



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PENGARUH KONDISI *BULK POLYMERIZATION* TERHADAP  
UKURAN PARTIKEL POLIANILIN (EMERALDIN  
TERPROTONASI) SERTA APLIKASI BENTUK  
TERSULFONASINYA DALAM  
MEREDUKSI Cr(VI)**

**SKRIPSI**

**ZETRYANA PUTERI  
0706263593**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
DEPARTEMEN KIMIA  
DEPOK  
JULI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGARUH KONDISI *BULK POLYMERIZATION* TERHADAP  
UKURAN PARTIKEL POLIANILIN (EMERALDIN  
TERPROTONASI) SERTA APLIKASI BENTUK  
TERSULFONASINYA DALAM  
MEREDUKSI Cr(VI)**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains**

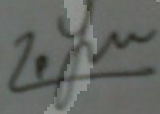
**ZETRYANA PUTERI  
0706263593**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
DEPARTEMEN KIMIA  
DEPOK  
JULI 2011**

i

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

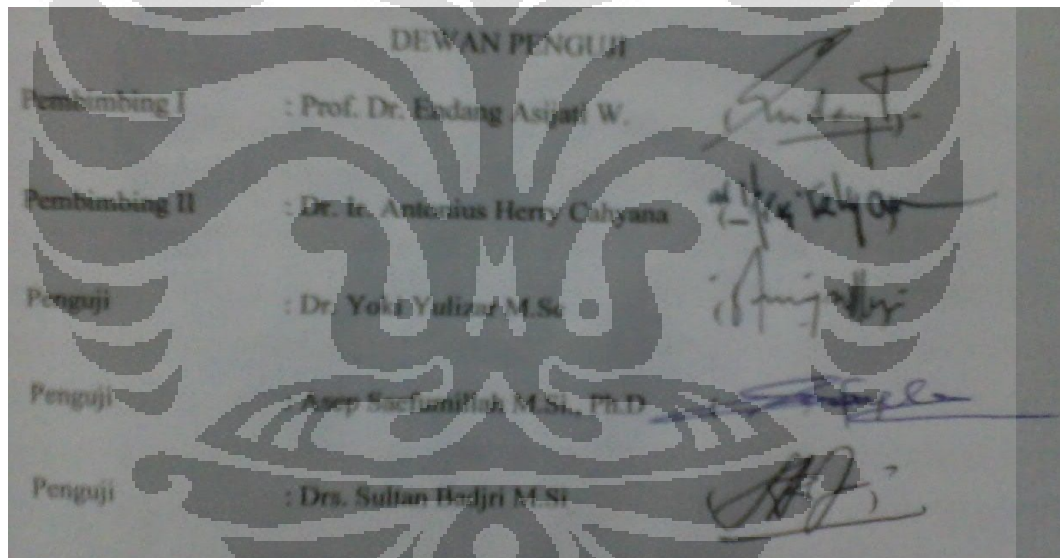
Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama	: Zetryana Puteri
NPM	: 0706263593
Tanda Tangan	: 
Tanggal	: 12 Juli 2011

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :  
Nama : Zetryana Puteri  
NPM : 0706263593  
Program studi : Sarjana Reguler Kimia  
Judul skripsi : Pengaruh Kondisi Bulk *Polimerization* Terhadap  
Ukuran Partikel Polianilin (Emeraldin  
Terprotonasi) Serta Aplikasi Bentuk  
Tersulfonasinya Dalam Mereduksi Cr(VI)

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia



Ditetapkan di : DEPOK  
Tanggal : 12 Juli 2011

## KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar sarjana sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Prof. Dr. Endang Asijati, selaku pembimbing skripsi, yang selalu berusaha meluangkan waktu, tenaga dan pikiran untuk membimbing penulis. Tanpa bimbingan dan pengertian Bu Endang tidak mungkin penulis dapat menyelesaikan penelitian dan skripsi. Terima kasih juga penulis ucapkan karena telah mengizinkan dan memudahkan penulis untuk maju sidang pada semester delapan ini;
- (2) Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku pembimbing skripsi dan pembimbing akademik, atas bimbingan beliau pada setiap awal semester dalam menentukan mata kuliah. Berkat beliau, saya dapat memenuhi semua mata kuliah yang ditentukan;
- (3) Dr. Ivandini T. A. S.Si., M.Si selaku ketua seminar yang telah banyak memberikan masukan pada penulisan skripsi penulis;
- (4) Dr. Yoki Yulizar M.Sc selaku ketua sidang. Terima kasih telah menyempatkan waktu dalam sidang penulis.
- (5) Drs. Sultan Badjri M.Si selaku penguji seminar dan sidang skripsi yang telah membantu membimbing saya dalam bidang kimia organik.
- (6) Asep Saefumillah M.Si., Ph.D selaku sekertaris seminar dan sidang skripsi dan ketua KBI analisis, atas segala bimbingan beliau mulai dari pengurusan pengajuan penelitian, progres, hingga menjalankan seminar dan sidang tugas akhir ini.

- (7) Pak Hedy, Mbak Ina, dan Mbak Cucu selaku penanggung jawab laboratorium yang telah membantu penulis dalam peralatan dan bahan-bahan kimia selama penelitian;
- (8) Teman-teman Afiliasi yang telah membantu dalam pengaturan jadwal dan pemakaian alat instrumen spektrofotometer UV-Vis dan FT-IR;
- (9) Pak Azwar, Pak Erfan, dan Pak Parno dari Departemen Fisika dan Kak Yuda yang telah membantu dalam menggunakan instrumen PSA;
- (10) Pak anton dan Mbak Rini dari LIPI Metalurgi yang telah membantu dalam menguji morfologi dengan SEM;
- (11) Untuk teman-teman penelitian: Ina (teman satu pembimbing dan merasakan jumlah variasi penelitian yang sama), Kak Destya, Ika N., Awe, dan Evi (temanku), Sherly (teman senasib sepenanggungan), Kak Novi (teman pulang malam), Kak Omi (teman penambah semangat), Bu Nana dan Bu Indri (Ibu guru yang baik hati), Bu ita, Kak Sabrina, Kak Temmy, Kak Atin, Kak Puput dan Kak Retno (teman yang suka meminjam *stirer plate*), Kak Asri, Rifan (teman beli komik), Gisha (orang yang super OK), Dante (mahasiswa terpintar di Kimia 2007 tapi sakit-sakitan terus), Iki, Prita, Fitri A., Ari (manusia super), Ika A. (teman memprint poster bersama), Hani (marah-marah tapi akhirnya nilainya A), Nisa, Tyas, Jojo, Mega, Eno, Yulinar, dan Ibu-ibu S2 yang saya tidak bisa sebutkan namanya;
- (12) Untuk teman-teman Kimia 2007: Widi (terima kasih banyak Bapak), Savitri, Ikor, Riri (teman dari zaman dahulu), Rafi, Wahyu (*Master of Anorganik*), Muchtar (*Master of Organik*), Atur, Ardila, Mitha, Rossa, Reka, Rohman, Intan, Hellen, Tegar, Silvy, Tyo, Yomi, Adit, Yuliga, Putri, Manah, Adi (Diby), Rani, Aini, Vivi, Sabil, Widya, dll;
- (13) Untuk Kak Melina Kimia 2005 yang sudah banyak memberikan masukan dalam penelitian polianilin.
- (14) Seluruh teman-teman angkatan atas dan bawah lainnya dan pihak-pihak yang ikut membantu dalam terlaksananya penelitian dan skripsi penulis yang dengan rendah hati penulis tidak sebutkan satu persatu;

- (15) Kepada segenap staf pengajar Departemen Kimia atas berbagai ilmu pengetahuan yang selama ini diberikan kepada penulis;
- (16) Untuk kedua orang tuaku, Papahku Edia Tachrim, Mamahku Yohana Sian, Kakakku Putri Syarita, Abangku Yodytian Putera, Tanteku Detri Linda Sian, dan Angkuku Rafli Sian, yang telah men-*support*ku hingga aku bisa menjadi seperti ini.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 7 Juli 2011

Penulis

## HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

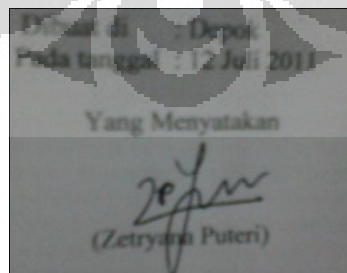
Nama : Zetryana Puteri  
NPM : 0706263593  
Program Studi : Sarjana Reguler  
Departemen : Kima  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

### **PENGARUH KONDISI BULK *POLIMERIZATION* TERHADAP UKURAN PARTIKEL POLIANILIN (EMERALDIN TERPROTONASI) SERTA APLIKASI BENTUK TERSULFONASINYA DALAM MEREDUKSI Cr(VI)**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.



Dipinjam di ... Depok  
Pada tanggal : 12 Juli 2011  
Yang Menyatakan  
*Zetryana Puteri*  
(Zetryana Puteri)



## ABSTRAK

Nama : Zetryana Puteri  
Program studi : Sarjana Reguler Kimia  
Judul skripsi : Pengaruh Kondisi *Bulk*  
*Polimerization*

Terhadap Ukuran Partikel Polianilin  
(Emeraldin Terprotonasi) serta  
Aplikasi  
Bentuk Tersulfonasinya dalam  
Mereduksi Cr(VI)

Polianilin (PANI) (emeraldin terprotonasi / ES) berukuran kecil disintesis secara *Bulk Polymerization* dengan mengoksidasi anilin menggunakan Amonium Peroksodisulfat (APS) dengan dopan HCl. Hubungan antara pengaruh kondisi polimerisasi seperti: konsentrasi HCl, rasio mmol APS/Anilin, konsentrasi reagen, dan temperatur polimerisasi dengan distribusi ukuran partikel dipelajari menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*). Pengaruh ukuran partikel terhadap waktu kontak pembentukan PANI terdeprotonasi (emeraldin basa / EB) dipelajari dengan menggunakan ES berukuran terkecil. Sulfonasi pada EB dilakukan dengan menggunakan jumlah H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat (95-97%) yang berbeda menghasilkan emeraldin basa tersulfonasi, EBS 1 dan EBS 2, dimana EBS 2 diperoleh menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat kurang lebih dua kali lebih banyak daripada EBS 1. Selanjutnya EB, EBS 1, dan EBS 2 digunakan untuk mereduksi Cr(VI). Karakterisasi produk dilakukan dengan menggunakan PSA, SEM, spektrofotometer UV-Vis, dan FT-IR. Ukuran partikel terkecil ES 0,452µm (24,4% Vol.) didapatkan dari rasio mmol APS/Anilin 0,07 dengan konsentrasi APS/Anilin  $3,12 \times 10^{-2}$  M /  $87,2 \times 10^{-2}$  M dalam HCl 3 M. Pengamatan menggunakan SEM terhadap partikel tersebut menghasilkan morfologi nanofiber (diameter  $\pm 100$ nm). Dedoping Nanofiber ES dalam NaOH 0,1M berlangsung dalam waktu kontak optimum selama 3 Jam. EB, EBS 1, dan EBS 2 mampu mereduksi Cr(VI) dalam larutan. Kecepatan dan kapasitas reduksi Cr(VI) diperoleh dengan urutan EBS 2 > EBS 1 > EB.

