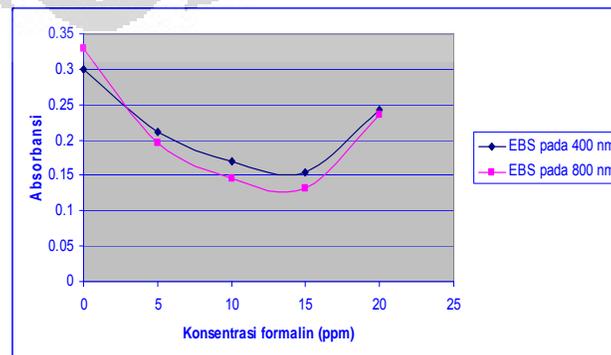
signifikan. Penurunan pada kedua puncak serapan (300 nm dan 600 nm) kemungkinan disebabkan emeraldin basa tereduksi dan terprotonasi pada kedua bagian cincin benzenoid maupun quinoid. Warna larutan emeraldin basa sebelum ditambahkan formalin berwarna biru dan setelah ditambahkan formalin terjadi degradasi warna hingga menjadi bening. Reaksi emeraldin basa dengan formalin berlangsung cukup cepat.

#### 4.14.2 Reaksi Emeraldin Basa Tersulfonasi dengan Formalin

Spektrum reaksi antara emeraldin basa tersulfonasi dan formalin terlihat pada gambar 4.17(a) dan kurva absorbansi-konsentrasi formalin terlihat pada gambar 4.17(b).



(a)



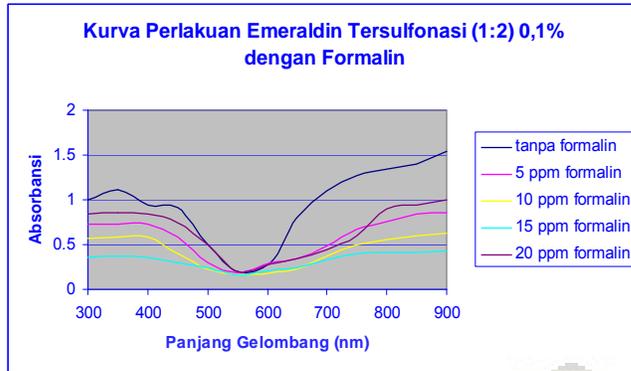
(b)

Gambar 4.17. Spektrum serapan (a) dan daerah linearitas (b) EBS 0,01% dengan formalin

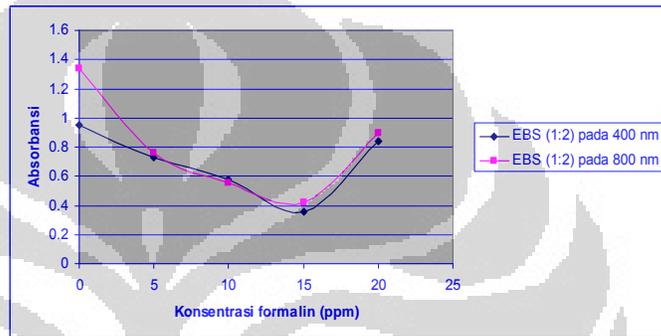
Spektrum UV-Vis tersebut menunjukkan bahwa emeraldin basa tersulfonasi yang direaksikan dengan variasi konsentrasi formalin cukup sensitif terhadap konsentrasi formalin dibawah 20 ppm. Puncak serapan emeraldin basa tersulfonasi mengalami penurunan setelah direaksikan dengan formalin pada penambahan konsentrasi formalin sampai 15 ppm, tetapi pada penambahan konsentrasi formalin 20 ppm mengalami kenaikan. Warna yang dihasilkan emeraldin basa tersulfonasi adalah hijau lumut dan akan mengalami degradasi warna menjadi bening setelah penambahan formalin. Kemungkinan hal tersebut dikarenakan terjadi perubahan dari emeraldin basa tersulfonasi menjadi leukomeraldin terprotonasi. Reaksi emeraldin basa tersulfonasi dengan formalin berlangsung cukup cepat.

#### **4.14.3. Reaksi Emeraldin Basa Tersulfonasi (1:2) dengan Formalin**

Spektrum reaksi antara emeraldin basa tersulfonasi (1:2) dan formalin terlihat pada gambar 4.17(a) dan kurva absorbansi-konsentrasi formalin terlihat pada gambar 4.17(b).



(a)



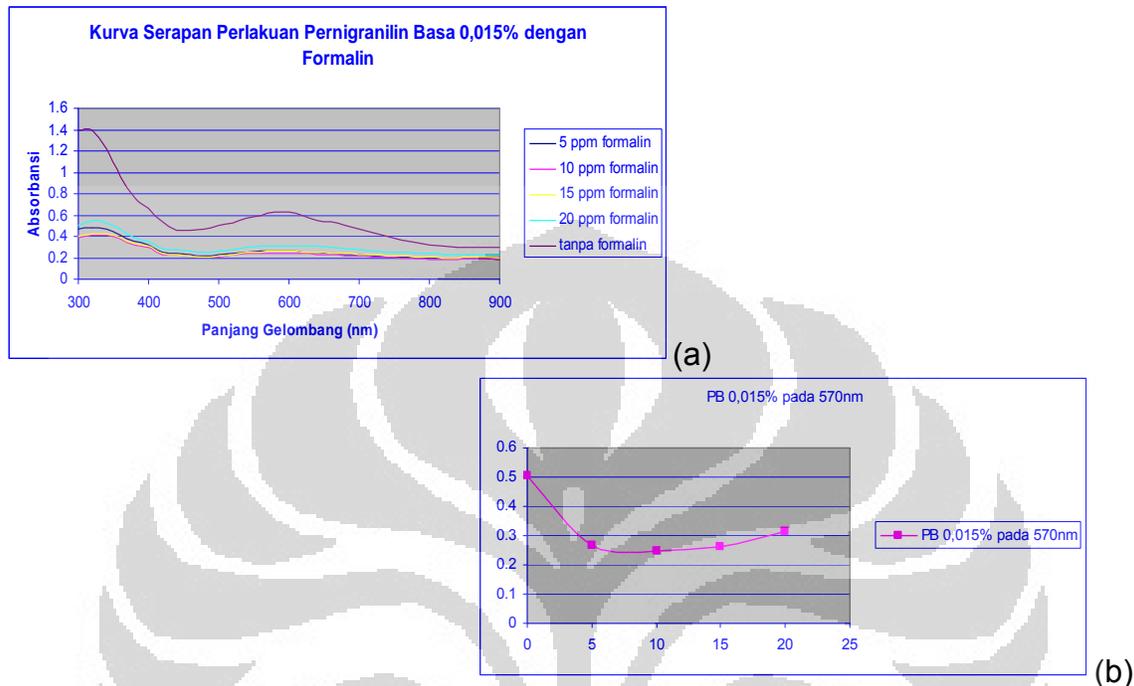
(b)