Kata kunci : Polianilin, Sulfonasi, Reduksi Cr(VI)  
xii + 64 halaman : 36 gambar, 7 tabel  
Daftar Pustaka : 42 (1992-2011)

## ABSTRACT

Name : Zetryana Puteri  
Study Program : Sarjana Reguler Kimia  
Title : The Effect of Bulk Polymerization  
Conditions on Particle Size of  
Polyaniline  
(Emeraldine Salt) and Its Application  
of  
Sulfonated Form for Chrom (VI)  
Reduction

Polianilin (PANI) (emeraldine salt / ES) with small particle size was synthesized by Bulk Polymerization from aniline with ammonium peroxodisulfate (APS) as oxidator and HCl as a dopan. The relationship between polymerization conditions such as: concentration of HCl, the mmole ratio of APS/aniline, reagent concentration, and temperature of polymerization with the distribution of particle sizes studied using PSA (Particle Size Analyzer). The contact time of deprotonated PANI (emeraldine base / EB) formation from ES with smallest particle size was studied. Furthermore, sulfonation on EB was carried out using different amount of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97%) to produced sulfonated emeraldin, EBS 1 and EBS 2. EBS 2 was prepared by using twice amount of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> than for EBS 1. Finally, the EB, EBS 1 and EBS 2 prepared were used for reducing Cr(VI). Characterizations of products were observed by using PSA, SEM, UV-Vis spectrophotometer, and FT-IR. ES with smallest particle size 0.452 μm (24.4% Vol.) was obtained from the mmole ratio of APS/aniline 0.07 with the APS/aniline concentration  $3.12 \times 10^{-2}$  M /  $87.2 \times 10^{-2}$  M in HCl 3 M. The morphology of the particles shown nanofiber (diameter ± 100nm). Dedoping nanofiber ES in 0.1 M NaOH took place within 3 hours. EB, EBS 1 and EBS 2 prepared can be used to reduce Cr (VI) in solution. The reduction rate and capacity for Cr(VI) is in order of EBS 2 > EBS 1 > EB.

Keyword : Polyaniline, Sulfonated, Cr(VI) Reduction  
xii + 64 pages : 36 figures, 7 tables  
Bibliography : 43 (1992-2011)

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	vii
ABSTRAK.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
<b>BAB 1. PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
<b>BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>6</b>
2.1 Polianilin (PANI).....	6
2.1.1 Sintesis PANI Melalui <i>Bulk Polymerization</i> .....	8
2.1.2 Mekanisme Polimerisasi Oksidatif Anilin.....	10
2.1.3 Bentuk-bentuk Polianilin.....	13
2.1.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Ukuran Partikel Polianilin.....	14
2.1.5 PANI Tersulfonasi.....	17
2.2 Logam Krom (VI).....	19
2.2.1 Reduksi krom (VI).....	21
2.3 Spektrofotometer Uv-Vis.....	22
2.4 Spektroskopi FT-IR.....	22
2.5 Particle Size Analyzer (PSA).....	23
2.6 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	23
<b>BAB 3. METODE PENELITIAN.....</b>	<b>24</b>
3.1 Alat dan Bahan.....	23
3.2 Preparasi larutan.....	25
3.2.1. Larutan Ammonium Peroksodisulfat (APS) ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ).....	25
3.2.2 Larutan Asam Klorida (HCl).....	25
3.2.3 Pemurnian Anilin.....	25
3.2.4 Larutan NaOH.....	25
3.2.5. Larutan NMP (N-metil Prolidon).....	25
3.2.6 Larutan Induk K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	26
3.3 Eksperimental.....	26
3.3.1 Pembuatan Emeraldin Terprotonasi.....	26
3.3.1.1 Pendekatan Awal Pengaruh Rasio APS/Anilin dan Konsentrasi HCl.....	27
3.3.1.2 Pengaruh Konsentrasi HCl.....	27
3.3.1.3 Pengaruh Rasio mmol APS/Anilin.....	27

3.3.1.4 Pengaruh Konsentrasi Reaktan .....	27
3.3.1.5 Pengaruh Temperatur Reaksi .....	28
3.3.2 Pembuatan Emeraldin Terprotonasi pada Kondisi Ukuran Partikel Optimum dalam Skala Besar .....	28
3.3.3 Pembuatan Emeraldin Basa .....	28
3.3.4 Pembuatan Emeraldin Tersulfonasi 1 .....	28
3.3.5 Pembuatan Emeraldin Tersulfonasi 2 .....	28
3.3.6 Karakterisasi PANI .....	29
3.3.6.1 Pengukuran PANI Menggunakan <i>Particle     Size Analyzer (PSA)</i> .....	29
3.3.6.2 Pengujian Morfologi menggunakan <i>Scanning Electron Microscope (SEM)</i> .....	29
3.3.6.3 Karakterisasi PANI/ Modifikasi PANI dengan Spektrofotometri UV-Vis .....	29
3.3.6.4 Karakterisasi PANI/ Modifikasi PANI dengan FT-IR .....	29
3.3.6.5 Karakterisasi Persen Konversi Sulfonasi .....	29
3.7 Aplikasi PANI dalam mereduksi Cr(VI) .....	30
<b>BAB 4. PEMBAHASAN .....</b>	<b>31</b>
4.1 Emeraldin Terprotonasi (ES) .....	31
4.1.1 Ukuran Partikel Emeraldin terprotonasi (ES) .....	32
4.1.1.1 Pendekatan Awal Pengaruh Rasio mmol APS/anilin dan Konsentrasi HCl .....	32
4.1.1.2 Pengaruh Konsentrasi HCl .....	34
4.1.1.3 Pengaruh Rasio mmol APS/anilin .....	38
4.1.1.4 Pengaruh konsentrasi reagen (APS dan Anilin) .....	40
4.1.1.5 Pengaruh Temperatur Reaksi .....	44
4.1.2 Karakterisasi FT-IR Emeraldin Terprotonasi (ES) .....	45
4.1.3 Morfologi Emeraldin terprotonasi (ES) .....	46
4.2 Emeraldin Basa (EB) .....	48
4.2.1 Perbedaan Emeraldin terprotonasi dengan Emeraldin Basa .....	50
4.2.2 Optimasi Waktu Kontak Emeraldin terprotonasi Menjadi Emeraldin Basa .....	51
4.3 Emeraldin Tersulfonasi (EBS) .....	53
4.3.1 Emeraldin Tersulfonasi 1 (EBS 1) .....	53
4.3.2 Emeraldin Tersulfonasi 2 (EBS 2) .....	55
4.3.3 Perbedaan Emeraldin Basa dengan Emeraldin Tersulfonasi 1 dan 2 .....	57
4.3.4 Perbedaan Emeraldin terprotonasi dengan Emeraldin Tersulfonasi 1 dan 2 .....	59
4.4 Aplikasi PANI dalam mereduksi Cr(VI) .....	61
<b>BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>67</b>
5.1 Kesimpulan .....	67
5.2 Saran .....	67

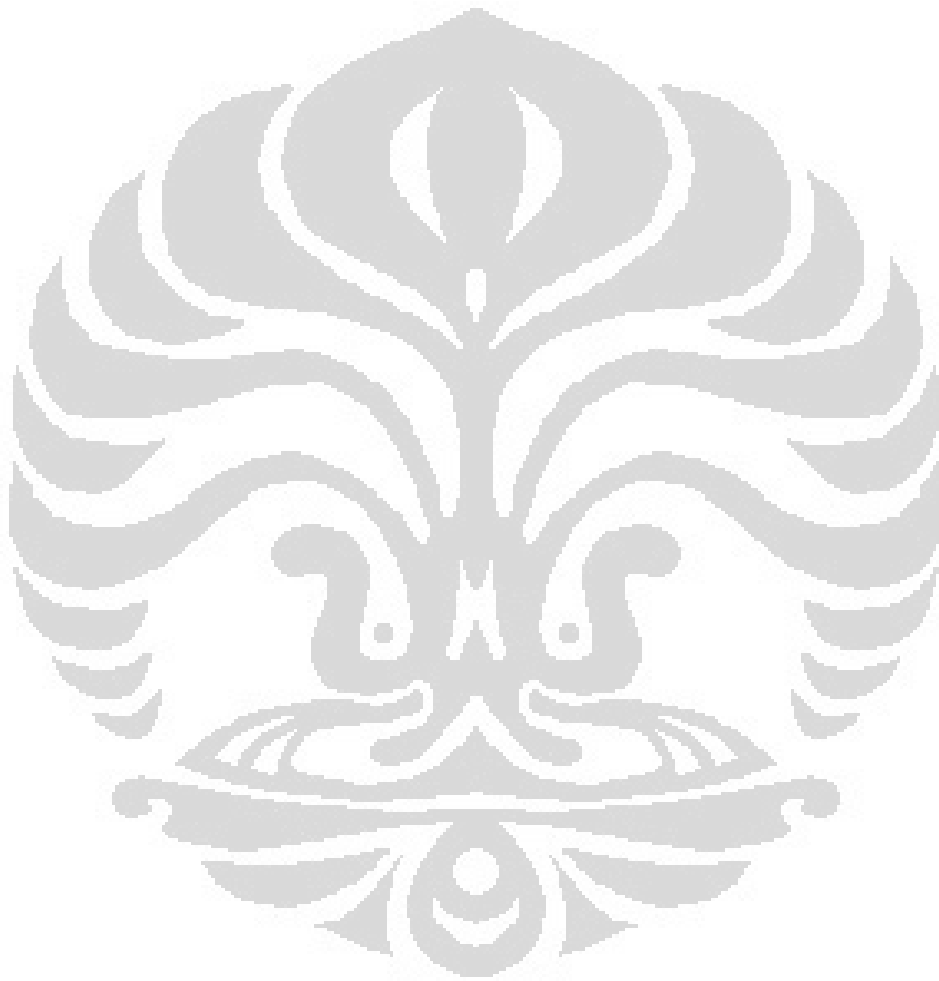
## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur umum PANI.....	7
Gambar 2.2 Struktur PANI dalam beberapa tingkatan oksidasi.....	7
Gambar 2.3 Polimerisasi oksidasi PANI dari anilin-HCl dengan APS.....	8
Gambar 2.4 Profil temperatur reaksi polimerisasi anilin, 0,2M anilin hidroklorida dioksidasi dengan 0,25M APS dalam 100ml dan 500ml media aqueou.....	9
Gambar 2.5 Polimerisasi Anilin Secara Kimiawi.....	12
Gambar 2.6 Skema reaksi oksidasi-reduksi (vertikal) dan reaksi asam-basa (horizontal).....	13
Gambar 2.7 Mekanisme Reaksi Sulfonasi PANI.....	17
Gambar 4.1 Hidrolisis nitrogen imina-karbon (1 & 2) dan PBQ (3).....	35
Gambar 4.2 Filtrat Hasil Reaksi Pengaruh Konsentrasi HCl.....	35
Gambar 4.3 Grafik Distribusi Ukuran Partikel Pengaruh Konsentrasi HCl.....	36
Gambar 4.4 Spektra Serapan UV-Vis Pengaruh Konsentrasi HCl 0,06% dalam NMP/Akuades (2/3 (v/v)) (larutan hijau).....	37
Gambar 4.5 Grafik Distribusi Ukuran Partikel Pengaruh Rasio mmol APS/anilin.....	39
Gambar 4.6 Spektra Serapan UV-Vis Rasio mmol APS/anilin 0,05% dalam NMP/Akuades (2/4 (v/v)).....	40
Gambar 4.7 Grafik Distribusi Ukuran Partikel Pengaruh Penurunan Konsentrasi Reagen.....	42
Gambar 4.8 Grafik Distribusi Ukuran akibat Partikel Pengaruh Kenaikan Konsentrasi Reagen.....	43
Gambar 4.9 Grafik Ukuran Partikel Penurunan Temperatur Reaksi.....	45
Gambar 4.10 Spektra Serapan FT-IR Emeraldin terprotonasi.....	46
Gambar 4.11 SEM Emeraldin terprotonasi (a) 20.000x dan (b) 50.000x.....	47
Gambar 4.12 Mekanisme Pembentukan PBQ pada Asam Konsentrasi Asam Rendah dan Tinggi.....	47
Gambar 4.13 Deprotonasi Emeraldin terprotonasi dalam Medium Basa Alkali Menjadi Emeraldin Basa. A <sup>-</sup> Merupakan Anion Cl <sup>-</sup> .....	48
Gambar 4.14 Spektra Serapan UV-Vis 6,5x10 <sup>-4</sup> % Emeraldin Basa dalam NMP/Akuades (0.6/55 (v/v)).....	49
Gambar 4.15 Spektrum Serapan FT-IR Emeraldin Basa.....	49
Gambar 4.16 Spektrum UV-Vis ES (0,05% dalam NMP/ Akuades 2/4 (v/v)) dan EB (6,5x10 <sup>-4</sup> % dalam NMP/ Akuades 0.6/55 (v/v)).....	50
Gambar 4.17 Spektrum Serapan FT-IR Emeraldin terprotonasi dan Emeraldin Basa.....	51

Gambar 4.18 Spektrum Serapan UV-Vis Pengaruh Waktu Kontak ES menjadi EB $1,4 \times 10^{-2}\%$ dalam NMP/Akuades 0,5/70 (v/v).....	52
Gambar 4.19 Kurva Waktu Kontak ES menjadi EB pada ( $\lambda=609$ nm).....	52
Gambar 4.20 Spektra Serapan UV-Vis dari 0,08% Emeraldin Tersulfonasi 1, dalam NMP/Akuades (4/10 (v/v)).....	53
Gambar 4.21 Spektra Serapan FT-IR Emeraldin Tersulfonasi 1.....	54
Gambar 4.22 Spektra Serapan UV-Vis 0,11% dari Emeraldin Tersulfonasi 2 dalam NMP/Akuades (6/10 (v/v)) (larutan hijau).....	55
Gambar 4.23 Spektra Serapan FT-IR Emeraldin Tersulfonasi 2.....	56
Gambar 4.24 (a) Spektrum Serapan UV-Vis $2,0 \times 10^{-5}\%$ EB dalam NMP/akuades (0,25/50 (v/v)), $3,6 \times 10^{-4}\%$ EBS 1, dan $5 \times 10^{-4}\%$ EBS 2 dalam NMP/Akuades (5/20 (v/v)) (b) Spektrum Serapan FT-IR EB, EBS 1, dan EBS 2.....	58
Gambar 4.25 (a) Spektrum Serapan UV-Vis 0,02% ES dalam NMP/akuades (2/10 (v/v)), 0,08% EBS 1 dalam NMP/akuades (4/10 (v/v)), 0,11% EBS 2 dalam NMP/Akuades (6/10 (v/v)) (b) Spektrum Serapan FT-IR ES, EBS 1, dan EBS 2.....	60
Gambar 4.26 EBS menjadi Pernigranilin Tersulfonasi.....	62
Gambar 4.27 Spektrum Serapan UV-Vis: pengaruh penambahan 0,5ml 0, 50, dan 100 ppm larutan Cr(VI) pada 2 ml larutan (a) $1,7 \times 10^{-3}\%$ EB dalam NMP/akuades (0,5/59,5 (v/v)) (b) 0,08% EBS 1 dalam NMP/Akuades (4/10 (v/v)) (c) 0,11% EBS 2 dalam NMP/Akuades (6/10 (v/v)).....	63
Gambar 4.28 Kecepatan reduksi Cr(VI) oleh 0,01 gr PANI pada pH = 3.....	65
Gambar 4.29 (a) EB (b) EBS 1 (c) EBS 2 dalam perlarut NMP/akuades sebelum dipaparkan (kiri) dan sesudah dipaparkan (kanan) dengan larutan Cr(VI).....	66

## DAFTAR TABEL

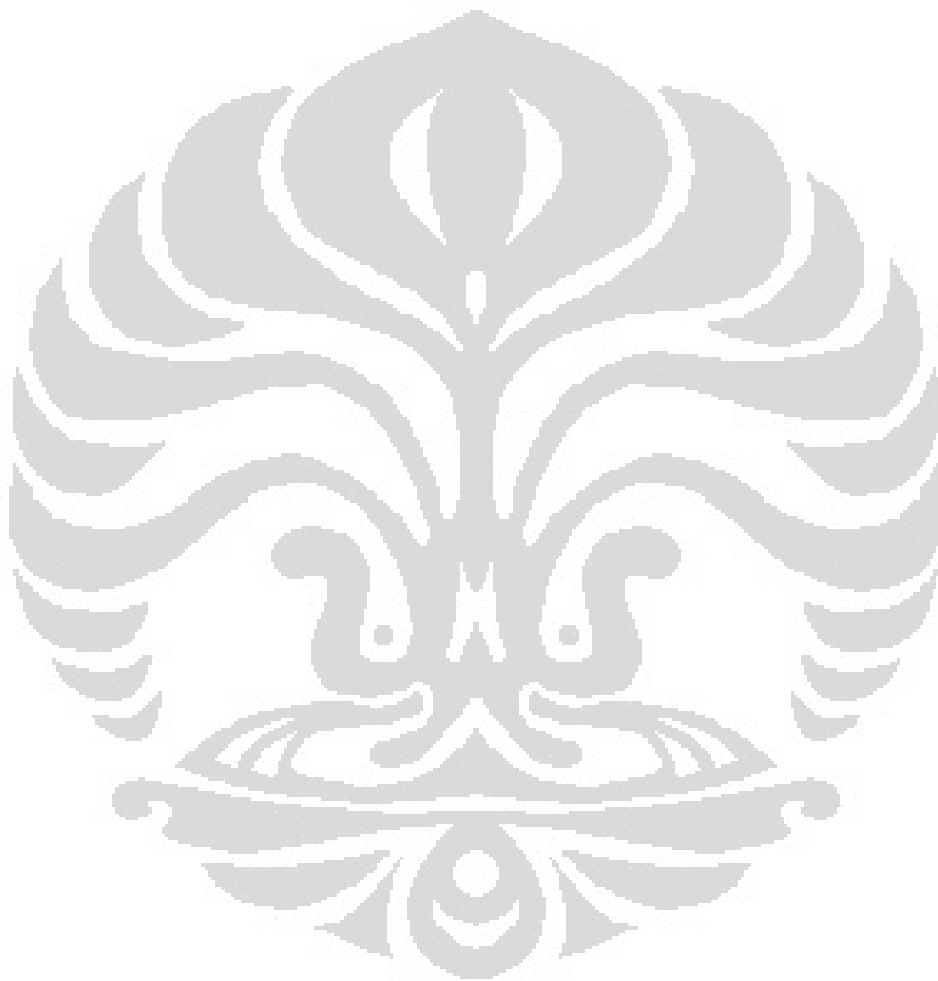
Tabel 2.1 Potensial Reduksi Krom.....	21
Tabel 4.1 Pendekatan Awal Pengaruh Rasio APS/anilin.....	33
Tabel 4.2 Pengaruh Konsentrasi HCl.....	34
Tabel 4.3 Pengaruh Rasio mmol APS/anilin.....	38
Tabel 4.4 Pengaruh Penurunan Konsentrasi Reagen.....	41
Tabel 4.5 Pengaruh Kenaikan Konsentrasi Reagen.....	43
Tabel 4.6 Pengaruh Temperatur Reaksi.....	44
Tabel 4.7 Kapasitas reduksi Cr(VI) pada berbagai bentuk PANI.....	63



## DAFTAR LAMPIRAN

xiv

- LAMPIRAN 1** Bagan Kerja Umum dan Bagan Kerja Emeraldin Terprotonasi  
**LAMPIRAN 2** Yield Emeraldin Terprotonasi  
**LAMPIRAN 3** Distribusi Ukuran Partikel  
**LAMPIRAN 4** Perhitungan % Konversi Sulfonasi  
**LAMPIRAN 5** Data Absorbansi Reduksi Cr(VI) secara Fotometrik  
**LAMPIRAN 6** Intensitas Transmittan FT-IR EBS 1 dan EBS 2  
**LAMPIRAN 7** Spektra FT-IR





# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Polianilin (PANI) merupakan polimer konduktif yang sangat intensif diinvestigasi pada beberapa dekade ini, karena PANI memiliki karakteristik yang unik meliputi sifat elektrik yang lebar, sifat elektrokimia dan optis, dan juga kestabilan yang tinggi (Destri, dkk., 2009). Sifat-sifat PANI ini dipengaruhi oleh jenis dopan asam yang digunakan (Catedral, dkk., 2004), pH medium (Stejskal, dkk., 2002), dan substitusi elektrofilik pada unit berulang aromatiknya (sulfonasi, halogenasi, dll.) (Miras, dkk., 2008), dsb. Oleh sebab itu, PANI dapat diaplikasikan sebagai baterai, *coating* antikorosi, sensor, dll. (Huang & Kaner, 2004).

PANI memiliki tiga tingkat oksidasi, yaitu leukoemeraldin (tereduksi penuh), emeraldin (setengah teroksidasi), dan pernigranilin (teroksidasi penuh). Selain berada dalam setiap tingkatan oksidasi PANI dapat mengalami doping-dedoping dari asam proton akibat adanya transfer proton internal, yaitu bentuk emeraldin & pernigranilin terprotonasi (bentuk terdoping) dan emeraldin & pernigranilin basa (bentuk terdedoping).

Sintesis PANI (emeraldin terprotonasi) berdasarkan standar IUPAC, berlangsung melalui reaksi oksidasi anilin (dengan dopan HCl) menggunakan amonium peroksodisulfat (APS), menghasilkan partikel dengan ukuran mikro (Stejskal, dkk., 2002). Bila dibandingkan dengan bentuk mikronya, PANI nanostuktur memiliki tiga keuntungan: kemudahan dalam sintesisnya dan dapat menghasilkan kuantitas yang besar, kemampuan konduktivitas yang unik seperti metal, dan luas permukaan yang tinggi (Laslau, dkk., 2009). Oleh sebab itu, dalam meningkatkan kemampuan PANI dalam berbagai aplikasinya, telah banyak peneliti yang mengembangkan bentuk PANI nanostruktur. Beberapa metode telah berhasil dikembangkan, seperti emulsi (Jang, dkk., 2007), polimerisasi dispersi (Bhadra, dkk., 2010), penggunaan dalam jumlah besar surfaktan (Kim, dkk., 2002) atau polimerisasi interfisial (Huang, dkk., 2004).

Metode sederhana dalam mensintesis PANI nanostruktur adalah dengan *bulk polymerization* yaitu polimerisasi kimia antara anilin dengan oksidator (APS) dalam medium asam. Namun, hasil endapan yang didapatkan umumnya merupakan agregat dalam jumlah besar dan tidak memuaskan. Adanya agregasi menyebabkan sulitnya untuk mengeksplorasi sifat dan aplikasi dari material nano PANI (Li & Kaner, 2006). Lin, dkk. (2011) berhasil mensintesis secara *bulk polymerization* emeraldin terprotonasi (ES) satu-dimensi berupa nanofiber, dengan diameter berkisar 50 nm dan panjang 100-600 nm. Akan tetapi, proses agregasi yang ada tidak merupakan hal yang dominan dalam penelitian ini. Lain halnya dengan Li & Kaner (2006) yang melihat terjadinya proses agregasi akibat pengadukan saat polimerisasi dan menghasilkan ukuran partikel sebanyak 9% (Vol.) kurang dari 1  $\mu\text{m}$  dan 88% (Vol.) akan lebih besar dari 10  $\mu\text{m}$ .

ES dapat mengalami dedoping dengan adanya penambahan NaOH maupun  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Ansari, 2006) dengan konsentrasi 0,1 M untuk menghasilkan emeraldin basa (EB) dengan waktu pengadukan selama lima jam (Draman, dkk., 2006). Waktu proses dedoping ini cukup lama karena emeraldin terprotonasi sulit larut pada pelarut organik dan umumnya partikel yang ada masih berukuran mikro.