Gambar 4.18. Spektrum serapan (a) dan daerah linearitas (b) EBS (1:2) 0,1% dengan formalin

Gambar tersebut menunjukkan bahwa emeraldin basa tersulfonasi (1:2) yang direaksikan dengan variasi konsentrasi formalin cukup sensitif terhadap konsentrasi formalin dibawah 20 ppm. Puncak serapan emeraldin basa tersulfonasi (1:2) mengalami penurunan setelah direaksikan dengan formalin pada penambahan konsentrasi formalin sampai 15 ppm, tetapi pada penambahan konsentrasi formalin 20 ppm mengalami kenaikan. Hal serupa seperti yang terjadi pada emeraldin tersulfonasi (1:1).

#### 4.14.4. Reaksi Pernigranilin Basa dengan Formalin

Spektrum serapan pernigranilin basa dengan formalin dan daerah linearitasnya dapat terlihat pada gambar 4.19.

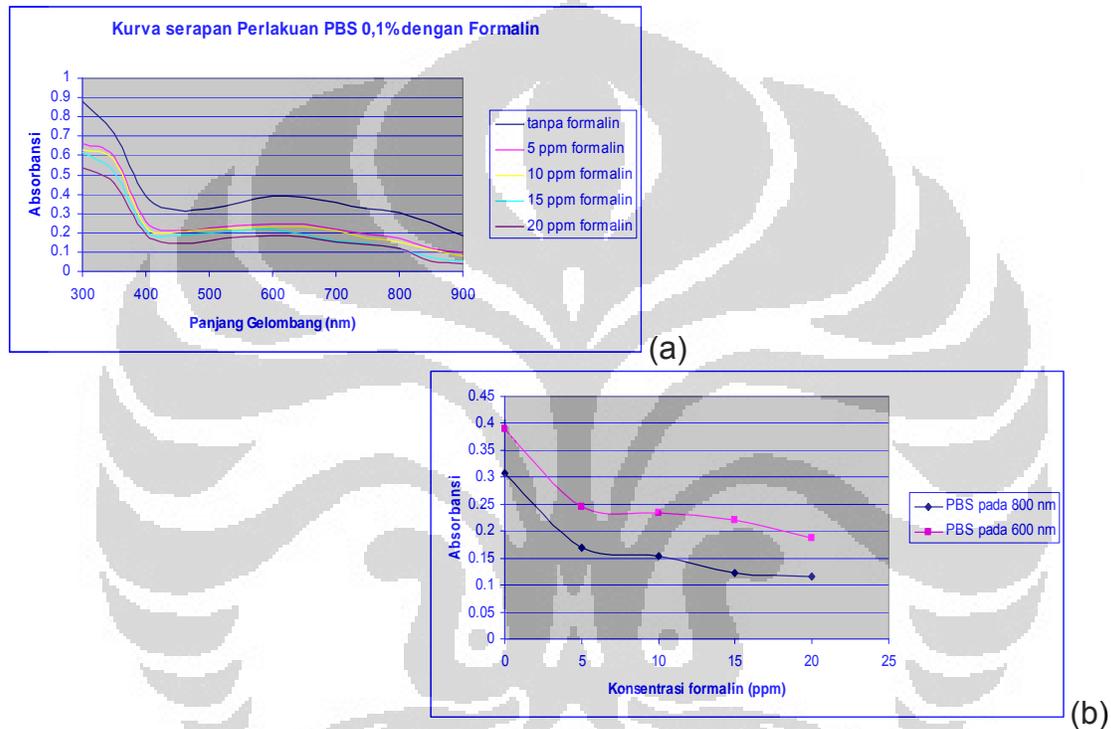


Gambar 4.19. Spektrum serapan (a) dan linearitas (b) PB 0,015% dengan formalin

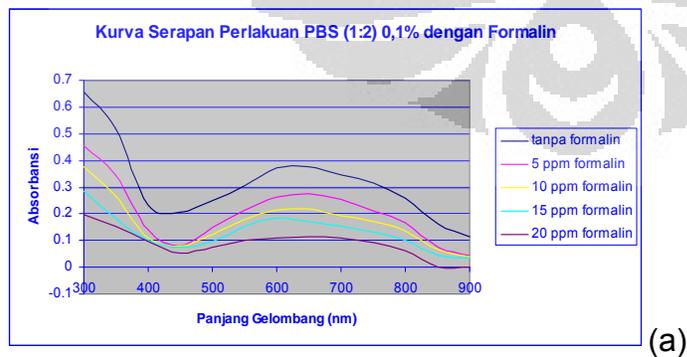
Gambar tersebut menunjukkan bahwa pernigranilin basa yang direaksikan dengan variasi konsentrasi formalin cukup sensitif terhadap konsentrasi formalin dibawah 20 ppm dan mengalami penurunan setelah direaksikan dengan formalin pada penambahan konsentrasi formalin sampai 15 ppm. Terjadinya penurunan pada kedua puncak serapan kemungkinan disebabkan oleh pernigranilin basa menjadi tereduksi ataupun terprotonasi pada kedua bagian cincin baik benzenoid maupun quinoid. Warna larutan emeraldin basa sebelum ditambahkan formalin berwarna ungu dan setelah ditambahkan formalin terjadi degradasi warna hingga menjadi biru (warna dari emeraldin basa), konsentrasi formalin makin tinggi maka warna biru makin pekat.