Dengan berbagai tingkat oksidasi PANI dapat bersifat oksidator maupun reduktor dan memiliki karakteristik warna yang khas pada setiap tingkatannya, sehingga dapat digunakan sebagai alternatif dalam mereduksi Krom(VI) dengan mengamati perubahan warna yang terjadi. Diketahui Cr(VI) bersifat sangat toksik, karsinogenik, mutagenik untuk makhluk hidup, dan mudah berpindah tempat. Cr(VI) dapat direduksi menjadi Cr(III) yang bersifat kurang toksik dan dapat diadsorpsi ke dalam materi anorganik maupun organik pada pH netral. Metode elektrokimia juga digunakan sebagai salah satu alternatif dalam mereduksi krom. Akan tetapi, proses-proses tersebut kurang efektif karena menghasilkan produk samping dalam jumlah besar, dan membutuhkan banyak tahapan yang harus dilakukan dalam prosesnya (Farrell & Breslin, 2004).

Penelitian sebelumnya dalam mereduksi Cr(VI) pada medium akua pernah dilakukan oleh Farrrel & Breslin (2006) dengan menggunakan film ES yang dipaparkan dengan larutan Cr(VI). Selain itu, melalui pendekatan lain, Olad & Nabavi (2007) menggunakan bubuk EB dan film leukoemeraldin yang dipaparkan langsung kedalam larutan Cr(VI). Dari penelitian tersebut, leukoemeraldin terbukti menjadi agen pereduksi yang lebih kuat bila dibandingkan dengan emeraldin basa. Namun, film leukoemeraldin harus segera digunakan karena jika terlalu lama akan teroksidasi kembali (Reece, 2003, hal. 55) sehingga penggunaan PANI bentuk leukoemeraldin kurang efektif jika digunakan sebagai agen pereduksi Cr(VI).

Sensitivitas dan kestabilan dari PANI juga dapat ditingkatkan dengan memodifikasinya menjadi bentuk tersulfonasinya. PANI tersulfonasi umumnya disintesis menggunakan reagen seperti  $H_2SO_4$  *fuming*, CSA (asam sulfoklorida), dll. (Yue, Gordon, & Epstein, 1992). Reagen-reagen tersebut sangat berbahaya saat pemakaiannya, oleh karena itu, modifikasi PANI menjadi bentuk tersulfonasinya dicoba melalui penambahan  $H_2SO_4$  pekat seperti yang telah dilakukan pada penelitian Dian Eka P. (2009). Dari penelitian tersebut dihasilkan PANI yang dimodifikasi dengan  $H_2SO_4$  pekat merupakan bentuk yang lebih sensitif jika digunakan dalam mengoksidasi formalin menjadi asam format.

## 1.2 Perumusan Masalah

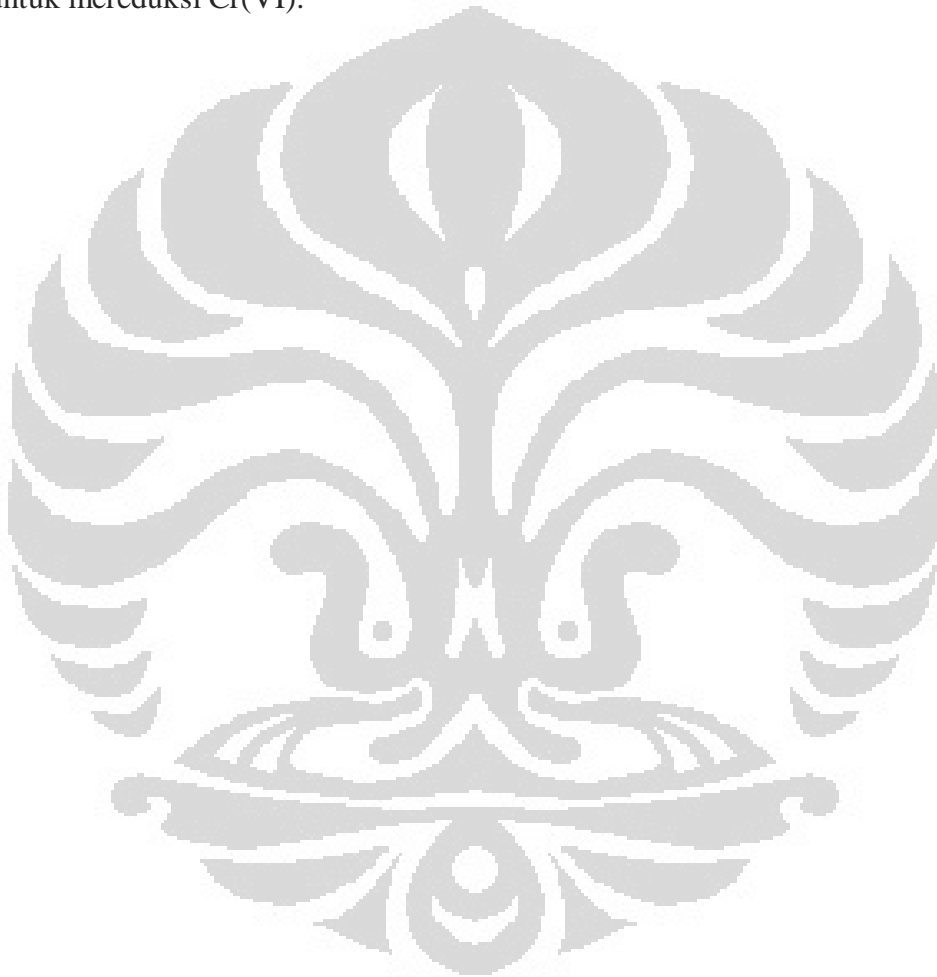
Cr(VI) diketahui merupakan oksidator kuat ( $E^\circ = +1,33V$ ) sehingga untuk mereduksinya menjadi Cr(III) dibutuhkan suatu reduktor kuat. PANI bentuk leukoemeraldin (bentuk tereduksi penuh) merupakan tingkat oksidasi PANI yang terbaik dalam mereduksi Cr(VI). Namun, bentuk ini tidak stabil dalam udara terbuka. Emeraldin, merupakan bentuk yang lebih stabil dari PANI, memiliki potensial reduksi  $E^\circ = -0,736V$  yang nilainya dipengaruhi oleh pH medium. Untuk memperoleh reduktor yang mampu mereduksi Cr(VI) dengan kecepatan dan kapasitas yang tinggi diperlukan PANI yang dimodifikasi dan berukuran partikel kecil. Modifikasi dengan cara substitusi

gugus yang sesuai diharapkan menurunkan potensial reduksi PANI menjadi lebih negatif, sehingga PANI termodifikasi dapat berperan sebagai reduktor kuat untuk mereduksi Cr(VI). Selama ini proses modifikasi PANI dilakukan melalui reaksi substitusi dengan menggunakan bentuk EB. Untuk memperoleh EB dari ES diperlukan dengan waktu yang cukup lama, yaitu lima jam (Draman, dkk., 2006). Melalui modifikasi EB dengan reaksi sulfonasi diharapkan mampu menurunkan potensial reduksi EB mendekati bentuk leukoemeraldin. Sulfonasi umumnya dilakukan menggunakan reagen seperti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *fuming*, CSA (asam sulfoklorida), dll. (Yue, Gordon, & Epstein, 1992). Pemakaian H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat untuk menggantikan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *fuming* sebagai reagen sulfonasi diharapkan memerlukan jumlah yang lebih banyak untuk memperoleh kadar sulfonasi yang tinggi.

Dalam penelitian ini, akan dipelajari pengaruh kondisi sintesis PANI (emeraldin terprotonasi) melalui *Bulk Polymerization* terhadap ukuran partikel yang dihasilkan. Kemudian, pengaruh waktu kontak terhadap pembentukan PANI terdeprotonasi (emeraldin basa) dipelajari menggunakan emeraldin terprotonasi berukuran partikel terkecil. Selanjutnya emeraldin tersulfonasi (EBS) disintesis dari EB melalui modifikasi dengan jumlah H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat yang berbeda untuk menghasilkan EBS 1 dan EBS 2 dimana EBS 2 diperoleh menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat kurang lebih dua kali lebih banyak daripada EBS 1. Kemudian EB, EBS 1, dan EBS 2 yang dihasilkan diaplikasikan untuk mereduksi Cr(VI). Karakterisasi produk diamati menggunakan PSA, SEM, UV-Vis, dan FT-IR.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh kondisi *bulk polymerization* terhadap ukuran partikel PANI (emeraldin terprotonasi), dan pengaruh waktu kontak terhadap pembentukan PANI terdeprotonasi (emeraldin basa) dari emeraldin terprotonasi berukuran partikel terkecil. Selanjutnya dipelajari proses transformasi EB menjadi EBS 1 dan EBS2 serta pengaruh kadar sulfonasi berpengaruh terhadap kemampuan PANI untuk mereduksi Cr(VI).



## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

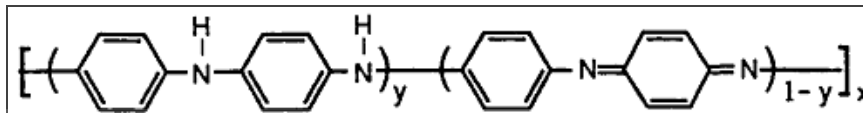
### 2.1 Polianilin (PANI)

Pemanfaatan polimer pada berbagai aplikasi dikarenakan harganya yang terjangkau, ringan, dan sifat-sifat mekanik yang dimilikinya. Salah satu karakteristik umum polimer dengan sifat elektrik dan/ optis atau biasa disebut sebagai polimer konduktif adalah memiliki ikatan *backbone* terkonjugasi karena adanya oksidasi maupun reduksi akibat sifat donor-akseptor elektron (Eisazadeh & Khorshidi, 2008).

Polimer konduktif pertama kali ditemukan oleh MacDiarmid, Shirakawa and Heeger pada tahun 1976 dimana mereka menemukan adanya sifat konduktif pada poliasetilen. Saat bereaksi dengan iodida, konduktivitas dari poliasetilen naik dari  $10^{-4}$  S/cm menjadi  $10^2$  S/cm. Fenomena ini dinamakan sebagai doping dan akan menghasilkan perubahan muatan pada struktur *backbone* polimer. Dengan mengatur tingkatan doping dimungkinkan bagi polimer memiliki daerah sifat elektrik yang lebar sebagai isolator, semikonduktor, dan logam. Polimer konduktif diklasifikasikan berdasarkan gugus fungsi yang dimilikinya, contohnya adalah polipirol, polianilin, polithiofen, dsb. (Destri & Dubas, 2009).