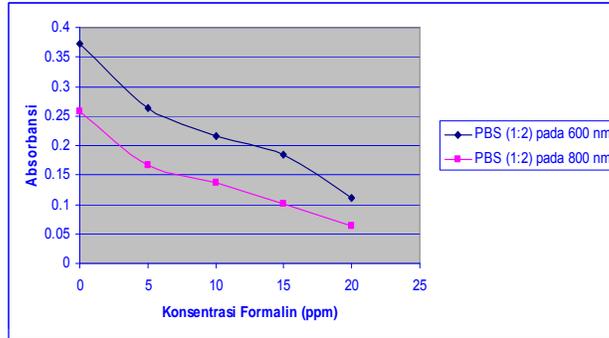
#### 4.14.5 Reaksi Pernigranilin Basa Tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dengan Formalin

Spektrum serapan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dengan formalin dan daerah linearitasnya dapat terlihat pada gambar 4.20 dan 4.21.



Gambar 4.20 Spektrum serapan (a) dan linearitas (b) PBS 0,1% dengan formalin





Gambar 4.21. Spektrum serapan (a) dan daerah linearitas (b) PBS (1:2) 0,1% dengan formalin

Dari gambar 4.20 dan 4.21 tersebut terlihat bahwa dengan menggunakan konsentrasi pernigranilin basa tersulfonasi yang sama, daerah linearitas penurunan absorbansi dengan penambahan konsentrasi formalin berbeda. Serapan pada pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) mengalami penurunan yang lebih signifikan dibandingkan dengan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1). Larutan pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) berwarna ungu kebiruan kemudian setelah direaksikan dengan formalin pada konsentrasi diatas 5 ppm, mengalami perubahan warna dari ungu kebiruan menjadi hijau, mungkin hal ini yang merupakan salah satu indikasi adanya bentuk yang terjadi setelah penambahan formalin ialah garam emeraldin.

#### 4.15. Daerah Linearitas reaksi Berbagai Bentuk Polianilin dengan Formalin

Daerah kerja dari keenam bentuk polianilin tersebut yang bereaksi dengan formalin dapat terangkum pada tabel 4.3.

Bentuk polianilin	Daerah kerja	Perubahan warna
Emeraldin basa 0,01%	$\leq 5$ ppm formalin R = 1 $y = -0,1812x + 0,317$	Degradasi biru hingga tidak berwarna
Pernigranilin basa 0,01%	$\leq 10$ ppm formalin R = 0,8134 $y = -0,0258x + 0,4683$	Degradasi warna ungu hingga warna biru
Emeraldin basa ter-sulfonasi (1:1) dan (1:2)	$\leq 15$ ppm formalin R = 0,8921 $y = -0,0096x + 0,2807$ R = 0,9947 $y = -0,0384x + 0,943$	Degradasi warna dari hijau hingga tidak berwarna
Pernigranilin basa ter-sulfonasi (1:1) dan (1:2)	$\leq 20$ ppm formalin R = 0,7636 $y = -0,0086x + 0,2596$ R = 0,9291 $y = -0,01x + 0,2402$	Degradasi warna dari ungu kebiruan menjadi hijau

Berdasarkan daerah linearitas dari bentuk polianilin dengan formalin tersebut dapat disimpulkan bahwa bentuk emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin basa tersulfonasi (1:2) merupakan bentuk yang paling sensitif terhadap formalin karena daerah linearitasnya yang lebih luas.

#### 4.16. Aplikasi Pembuatan Kertas Indikator Polianilin

Pembuatan kertas indikator polianilin dilakukan dengan cara merendam potongan kertas whatman didalam larutan emeraldin basa 0,01% dan akan dihasilkan kertas berwarna biru yang dapat digunakan sebagai indikator untuk mengetahui adanya formalin. Kertas biru tersebut kemudian dicelupkan didalam larutan formalin 5 ppm dan akan didapat kertas biru tersebut akan berubah menjadi putih kembali.



gambar 4.22. kertas polianilin dari larutan emeraldin basa sebelum dicelupkan dalam larutan formalin (biru) dan setelah dicelupkan dalam larutan formalin (putih).

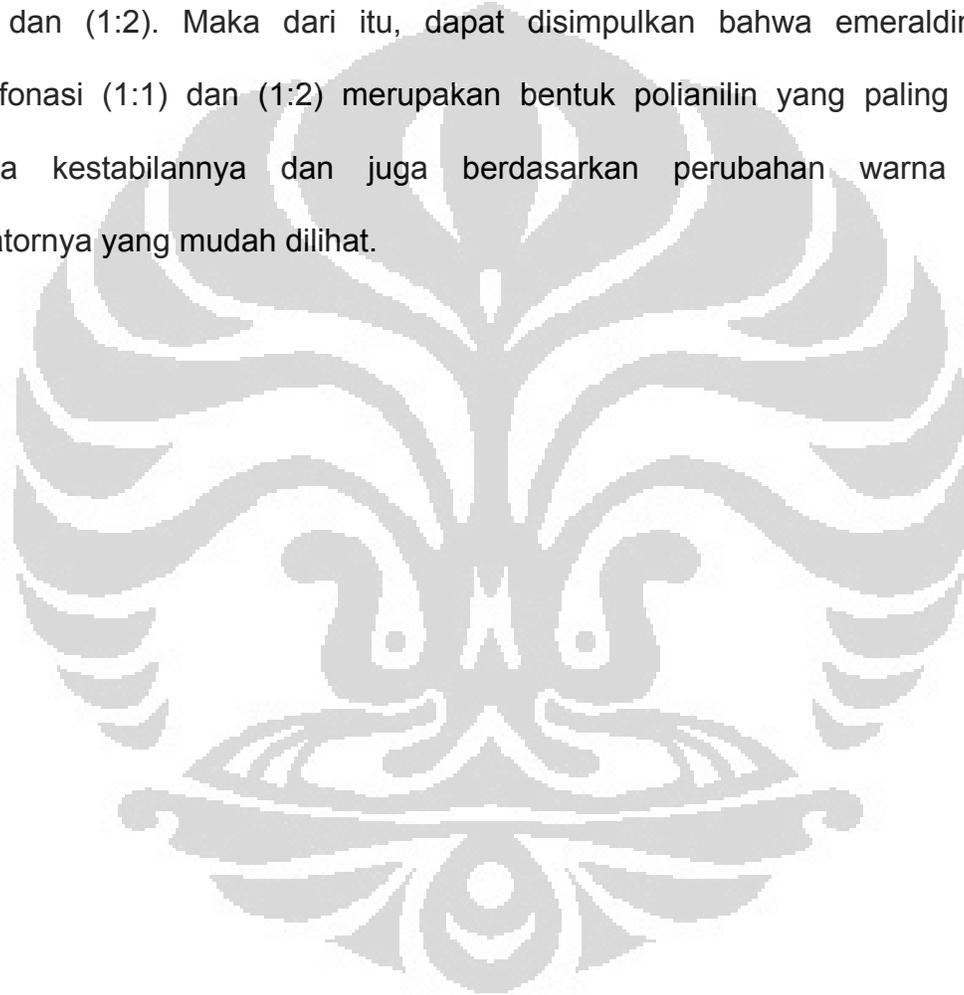
Sedangkan kertas whatman yang direndam didalam larutan emeraldin basa tersulfonasi 0,1% akan dihasilkan kertas berwarna hijau lumut. Bila kertas tersebut dicelupkan dalam larutan formalin maka kertas akan mengalami degradasi warna hingga berwarna putih kembali sesuai konsentrasi formalin yang diidentifikasi (hingga konsentrasi 15 ppm).



gambar 4.23. kertas polianilin dari larutan emeraldin basa tersulfonasi sebelum dicelupkan dalam larutan formalin (hijau lumut) dan setelah dicelupkan dalam larutan formalin (degradasi warna menjadi putih).

Berdasarkan uji kualitatif yang dilakukan pada emeraldin basa dan pernigranilin basa dengan formalin, perubahan warna kertas indikator emeraldin basa dari biru hingga tidak berwarna lebih mudah dilihat dibandingkan kertas indikator pernigranilin basa. Akan tetapi bentuk emeraldin basa dan pernigranilin basa merupakan bentuk yang tidak stabil, hal ini terlihat dari adanya perubahan warna larutan bila disimpan dalam waktu yang lama.

Selanjutnya dari uji kualitatif dilakukan pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dengan formalin, perubahan warna kertas indikator yang paling mudah dilihat adalah emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) dari warna hijau lumut menjadi putih dibandingkan dengan perubahan warna pada pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2). Maka dari itu, dapat disimpulkan bahwa emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) merupakan bentuk polianilin yang paling sensitif karena kestabilannya dan juga berdasarkan perubahan warna kertas indikatornya yang mudah dilihat.



## BAB V

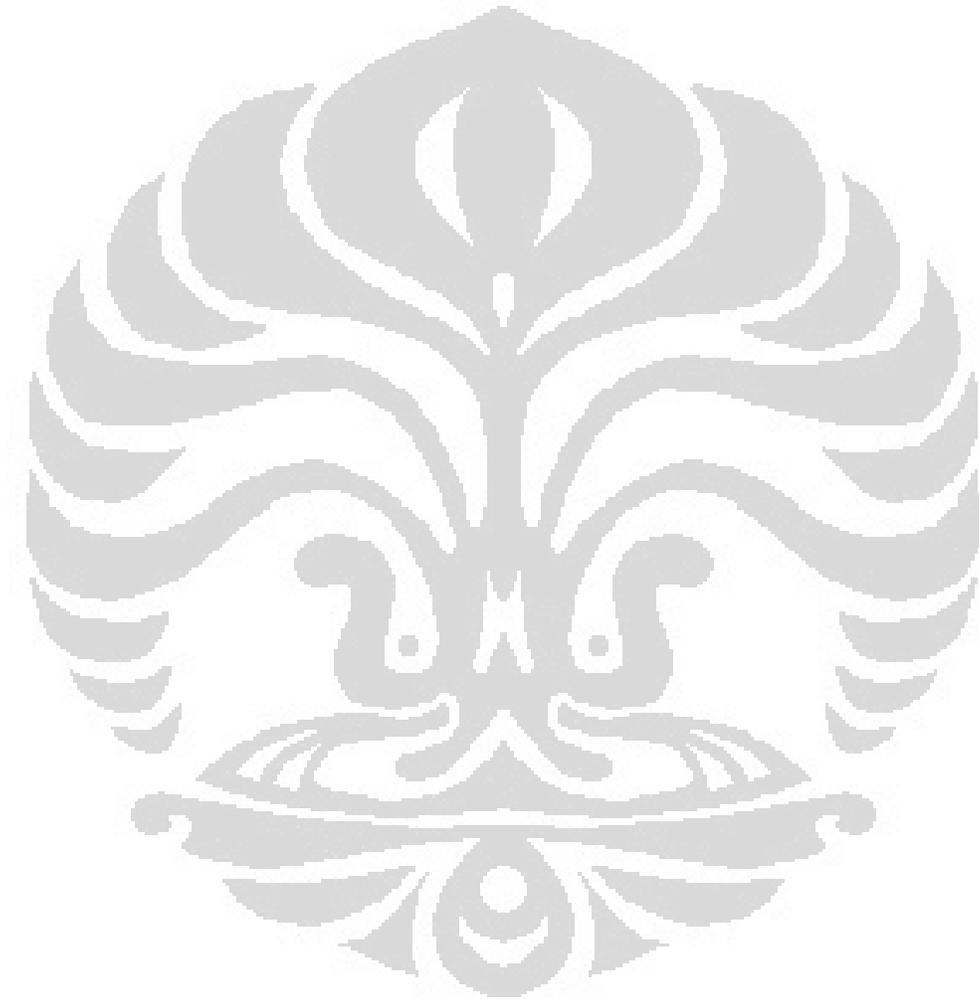
### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