Polianilin (PANI) pertama kali ditemukan oleh Letheby pada tahun 1862. Pada masa itu, PANI dikenal sebagai "*anilin black*" dan digunakan sebagai pewarna dalam industri tekstil. Setelah diketahui bahwa polianilin merupakan salah satu polimer konduktif, banyak penelitian yang dilakukan untuk mengembangkannya. Polianilin bersifat stabil dilingkungan, mudah disintesis, dan dapat bertransformasi dari bentuk oksidasi satu dengan lainnya akibat adanya oksidasi dan reduksi maupun sifat konduktif menjadi isolatif karena reaksi asam-basa yang terjadi. Oleh sebab itu polianilin banyak digunakan sebagai sensor, transistor, baterai, kapasitor, korosif inhibitor, dll. (Surwade, 2004, h.1-2)

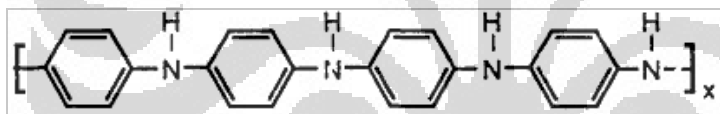
Struktur PANI tersusun dari unit berulang bentuk reduksi (B – NH – B – NH) dan oksidasi (B – N = Q = N -), dimana B adalah benzenoid dan Q adalah cincin quinoid (Jakubik, dkk., 2007). Secara umum struktur PANI digambarkan sebagai berikut:



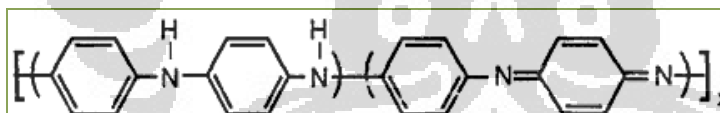
Gambar 2.1 Struktur umum PANI (Macdiarmid,1992)

Perubahan rasio gugus berulang berupa imina (1-y) dan amina (y) menyebabkan PANI memiliki tiga tingkatan oksidasi, yaitu: emeraldin, pernigranilin, dan leukoemeraldin. Masing-masing bentuk dapat digambarkan sebagai berikut:

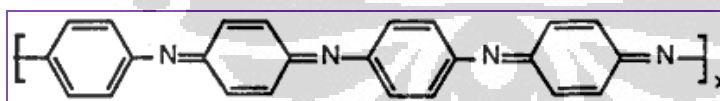
LE,  $y=0$



EB,  $y=0,5\dots$



PN,  $y=1$



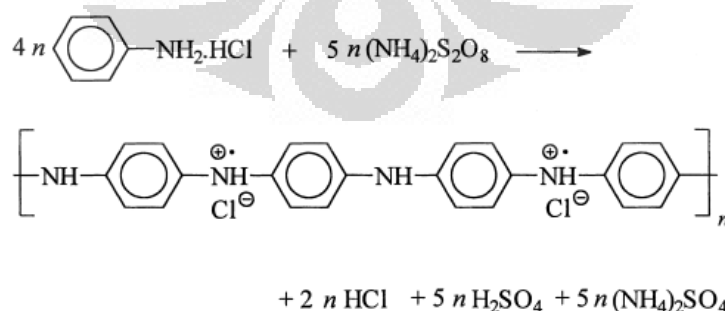
Gambar 2.2 Struktur PANI dalam beberapa tingkatan oksidasi (Macdiarmid,1992)

Leukoemeraldin merupakan bentuk tereduksi penuh ( $y=0$ ) dengan semua atom nitrogen berupa amina dan Pernigranilin ialah bentuk teroksidasi penuh ( $y=1$ ) dengan semua atom nitrogen berupa imina. Pada emeraldin ( $y=0,5$ ), jumlah perbandingan imina dan amina sama, sehingga bentuk ini merupakan bentuk setengah teroksidasi.

### 2.1.1 Sintesis PANI Melalui *Bulk Polymerization*

Cara yang paling sederhana untuk mengubah monomer menjadi polimer ialah dengan polimerisasi langsung (*bulk polymerization*). Komponen yang terdapat dalam proses ini adalah monomer, inisiator yang dapat larut dengan monomer, dan agen pemindah rantai (*chain-transfer agent*). Pelarut inert dapat digunakan dalam reaksi untuk mencegah *autoacceleration* adisi radikal bebas bila melibatkan radikal bebas. Selain itu, penambahan pelarut inert dapat mentransfer panas reaksi sehingga bahaya reaksi polimerisasi dapat dihindari (Harahap & Manurung, 2005).

PANI dalam bentuk emeraldin terprotonasi dapat disintesis secara langsung dan menghasilkan padatan berwarna hijau-hitam melalui polimerisasi oksidatif dari anilin (Macdiarmind, 1992). Standar sintesis PANI yang ditentukan oleh IUPAC adalah dengan mencampurkan 0.2 M anilin-HCl dengan 0.25 M amonium peroksodisulfat (APS) dalam medium aqueous. Anilin-HCl (2.59 gr, 20 mmol) dilarutkan dengan air distilasi dalam labu ukur 50 ml. Amonium peroksodisulfat (5.71 gr, 25 mmol) dilarutkan dengan air distilasi dalam labu ukur 50 ml. Kedua larutan didiamkan pada suhu ruangan (~18–24 °C) selama satu jam, kemudian dicampurkan dalam beaker, diaduk, selanjutnya reaksi polimerisasi dibiarkan terjadi. Padatan PANI disaring dan dicuci dengan tiga porsi 100 ml 0.2 M HCl dan tiga porsi 100 ml aseton. Padatan PANI-terprotonasi (emeraldin) dengan dopan HCl dikeringkan dalam suhu 60 °C (Stejskal & Gilbert, 2002).

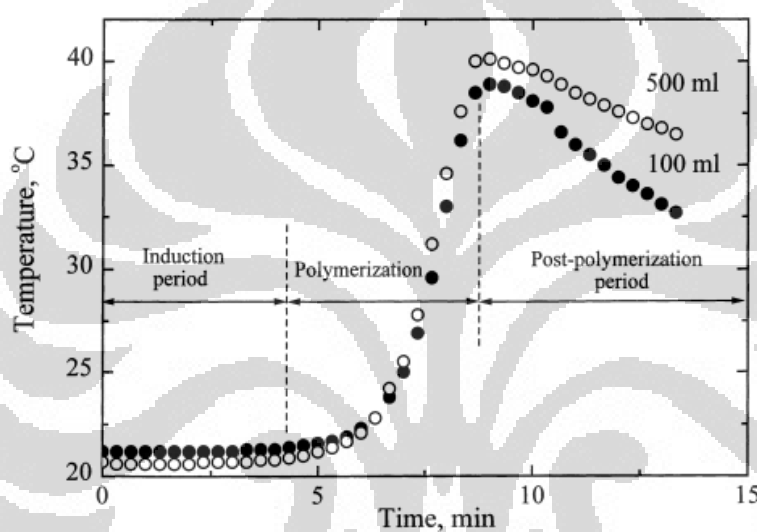


Gambar 2.3 Polimerisasi oksidasi PANI dari anilin-HCl dengan APS (Stejskal & Gilbert, 2002)



Pada kondisi standar IUPAC konsentrasi monomer anilin-HCl ditentukan sebesar 0,2 M (20 mmol) digunakan untuk meminimalisir kelebihan monomer dan menghasilkan yield tertinggi, sehingga secara stokiometri (Gambar 2.3) rasio mol APS/Anilin ialah sebesar 1,25 (Stejskal dan Gilbert, 2006).

Polimerisasi oksidatif anilin bersifat eksotermik sehingga perubahan temperatur dapat digunakan untuk memonitor perjalanan reaksinya. Berikut profil dari temperatur polimerisasi polianilin:



Gambar 2.4 Profil temperatur reaksi polimerisasi anilin, 0,2M anilin hidroklorida dioksidasi dengan 0,25M APS dalam 100ml dan 500ml media aqueous (Stejskal & Gilbert, 2002)

Proses polimerisasi oksidatif anilin menjadi PANI pada profil temperatur (Gambar 2.4) terbagi dalam tiga bagian dalam. Bagian pertama dikenal sebagai tahap induksi kemudian terjadi kenaikan temperatur polimerisasi secara signifikan yang menandakan masuknya tahap polimerisasi oksidatif. Adapun bagian ketiga adalah tahap paska polimerisasi yang ditandai dengan penurunan temperatur reaksi dan menandakan bahwa reaksi polimerisasi telah selesai.

### 2.1.2 Mekanisme Polimerisasi Oksidatif Anilin

Polimerisasi oksidatif Anilin dapat dilakukan melalui dua cara sintesis, yaitu:

- a. Polimerisasi elektrokimia
- b. Polimerisasi Kimiawi

Polimerisasi Anilin secara kimiawi memiliki keunggulan seperti kemudahan dalam proses sintesis dan dapat menghasilkan produk yang lebih banyak bila dibandingkan dengan sintesis secara elektrokimia.

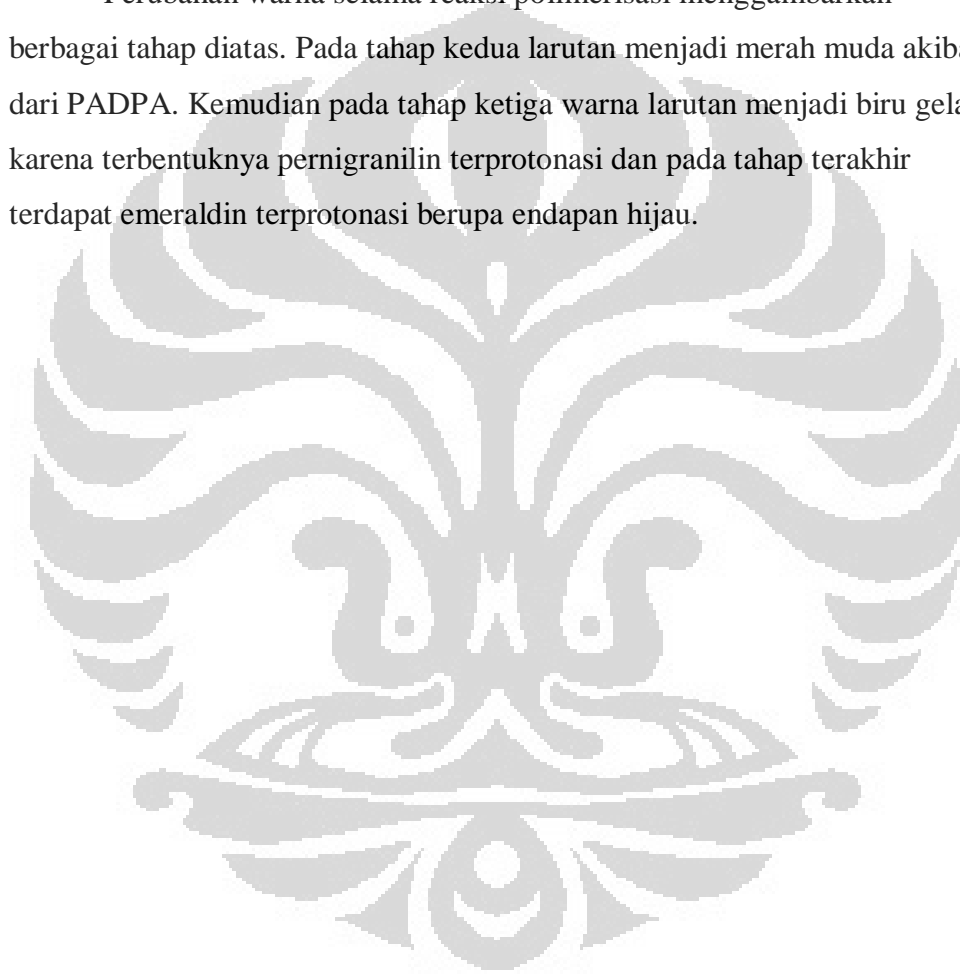
Pada polimerisasi kimiawi digunakan oksidator kimia dalam larutan dan asam proton (contohnya HCl) sebagai dopan. Oksidator yang biasa digunakan ialah amonium peroksodisulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Tahapan inisiasi polimerisasi kimiawi (tahap 1 & 2 Gambar 2.5) sama dengan polimerisasi secara elektrokimia.

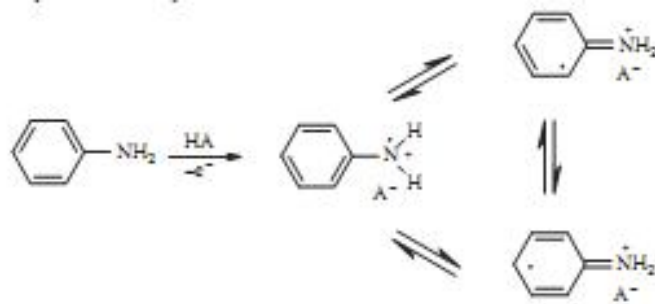
Pada tahap pertama terjadi pembentukan kation radikal dari anilin akibat oksidasi. Tahap pertama ini merupakan tahapan penentu dari laju polimerisasi. Kemudian, pada tahap kedua terjadi kopling antara radikal kation N- dan Para-, walaupun sebenarnya kopling *head-to-tail* (contohnya pada N-para) dominan akan tetapi beberapa kopling pada posisi orto juga terjadi yang akan menyebabkan berkurangnya konjugasi pada hasil polimerisasi. Kemudian, tahap kedua ini diikuti dengan rearomatisasi dari dikation pada p-aminodifenilamin (PADPA). PADPA selanjutnya teroksidasi menjadi dikation diradikal. Pada tahap ini, Gospodinova & Terlemeyzan (1998), menjelaskan secara spesifik bahwa PADPA ini adalah spesi yang akan menjadi *growing site* dan akan segera teroksidasi menjadi N-fenil-1,4-benzokuinondiimin (PBQ) yang ditandai dengan adanya puncak spektroskopi UV-Visible pada panjang gelombang 420nm. Selain itu, pada pembentukan dimer ini, juga ditandai dengan kenaikan pH medium akibat adanya deprotonasi anilin (pKa 4.6) saat anilin teroksidasi.