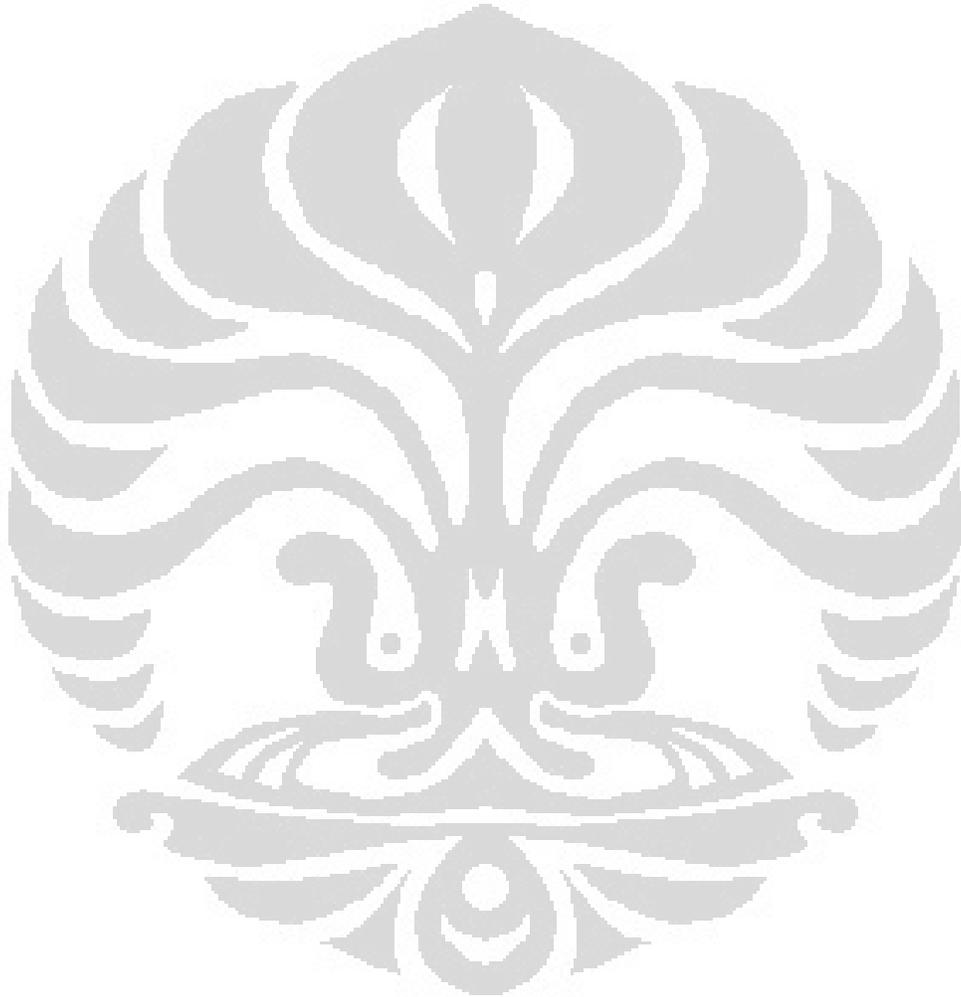
1. Pembuatan emeraldin basa, emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2), pernigranilin basa, pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) telah berhasil dilakukan.
2. Karakterisasi UV-Vis dari emeraldin basa dan pernigranilin basa ditunjukkan dengan adanya puncak serapan pada 300 nm, 500 nm dan 600 nm, sedangkan pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) ditunjukkan dari adanya pergeseran puncak serapan ke 400 nm dan 800 nm.
3. Karakterisasi dengan FT-IR pada emeraldin basa dan pernigranilin basa menunjukkan puncak serapan pada sekitar  $1600\text{ cm}^{-1}$  dan  $1500\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan pada emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) pada sekitar  $600\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik dari gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$ .
4. Sulfonasi pada polianilin bersifat menstabilkan sehingga bentuk polianilin tersulfonasi dapat digunakan untuk uji kuantitatif formalin karena memiliki daerah rentang kerja yang lebih lebar.

5. Berdasarkan uji kualitatif berbagai bentuk polianilin terhadap formalin maka dapat diketahui bahwa emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) lebih sensitif karena perubahan warna kertas indikatornya yang mudah dilihat serta kestabilan larutannya.



## 5.2. Saran

1. Perlu diteliti lebih jauh dari karakterisasi dan identifikasi emeraldin basa tersulfonasi (1:1) dan (1:2) serta pernigranilin (1:1) dan (1:2) untuk mengetahui perbedaan keduanya secara lebih spesifik.



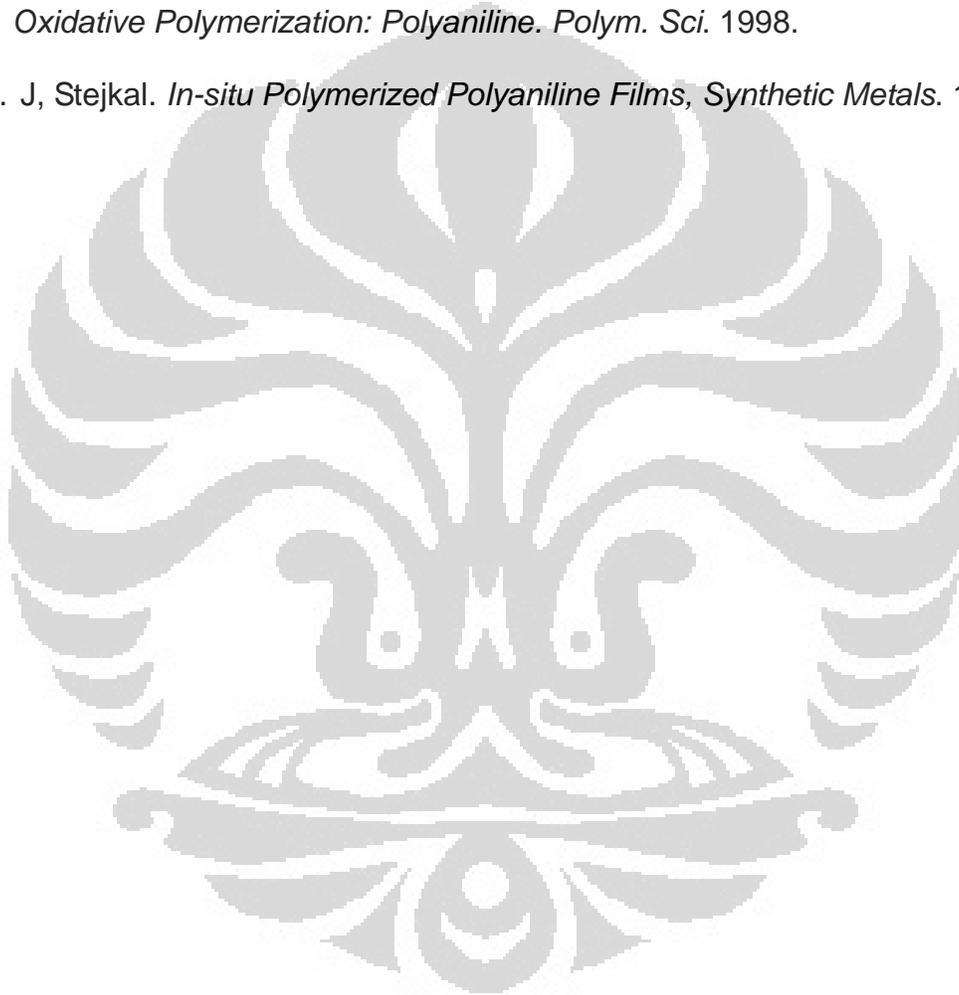
## DAFTAR PUSTAKA

1. <http://oliveoile.wordpress.com/2008/01/07/formalin/> / (23 Juni 2009, pkl.11.30).
2. <http://wowsalman.blogspot.com/2006/01/bahaya-formalin.html> (23 Juni 2009, pkl.11.45).
3. Vogel. 1979. *Textbook of Macro and Semi-micro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman Group Limited.
4. Stejskal, J. 2002. Polyaniline: Preparation of A Conducting Polymer. IUPAC Technical Report.
5. Pisesa, Melina. 2009. *Sintesis Polianilin dan Modifikasinya dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat untuk Identifikasi Formalin*. Depok: Kimia FMIPA UI.
6. Herlianti, Nurliana. 2007. *Karakterisasi Polianilin yang Didoping dengan HCl serta Aplikasinya sebagai Sensor Vitamin C*. Depok: Kimia FMIPA UI.
7. <http://ikm.depperin.go.id/PublikasiPromosi/KumpulanArtikel/tabid/67/articleType/ArticleView/articleId/11/Pengawet-Panganan-Yang-Aman.aspx> (24 Juni 2009, pkl. 13.00).
8. <http://ulanira.wordpress.com/2009/03/28/sulfonasi/> (1 Juli 2009, pkl.09.20).
9. Maddu, Akhirudin, et al. 2008. *Sintesis dan Karakterisasi Nanoserat Polianilin*. Bogor: Bagian Biofisika, Departemen Fisika FMIPA Institut Pertanian Bogor.
10. [www.wikipedia.org/2005/03/formaldehida.html](http://www.wikipedia.org/2005/03/formaldehida.html) (24 Juni 2009, pkl. 14.00).

11. Grumelli, Doris, et al. 2003. *Microgravimetric Study of Electrochemically Controlled Nucleophilic Addition of Sulfite to Polyaniline*. Argentina: Departamento de Quimica Inorganica, Analitica y Quimica Fisica, Ciudad Universitaria.
12. Mello, R, et al. 2000. *Ellipsometric Electrogravimetric, and Spectroelectrochemical Studies of the Redox Process of Sulfonated Polyaniline*. Brazil: Instituto de Quimica de Sao Carlos, Universidade de Sao Paulo.
13. Salavagione, Horacio, et al. 2002. *Chemical Lithography of a Conductive Polymer Using a Traceless Removable Group*. Argentina: Departamento de Quimica, Universidad Nacional de Rio Cuarto.
14. Li, Dan, Jiaying Huang, & Richard B. Kaner. *Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications*. 2008.
15. Acevedo, Diego F., Horacio J. Salavagione, María C. Miras and César A. Barbero. *Synthesis, Properties and Applications of Functionalized Polyanilines*. 2005.
16. Reddy, Kakarla Raghava, etc. *Facile Synthesis of Hollow Spheres of Sulfonated Polyanilines*. 2005.
17. Liu, Gang & Michael S. Freund. *New Approach for the Controlled Cross-Linking of Polyaniline: Synthesis and Characterization*. 1997.
18. Wei, X.L., etc. *Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline*. 1995.

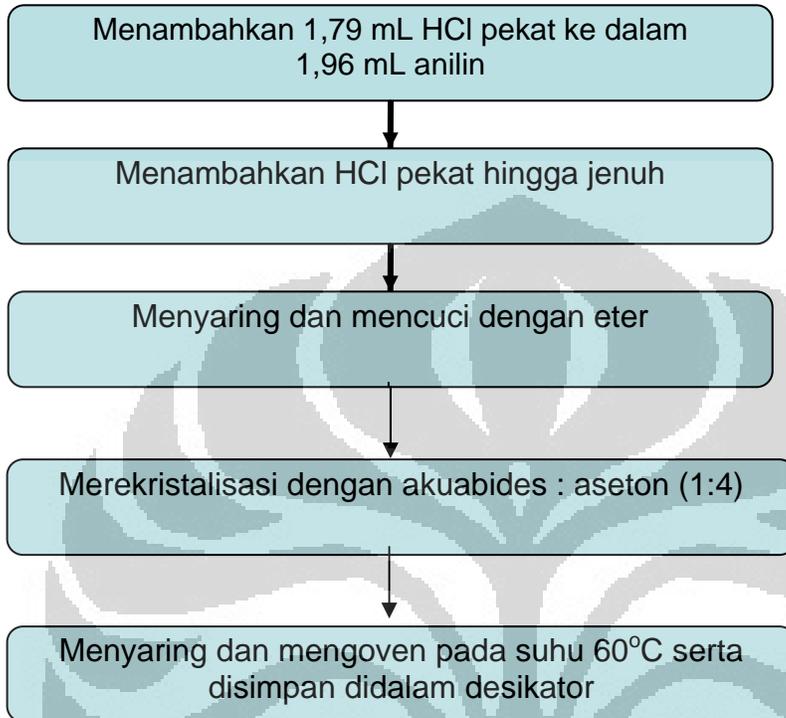
19. Potje-Kamloth, Karin, Brian J. Polk, Mira Josowicz, and Jiří Janata. *Doping of Polyaniline in the Solid State with Photogenerated Triflic Acid*. 2002.
20. Jana, Tushar and Arun K. Nandi. *Sulfonic Acid-Doped Thermoreversible Polyaniline Gels: Morphological, Structural, and Thermodynamical Investigations*. 1999.
21. Chen, Show-an and Gue-Wuu Hwang. *Structure Characterization of Self-Acid-Doped Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline in Its Aqueous Solutions and as Solid Film*. 1996.
22. Ohno, Naonuri, etc. *Novel Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Self-Doped Sulfonated Polyaniline by Copolymerization between p-aminodiphenylamine and o-Aminobenzenesulfonic Acid*. 2000.
23. Sun, Li, etc. *Effect of Quaternary Cations on the Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Degradation*. 2005.
24. Bo'1, Mojca, Lucija Crepinsek Lipus, and Vanja Kokol. *Magnetic Field Effects on Redox Potential of Reduction and Oxidation Agents*. 2007.
25. Feng, Xiaomiao, Changjie Mao, Gang Yang, Wenhua Hou. *Polyaniline/Au Composite Hollow Spheres: Synthesis, Characterization, and Application to the Detection of Dopamine*. 2006.
26. Sapurina, Irina & Svetlana Fedorova. *Surface Polymerization and Precipitation Polymerization of Aniline in the Presence of Sodium Tungstate*. 2003.
27. [www.substitutedaromatic\\_compound.html](http://www.substitutedaromatic_compound.html). (2 Desember 2009, pkl.11.00).