Tahap ketiga, propagasi (Gambar 2.5) berlangsung dengan penambahan monomer pada ujung rantai melalui proses reduksi-oksidasi antara rantai yang sedang tumbuh (sebagai oksidator) dan anilin (sebagai reduktor) (Gospodinova & Termeyzan, 1998). Produk polymer akhir yang

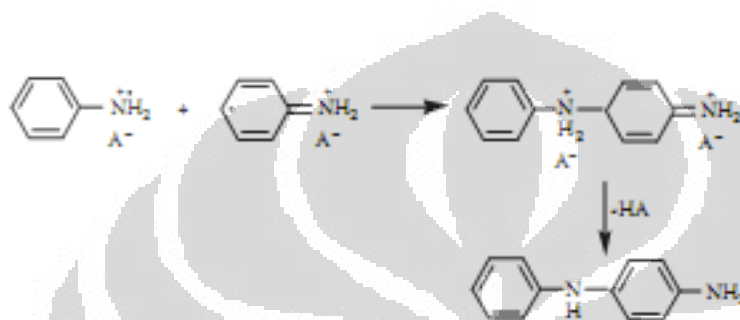
terbentuk (tahap 4, Gambar 2.5), telah banyak dipelajari secara spektroskopi, merupakan bentuk dari oksidasi penuh pernigranilin terprotonasi sebelum menghasilkan produk akhir. Hal ini didasari oleh tingginya kekuatan oksidasi dari  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (2,16 V v.s. Ag/AgCl). Saat oksidan telah dikonsumsi hingga habis, sisa anilin dalam larutan akan mereduksi pernigranilin untuk menghasilkan produk akhir yaitu bentuk emeraldin terprotonasi.

Perubahan warna selama reaksi polimerisasi menggambarkan berbagai tahap diatas. Pada tahap kedua larutan menjadi merah muda akibat dari PADPA. Kemudian pada tahap ketiga warna larutan menjadi biru gelap karena terbentuknya pernigranilin terprotonasi dan pada tahap terakhir terdapat emeraldin terprotonasi berupa endapan hijau.

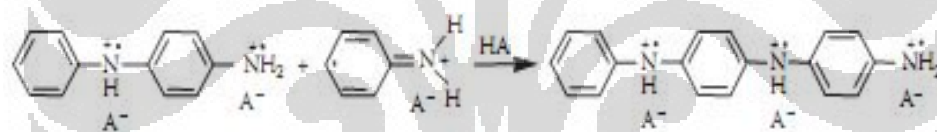




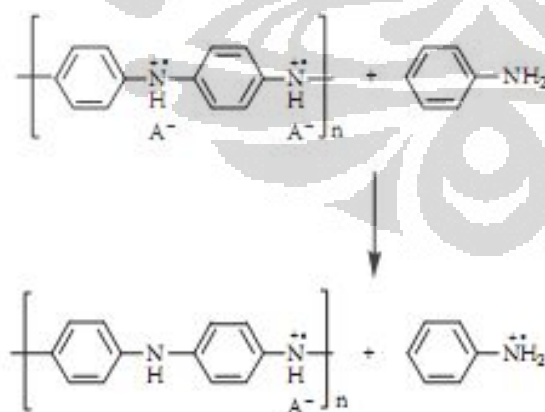
#### Tahap 1. Oksidasi Monomer



#### Tahap 2. Koping Radikal dan Rearomatisasi



#### Tahap 3. Propagasi Rantai

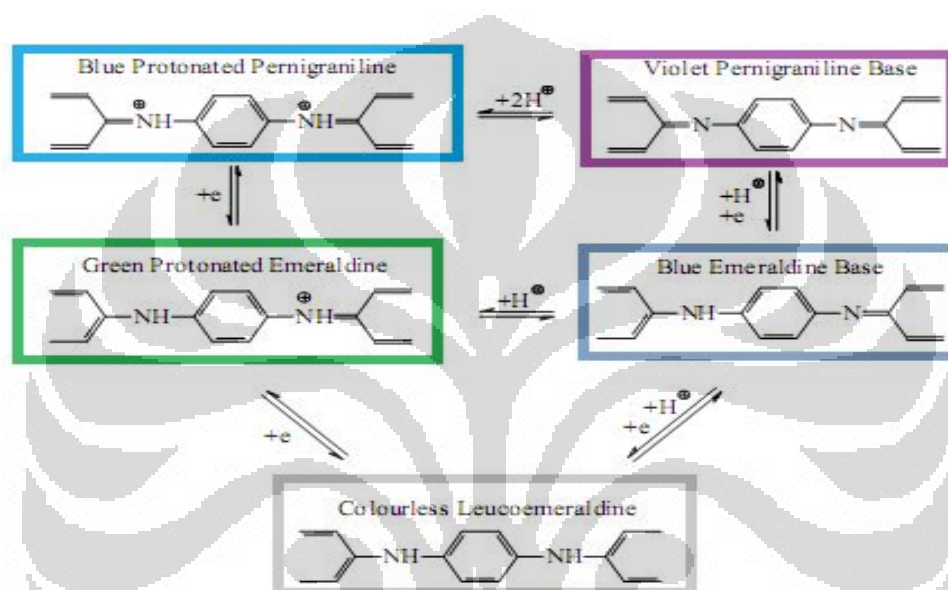


#### Tahap 4. Terminasi

Gambar 2.5 Polimerisasi Anilin Secara Kimiawi (Wallace, dkk., 2009, h. 138-139, 143-144)

### 2.1.3 Bentuk-bentuk Polianilin

Beberapa tingkatan oksidasi PANI ditunjukkan pada Gambar 2.2. Selain dapat terjadi proses oksidasi-reduksi (redoks) yang reversibel pada tingkatan oksidasi tersebut, PANI juga dapat berbentuk basa (tidak terdoping), misalnya emeraldin basa, atau bentuk terprotonasinya yaitu emeraldin-HCl dimana terjadi transfer proton reversibel. Berikut skema reaksi oksidasi-reduksi dan protonasi-deprotonasi PANI:



Gambar 2.6 Skema reaksi oksidasi-reduksi (vertikal) dan reaksi asam-basa (horizontal) (Stejskal, dkk., 1996)

Dari skema diatas, reaksi asam basa berlangsung dari kiri ke kanan dan reaksi oksidasi PANI berlangsung dari bawah ke atas, yaitu:

Leukomeraldin tidak berwarna → Emeraldin (Terprotonasi atau Basa) berwarna hijau/biru → Pernigranilin (Salt atau Basa) berwarna biru/ungu. Perubahan bentuk oksidasi atau transisi dari PANI ini dapat menimbulkan warna yang khas dari setiap spesi. Oleh sebab itu, PANI dapat digunakan dalam berbagai aplikasi elektronik maupun optik.

Potensial standar berbagai bentuk PANI dipengaruhi oleh pH. Menurut hasil penelitian MacDiarmid, dkk. (lihat Farrel, dkk. 2004) standar potensial reduksi Leukoemeraldin (LE) → Emeraldin (ES) dan Emeraldin (ES) → Pernigranilin (PN) terdapat pada persamaan berikut.

$$\text{LE/ES: } E = 0.1298 - 0.058 \text{ pH} \quad (2.1)$$

$$\text{ES/PN: } E = 0.736 - 0.120 \text{ pH} \quad (2.2)$$

## 2.1.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Ukuran Partikel Polianilin

### a. Proses Presipitasi

Ukuran partikel pada endapan dapat dikontrol saat proses presipitasi. PANI, dalam proses sintesisnya, mengalami presipitasi karena endapan final yang dihasilkan tidak larut dengan air (media polimerisasi). Ukuran partikel pada padatan yang mengalami presipitasi sangat beragam. Pada beberapa keadaan ekstrem akan membentuk suspensi koloid, dimana van der Waals partikel kecil terbentuk dan tidak dapat dilihat secara kasat mata. Suspensi koloid tidak dapat disaring maupun dipisahkan dari larutan. Pada keadaan ekstrem lainnya, partikel berdimensi dapat berukuran tertentu yang disebut suspensi kristal. Suspensi kristal terjadi secara spontan dan dapat dipisahkan dari larutan.

Pada proses presipitasi terdapat gaya intermolekul yang merupakan gaya tarik-menarik antar molekul dan dampaknya dominan pada cairan maupun padatan. Secara umum, gaya intermolekul terdiri dari gaya dipol-dipol, dipol-semidipol, dan gaya dispersi atau yang dikenal dengan gaya van der Waals. Gaya dipol-dipol merupakan gaya elektrosatik antara dua molekul polar sedangkan gaya dipol-semidipol terjadi antara molekul polar dengan molekul non polar. Gaya adalah gaya tarik-menarik antar molekul dengan sifat dipol yang sementara. Gaya van der Waals akan semakin besar jika massa molar atau ukuran atom besar dimana elektron terluar akan semakin kurang terikat dengan inti sehingga mudah diganggu oleh molekul tetangganya. Saat endapan mengalami proses presipitasi, dalam keadaan tertentu, gaya van der Waals dapat menyebabkan ukuran partikel semakin besar atau yang disebut dengan peristiwa agregasi.

Ukuran dari endapan dipengaruhi oleh beberapa variabel seperti: kelarutan endapan, temperatur, konsentrasi reaktan, dan kecepatan pencampuran reaktan. Secara kualitatif, ukuran partikel dapat dipengaruhi oleh satu bentuk dari sistem yang disebut *relative supersaturation* (RSS)

dalam persamaan berikut:

$$RSS = \frac{Q-S}{S} \quad (2.3)$$

Keterangan:

Q = Konsentrasi spesies pada waktu tertentu

S = kelarutan pada kesetimbangan

Ukuran partikel saat presipitasi akan berbanding terbalik dengan nilai RSS. Jika RSS besar, maka endapan yang terbentuk menuju ke suspensi koloid. Lain halnya jika Q-S kecil, endapan yang terbentuk cenderung kristal.

Efek dari RSS dapat dijelaskan dengan terperinci dengan mempertimbangkan dua tahap presipitasi, yaitu:

- a. Pembentukan inti: Beberapa ion, atom, atau molekul bergabung menjadi suatu inti yang stabil.
- b. Pertumbuhan inti: Pertumbuhan berlangsung pada inti yang telah terbentuk

Jika pembentukan inti dominan, hal ini menandakan bahwa endapan yang dihasilkan memiliki ukuran partikel kecil yang lebih banyak, namun, hal sebaliknya terjadi jika pertumbuhan inti yang lebih dominan. Pembentukan dan pertumbuhan inti dipengaruhi beberapa faktor seperti: (Skoog, West, Holler, 1996, h. 82-83).

- **Keasaman Medium (pH)**

Keasaman medium akan mempengaruhi ukuran endapan. Pengaruh pH dapat menyebabkan kenaikan dan penurunan RSS. Oleh sebab itu, faktor ini menjadi penting dalam menentukan ukuran partikel yang terbentuk, baik suspensi koloid maupun kristalin.

- **Temperatur**

Temperatur dapat menurunkan kelarutan (S) dan menyebabkan nilai RSS semakin kecil. Hal ini mengakibatkan partikel yang yang didapatkan juga semakin besar.

Temperatur dapat mempengaruhi kecepatan reaksi oksidasi anilin, kelarutan anilin, dan intermediet polimerisasi (Stejskal, dkk., 2010). Kenaikan maupun penurunan temperatur dapat mempengaruhi nanostruktur yang terbentuk. Contohnya, PANI rantai panjang dengan sedikit cabang akan dihasilkan pada temperatur pencampuran reagen yang tinggi dan hal sebaliknya terjadi pada temperatur yang rendah.