28. Aryati, Tuti, et al. 1998. *Pengaruh Arus Sintesis Terhadap Konduktivitas Polianilin Hasil Elektropolimerisasi*. Bandung : Universitas Padjadjaran.
29. Paris, E. Georghiou and Chi Keung (jimmy) Ho. *The Chemistry of The Chromothropic Acid Method for The Analysis of Formaldehyde*. 1989.
30. Gospodinova, L, Terlemezyan. *Conducting Polymers Prepared By Oxidative Polymerization: Polyaniline*. Polym. Sci. 1998.
31. J, Stejkal. *In-situ Polymerized Polyaniline Films, Synthetic Metals*. 1999.

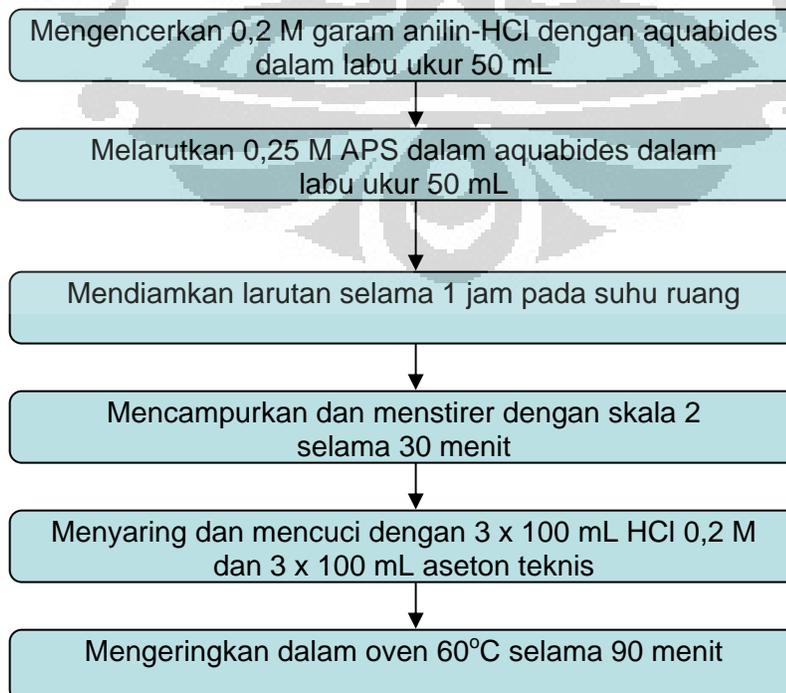


## LAMPIRAN

### ➤ PEMBUATAN GARAM ANILIN-HCl



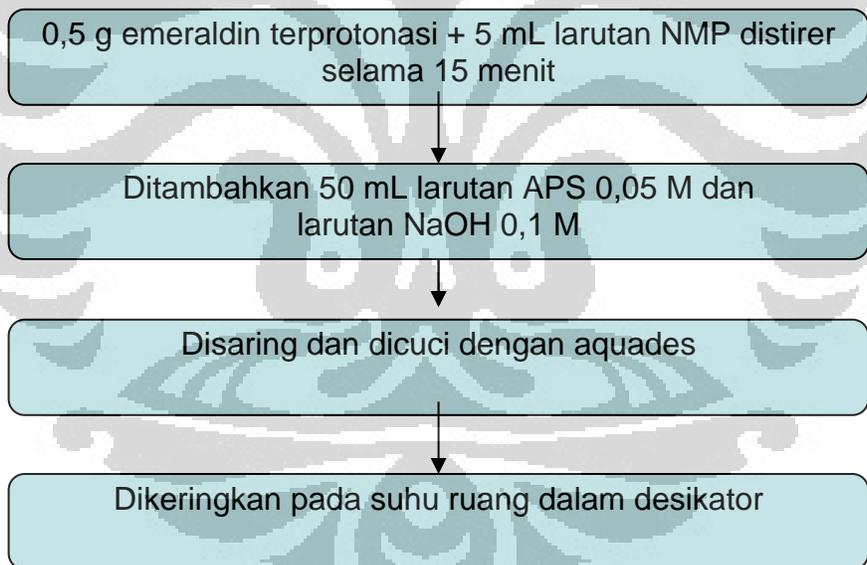
### ➤ PEMBUATAN PANI-HCl BENTUK EMERALDIN TERPROTONASI



➤ PEMBUATAN EMERALDIN BASA



➤ PEMBUATAN PERNIGRANILIN BASA



➤ PEMBUATAN EMERALDIN BASA TERSULFONASI

2 g emeraldin basa + 25 mL larutan  $H_2SO_4$  pekat pada suhu  $5^\circ C$  sambil diaduk selama 15 menit, distirer selama 2 jam

Secara perlahan-lahan menambahkan larutan tersebut ke dalam 200 mL metanol

Memasukkan dalam bak es pada suhu  $10-20^\circ C$

Menambahkan 100 mL aseton, menyaring endapan dengan kertas saring whatman

Mencuci dengan methanol sampai dengan jernih

Mengeringkan dalam oven pada suhu  $50-60^\circ C$  selama 12 jam

➤ PEMBUATAN PERNIGRANILIN BASA TERSULFONASI

0,5 g emeraldin basa tersulfonasi dengan campuran antara 50 mL larutan NaOH 0,1 M dengan 50 mL larutan APS 0,05 M

bubuk yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades

Bubuk dikeringkan dalam oven pada suhu  $50-60^\circ C$  selama 12 jam

Perhitungan Penentuan Volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat Pembuatan Polianilin  
Tersulfonasi Berdasarkan Variasi Rasio Mol

BM C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> = 92 g/mol

Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> = 50 g / 92 g/mol  
= 0,54 mol

➤ Untuk rasio mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:1

Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 x mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> = 0,54 mol

Berat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,54 mol x 98 g/mol = 52,92 g

Volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 52,92 g / 1,84 g/cm<sup>3</sup> = 28 mL

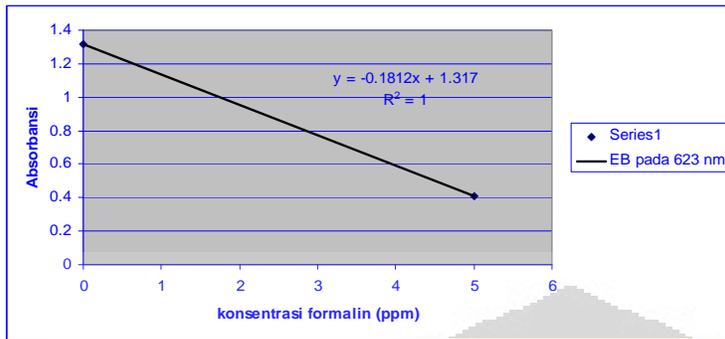
➤ Untuk rasio mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:2

Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2 x mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> = 1,08 mol

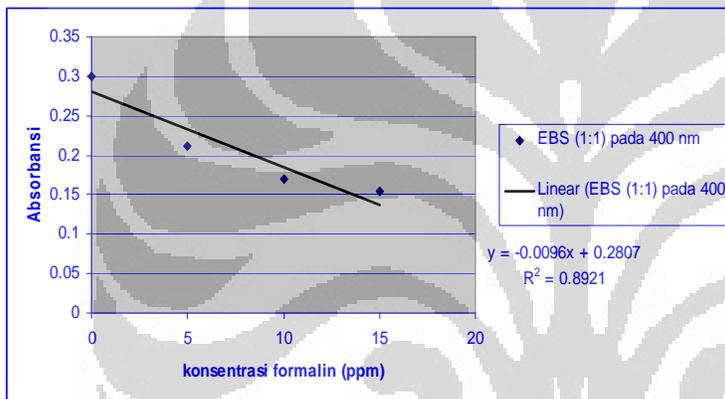
Berat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1,08 mol x 98 g/mol = 105,84 g

Volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 105,84 g / 1,84 g/cm<sup>3</sup> = 57 mL

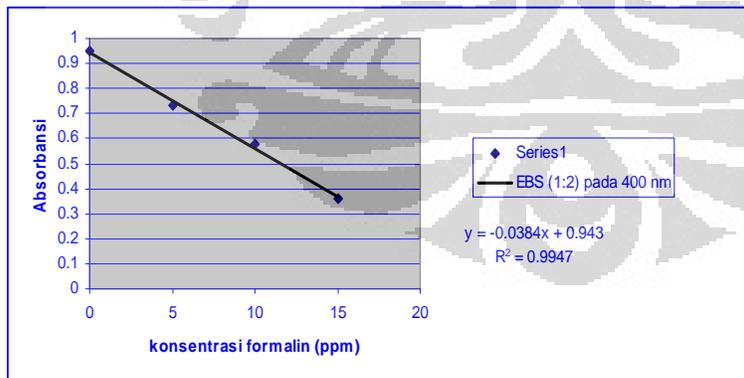
## Lampiran Gambar



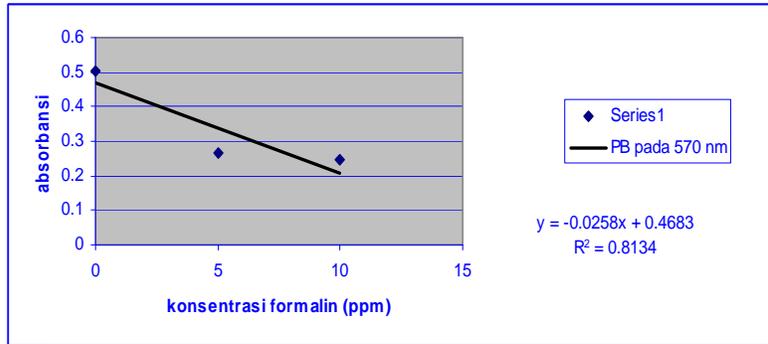
Gambar 4.24. Linearitas emeraldin basa 0,01% dengan formalin.



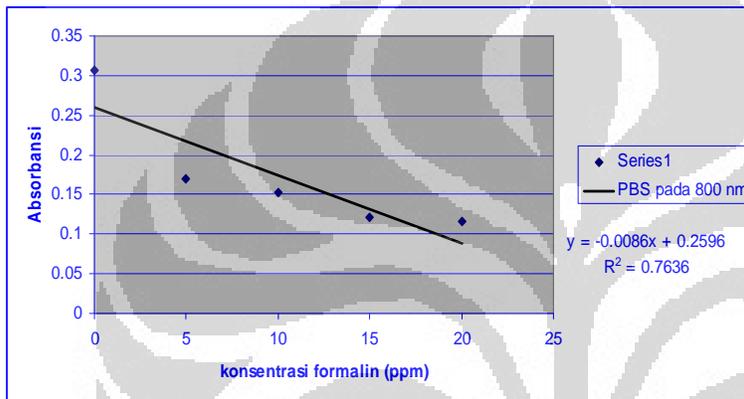
Gambar 4.25. Linearitas EBS 0,01% dengan formalin



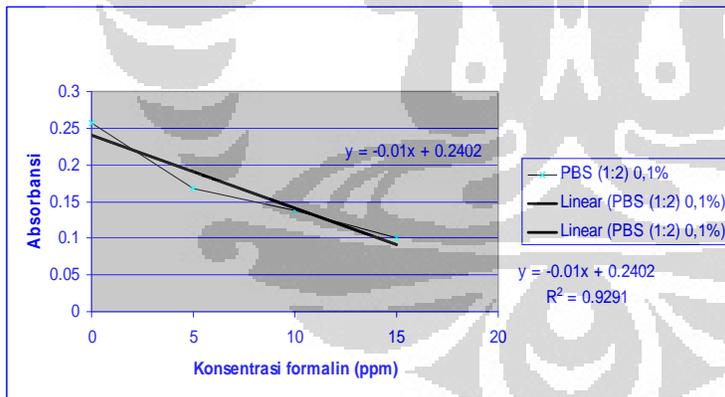
Gambar 4.26. Linearitas EBS (1:2) 0,1% dengan formalin



Gambar 4.27. Linearitas PB 0,015% dengan formalin



Gambar 4.28. Linearitas PBS 0,1% dengan formalin



Gambar 4.29. Linearitas PBS (1:2) 0,1% dengan formalin