- **Stirer**

Penambahan larutan secara perlahan-lahan yang disertai pengadukan dapat meningkatkan kelarutan (S) dan akan memperkecil nilai RSS dimana berujung pada ukuran partikel yang besar. Pengadukan juga dapat menyebabkan ukuran partikel PANI semakin besar. Hal ini diindikasikan karena waktu sentuh anilin dengan oksidan yang cepat dapat mempercepat pertumbuhan rantai.

- **Konsentrasi Reagen**

Pengenceran atau penurunan konsentrasi (Q) larutan dapat menaikkan kelarutan (S) yang menyebabkan ukuran partikel akan semakin besar (RSS semakin kecil) dan partikel kristalin yang terbentuk.

**b. Rasio mol APS/Anilin**

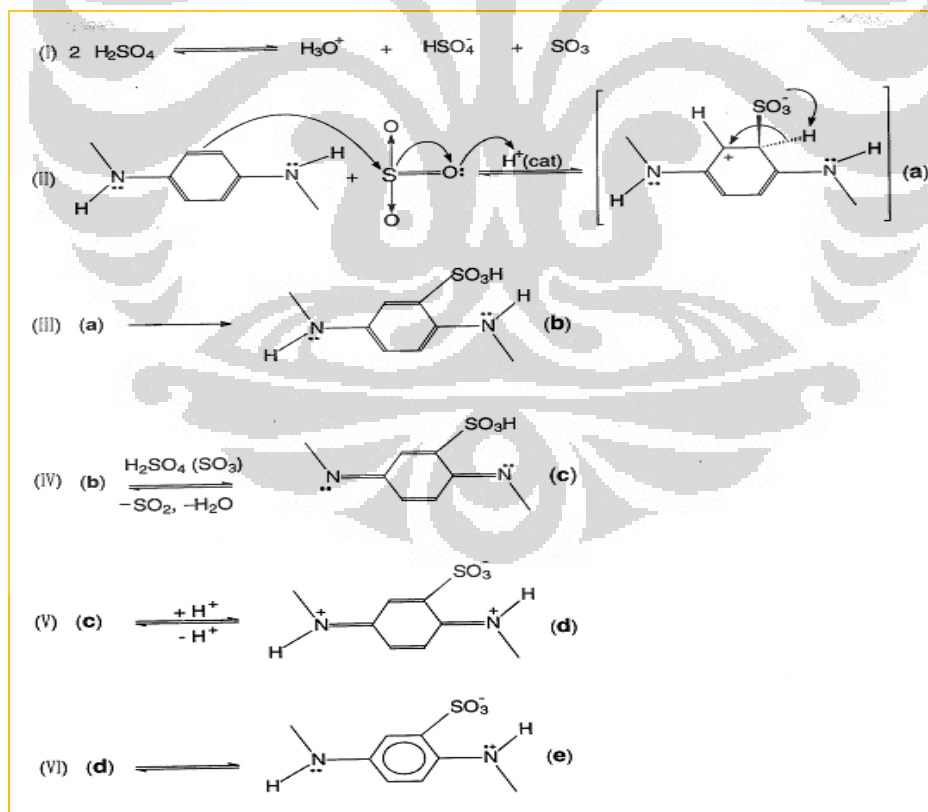
Penurunan jumlah APS (oksidan) dapat menurunkan jumlah produk samping asam sulfat dan kelebihan anilin netral dapat menghasilkan asam dalam jumlah besar. Kedua hal inilah menjadi tolak ukur dalam pembentukan PANI nanostruktur satu dimensi. Oleh sebab itu, penggunaan APS berlebih atau secara stokiometri (Gambar 2.3) rasio mol APS/Anilin melebihi 1,25 tidak akan mempengaruhi morfologi apapun pada PANI (Stejskal, Sapurina, dan Trochova, 2010).



### 2.1.5 PANI Tersulfonasi

Modifikasi dengan memasukkan gugus  $-SO_3H$  kedalam rantai PANI dapat meningkatkan sensitivitas, kelarutan, dan kestabilannya. Umumnya sulfonasi ini dilakukan dengan menggunakan reagen seperti  $H_2SO_4$  *fuming*, CSA (asam sulfoklorida), dan sulfur trioksida/kompleks trietil fosfat dengan tingkat keberhasilan sulfonasi pada cincin PANI mencapai 50-70% (Yue, Gordon, & Epstein, 1992).

Sulfonasi PANI terjadi melalui reaksi substitusi aromatik elektrofilik. Substitusi elektrofilik adalah reaksi dimana suatu elektrofil disubstitusikan untuk menggantikan satu atom hidrogen pada cincin aromatik. Sulfonasi merupakan masuknya gugus sulfonat ( $-SO_3H$ ) pada gugus aromatik (Fessenden & Fessenden, 1986). Berikut mekanisme reaksi sulfonasi pada leucoemeraldin basa (rantai dengan unit amina penuh) menggunakan asam sulfat *fuming* yang diajukan oleh Wei, Bobeczko, & Epstein (1995):



Gambar 2.7 Mekanisme Reaksi Sulfonasi PANI (Wei, Bobeczko, & Epstein, 1995)

Gambar 2.7 menjelaskan mekanisme sulfonasi pada unit berulang PANI terdeprotonasi. Pada tahap (I), dua molekul asam sulfat akan saling berinteraksi untuk menghasilkan proton ( $H^+$ ), anion dari asam sulfat, dan molekul sulfur trioksida. Tahap (II) menjelaskan mengenai oksidasi dari unit anilin oleh  $SO_3$  yang dikatalis oleh  $H^+$  untuk menghasilkan intermediet, (a). Intermediet (a) ini, pada tahap selanjutnya (III), akan terjadi penataan ulang menjadi bagian yang lebih stabil, leukoemeraldin basa tersulfonasi. Pada tahap (IV) satu unit berulang (b) akan mengalami oksidasi oleh asam sulfat *fuming* menjadi unit quinoid, (c). Selanjutnya pada tahap (V), unit quinoid ini akan terprotonasi baik yang didonasikan oleh asam sulfat maupun proton dari larutan untuk menghasilkan bagian bipolaron dimana selanjutnya akan terjadi perputusan dan membentuk dua polaron.

Mekanisme sulfonasi dengan asam sulfat *fuming* pada emeraldin basa (rantai dengan unit setengah bagian amina dan bagian lainnya imina) dan pernigranilin basa (rantai dengan unit imina) menyerupai mekanisme pada leukoemeraldin basa. Namun sebelumnya, bagian quinoid dari kedua tingkat oksidasi inilah yang mengalami protonasi yang disebabkan oleh adanya muatan positif yang delokalisasi ke dalam cincin quinoid akibat adanya ikatan konjugasi dari orbital- $p_z$  nitrogen dengan orbital- $\pi$  cincin  $C_6$ . Muatan positif tersebut kemudian beresonansi di antara cincin quinoid terprotonasi dengan nitrogen. Unit berulang imin terprotonasi akan terdeaktivasi untuk menjadi bentuk awal sebelum substitusi elektrofilik aromatik pada reaksi sulfonasi.

Saat unit berulang amina pada emeraldin dan pernigranilin basa terprotonasi oleh asam sulfat, ikatan N-H tipe  $sp^3$  baru akan terbentuk akibat adanya lokalisasi muatan positif pada atom nitrogen karena ikatan konjugasi berkurang. Hal ini menyebabkan muatan positif dari cincin benzena akan berkurang. Dari sini maka dapat disimpulkan kemudahan urutan reaksi sulfonasi ialah sebagai berikut.

Leukoemeraldin Basa > Emeraldin Basa > Pernigranilin Basa

## 2.2 Logam Krom (VI)

Kromium (Cr), memiliki konfigurasi  $[\text{Ar}]4s^13d^5$  dan berat molekul sebesar  $52 \text{ g. mol}^{-1}$ , merupakan logam yang sangat reaktif dan berada dalam beberapa tingkat oksidasi (II, III, VI) dalam medium aqueous. Kromium biasanya digunakan sebagai bahan campuran baja atau logam lainnya atau dalam penyepuhan logam agar logam yang disepuh mempunyai permukaan yang halus dan mencegah adanya korosi. Semua komponen krom memiliki warna yang khas. Senyawa dari krom yang paling umum adalah natrium dan kalium kromat atau bikromat. Senyawa ini sering ditemukan dipembuangan air limbah dalam dua bentuk oksidasi, yaitu Cr(III) dan Cr(VI) dimana terdapat perbedaan tingkat toksisitas diantara kedua valensi tersebut. Cr(VI) sangat beracun dan mudah termobilisasi dalam air tanah pada pH tertentu. Cr(VI) terbukti dapat menimbulkan kanker, selain itu, Cr(VI) dapat menimbulkan kerusakan pada septum nasal, otak, dan jantung (Ansari, 2006).

Cr(VI) dihasilkan oleh limbah industri yang bekerja dalam bidang *electroplating*, pewarnaan kulit, dan penyepuhan logam. Cr(VI) lebih toksik daripada Cr(III). Ambang batas konsentrasi Cr(VI) pada air limbah buangan sebesar 1 ppm sebelum dilepas kelautan menurut World Health Organization (WHO) batas toleransinya dalam air minum ialah  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  [World Health Organization (WHO), *Guidelines for drinking-water quality, Recommendations (WHO, Geneva) 3/e (2004) 334*], akan tetapi, pada air yang terkontaminasi Cr(VI) dengan kandungan tinggi akan sangat berbahaya.

Cr(VI) dapat berada dalam berbagai berbentuk anionik ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ , atau  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) bergantung pada pH dalam medium air dan konsentrasinya. Pada media yang sangat asam ( $\text{pH} < 1$ ), ion Cr(VI) dominan berbentuk  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{pK}_1 = 6.51$  and  $\text{pK}_2 = 5.65$ ). Pada pH diantara 2 dan 6 terjadi kesetimbangan antara  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dengan  $\text{HCrO}_4^-$ . Dalam kondisi alkali ( $\text{pH} > 8$ ), bentuknya menjadi anion kromat. Kesetimbangan antara kromat dan bikromat dalam air dapat dilihat pada reaksi berikut:



Cr(VI) dalam bentuk ion dikromat ( $\text{pH} < 6$ ) bersifat sangat oksidatif. Kemampuannya inilah yang menyebabkan sifatnya yang sangat toksik dan dapat menyebabkan kanker. Apabila telah masuk ke dalam kulit, ion ini dapat bereaksi dalam tubuh atau sistem biologis.

Toksisitas Cr(III) meningkat jika tersedia dalam konsentrasi tinggi. Cr(III) secara alamiah terdapat dalam sayuran, buah-buahan, daging, ragi, dan beras. Cr(III) lebih stabil, dapat diendapkan (menjadi endapan hidroksida dengan cara mengatur pH larutan), dapat diimobilisasi lebih mudah, dan lebih tidak toksik bila dibandingkan dengan Cr(VI). Banyak sekali penelitian yang dilakukan untuk mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) agar dapat menghilangkan atau mengurangi kadarnya dari lingkungan (Ansari, 2006). Salah satunya ialah yang dilakukan oleh Farrrel & Breslin (2006) dengan menggunakan film ES yang dipaparkan dengan larutan Cr(VI). Spektrum serapan *UV-Visible* dari Cr(VI) menunjukkan adanya kenaikan dan penurunan absorbansi pada panjang gelombang 246 nm dan 351 nm. Selain itu, melalui pendekatan lain, Olad & Nabavi (2007) menggunakan bubuk EB yang dipaparkan langsung ke dalam larutan Cr(VI) membuktikan bahwa semakin lama waktu paparan bubuk emeraldin basa dalam larutan Cr(VI), maka makin banyak Cr(VI) yang tereduksi menjadi Cr(III). Selain menggunakan bubuk EB, Olad & Nabavi (2007) juga menggunakan film PANI bentuk leukoemeraldin. Dari penelitian tersebut, leukoemeraldin terbukti menjadi agen pereduksi yang lebih kuat bila dibandingkan dengan emeraldin basa karena leukoemeraldin memiliki gugus amina yang lebih banyak dan dapat mentransfer elektron lebih banyak.

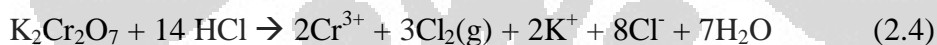
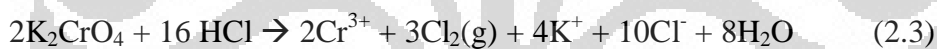
### 2.2.1 Reduksi krom (VI)

Berikut beberapa potensial reduksi dari beberapa tingkatan oksidasi krom:

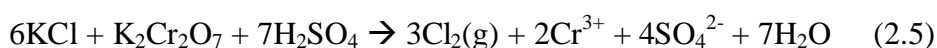
Tabel 2.1 Potensial Reduksi Krom (Skoog, West, Holler, 1996)

Reaksi Setengah Sel	E° (V)
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(s)}$	-0,744
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Dari tabel diatas, dapat disimpulkan bahwa krom(VI) lebih mudah direduksi bila dibandingkan dengan tingkat oksidasi lainnya. Reduksi krom(VI) dapat dilakukan dengan mereaksikan kromat atau dikromat padat dengan asam klorida pekat, yang ditandai dengan adanya pelepasan klor, menghasilkan larutan yang mengandung ion krom(III).



Selain dengan penambahan asam klorida pekat, penambahan asam sulfat pekat dan suatu klorida (uji kromil klorida) dapat digunakan dalam mereduksi Cr(VI) dalam jumlah sedikit. Klorida padat dicampurkan dengan padatan kalium dikromat dan ditambahkan asam sulfat pekat hingga volume tertentu dan campuran tersebut kemudian dipanaskan perlahan. Uap yang keluar mengandung klor bebas dan terjadi reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III).



(Svehla, 1985)

### 2.3 Spektrofotometer Uv-Vis

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 transmittan (%T), sedangkan absorban diperoleh berdasarkan transmittan tersebut, yaitu  $A = -\log \%T$ .

Grafik yang dihasilkan setelah pengukuran dengan Spektrofotometer Uv-Vis berupa penjabaran antara absorbansi dengan panjang gelombang. Panjang gelombang yang khas pada setiap absorbansi tertentu dapat menggambarkan beberapa transisi elektronik yang spesifik dari sampel yang diukur.

### 2.4 Spektroskopi FT-IR

Spektroskopi FT-IR (*fourier transform infrared*) merupakan salah satu teknik analitik yang sangat baik dalam proses identifikasi struktur molekul suatu senyawa. Komponen utama spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yang mempunyai fungsi menguraikan (mendispersi) radiasi inframerah menjadi komponen-komponen frekuensi. Sampel yang dikenakan dengan radiasi infra merah akan mengabsorpsi radiasi tersebut akan tetapi radiasi yang diserap tersebut tidak cukup mengandung energi untuk mengeksitasi elektron, namun akan menyebabkan membesarnya amplitudo getaran (vibrasi) dari atom-atom yang terikat satu sama lain yang membentuk suatu ikatan molekul. Keadaan ini disebut dengan vibrasi tereksitasi. Vibrasi dari setiap ikatan pada senyawa organik memiliki intensitas dan panjang gelombang yang spesifik. Oleh sebab itu, dengan menggunakan instrumen ini diharapkan gugus-gugus fungsi dari sampel dapat diketahui.

## 2.5 Particle Size Analyzer (PSA)

*Particle size analyzer* didasari oleh difraksi sinar laser dan disertai dengan pantulan sinar paralel dari partikel yang diukur pada medium dispersinya. Alat ukur sistem optis digunakan untuk menentukan intensitas distribusi spasial dari cahaya terhambur yang diakibatkan oleh sinar laser. Distribusi ukuran partikel dapat diketahui dari intensitas distribusi parsial dari cahaya terhambur tersebut. Alat ukur sistem optis terdiri dari lensa kondenser yang berfungsi sebagai alat penghambur cahaya dimulai dari sudut  $0^\circ$  hingga  $40^\circ$  dan sensor optis yang berfungsi sebagai detektor intensitas distribusi cahaya yang memasuki detektor tepat pada titik fokus pada lensa kondenser. PSA menyajikan distribusi ukuran partikel yang disertai dengan jumlah atau volume dari ukuran-ukuran partikel tersebut.

## 2.6 Scanning Electron Microscope (SEM)

*Scanning Electron Microscope* menggunakan sinar terfokus dengan elektron berenergi tinggi untuk menghasilkan berbagai sinyal pada permukaan padatan. Sinyal yang berasal dari interaksi elektron-sampel menggambarkan informasi tentang sampel termasuk morfologi eksternal (tekstur) dan struktur kristal. Dalam sebagian besar aplikasi, data dikumpulkan melalui area tertentu dari permukaan sampel dan gambar 2-dimensi yang dihasilkan menampilkan sebagian dari bentuk sampel. Area dengan lebar mulai dari kira-kira 1 cm sampai 5 mikron dapat dicitrakan dalam SEM (perbesaran mulai dari 20X menjadi sekitar 30.000X dengan resolusi dari 50 sampai 100 nm).

## BAB 3 METODE PENELITIAN

Langkah-langkah yang dilakukan pada penelitian ini adalah:

1. Membuat PANI (emeraldin terprotonasi) dalam berbagai variasi rasio APS/anilin, konsentrasi HCl, konsentrasi larutan pencampuran, dan temperatur.
2. Melakukan uji ukuran partikel emeraldin terprotonasi dengan *Particle Size Analyzer* (PSA) dan melakukan uji *Scanning Electron Microscope* (SEM) terhadap ukuran partikel emeraldin terprotonasi terkecil.
3. Mensintesis emeraldin basa dari emeraldin terprotonasi dengan ukuran partikel optimum melalui variasi waktu kontak.
4. Mensulfonasi bentuk emeraldin basa dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat serta karakterisasinya dengan spektrofotometri UV-Vis dan FT-IR.
5. Melakukan karakterisasi emeraldin basa dan bentuk sulfonasi dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat yang diujikan pada ion krom (VI) dengan spektrofotometri UV-Vis.

### 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, dan *sentrifuge*. Peralatan karakterisasi digunakan FT-IR dan spektrofotometri UV-Vis. Sedangkan untuk penentuan ukuran dilakukan dengan menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA). Selanjutnya morfologi dari ukuran partikel optimum diukur menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain : anilin, ammonium peroksodisulfat (APS), asam klorida pekat, asam sulfat pekat, aseton, N-metil pirolidon (NMP), metanol, larutan NaOH 0,1 M, bubuk seng, aseton teknis, metanol teknis, aquades, larutan K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



## 3.2 Preparasi larutan

### 3.2.1. Larutan Ammonium Peroksodisulfat (APS) ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Larutan ammonium peroksodisulfat (APS) dibuat tanpa terlebih dahulu membuat larutan induknya dan larutan yang digunakan masih dalam keadaan *fresh*. Sejumlah padatan yang diperlukan ditimbang lalu dilarutkan dalam sejumlah volume aquades sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan.

### 3.2.2 Larutan Asam Klorida (HCl)

Larutan HCl dalam berbagai Konsentrasi yang digunakan dibuat dari larutan induk HCl 6 N yang diperoleh dengan pengenceran HCl pekat *fuming* (33%) menggunakan aquades. Selanjutnya larutan HCl dengan konsentrasi lainnya didapatkan dari melarutkan larutan induk dengan aquades. Larutan HCl dengan berbagai konsentrasi tersebut kemudian distandarisasi dengan larutan standar boraks dan indikator metilmerah.

### 3.2.3 Pemurnian Anilin

Anilin yang akan digunakan terlebih dahulu dimurnikan dengan cara destilasi, yaitu dengan memasukkan 9 gr serbuk seng (Zn) dan 12 ml anilin kedalam labu destilasi kemudian labu tersebut dipanaskan dalam heating mantel dan proses destilasi dilakukan dalam kondisi vakum.

### 3.2.4 Larutan NaOH

Larutan NaOH 0,1 M dibuat dengan menimbang 0,1999 gr NaOH dan dilarutkan kedalam labu ukur 50 ml hingga tanda batas. Larutan NaOH tersebut distandardisasi dengan KHP menggunakan indikator fenolftalein.

### 3.2.5. Larutan NMP (N-metil Pirolidon)

Larutan NMP dengan pengenceran menggunakan aquades dalam volum tertentu dibuat sebagai pelarut untuk karakterisasi dengan spektrofotometri UV-Vis.

### 3.2.6 Larutan Induk $K_2Cr_2O_7$

Larutan induk  $K_2Cr_2O_7$  dibuat dengan menimbang 10 gr padatan  $K_2Cr_2O_7$  dan dilarutkan kedalam labu 500 ml hingga tanda batas dengan aquades (pH = 3 dengan penambahan  $H_2SO_4$  pekat). Larutan  $K_2Cr_2O_7$  konsentrasi lainnya didapatkan dari pengenceran larutan induk dengan aquades (pH = 3 dengan penambahan  $H_2SO_4$  pekat (95-97%)).

## 3.3 Eksperimental

### 3.3.1 Pembuatan Emeraldin Terprotonasi

Pembuatan emeraldin terprotonasi dilakukan dalam suhu ruang dengan melarutkan 0,2 M anilin hasil destilasi dalam labu ukur 10 ml dengan larutan HCl konsentrasi tertentu (0,2 ml; 2,18 mmol). Larutan tersebut lalu dikocok hingga homogen. Selanjutnya, 0,25 M APS dilarutkan dalam labu ukur 10 ml dengan larutan HCl konsentrasi tertentu (0,57 gr; 2,5 mmol). Pada kondisi ini, rasio mmol APS/anilin adalah 1,15. Larutan lalu dikocok hingga homogen. Larutan 0,2 M anilin kemudian dimasukkan kedalam beaker 100ml dan dengan stirer menyala, larutan 0,25 M APS dimasukkan perlahan dalam suhu ruang (27-28°C). Larutan distirer skala 1 selama ~45 detik kemudian dibiarkan untuk berpolimerisasi selama satu malam. Pada hari berikutnya, emeraldin terprotonasi disentrifuge dan dicuci dengan menggunakan HCl 0,2 M dan aseton teknis hingga filtrat jernih. Emeraldin terprotonasi kemudian dikeringkan dalam oven suhu 60°C hingga kering. Terakhir, berat padatan kering ditimbang. % Yield = (Berat Polimer / Berat Monomer)

#### 3.3.1.1 Pendekatan Awal Pengaruh Rasio APS/Anilin dan Konsentrasi HCl

Selain rasio APS/anilin sebesar 1,15 pada pembuatan emeraldin terprotonasi diatas, dilakukan variasi sintesis emeraldin terprotonasi dengan rasio mol APS/anilin menjadi 0,92 (2 mmol APS/2,18 mmol anilin) dan 1,38 (3 mmol APS /2,18 mmol Anilin). Pada rasio mmol tersebut, pelarutan anilin dan APS dipelajari pada konsentrasi HCl 0,2 M dan 1 M.

### 3.3.1.2 Pengaruh Konsentrasi HCl

Cara kerja yang dilakukan sama pada pembuatan emeraldin terprotonasi, dengan menggunakan rasio mol APS/anilin adalah 1,15 (2,5 mmol APS/2,18 mmol anilin). Namun pelarutan anilin dan APS divariasikan pada HCl konsentrasi 0,2 M (mmol APS/anilin:HCl = 1,15:3,96), 1 M (1,15:19,8), 2,0 M (1,15:39,6) dan 3,0 M (1,15:59,6).

### 3.3.1.3 Pengaruh Rasio mmol APS/Anilin

Cara kerja yang dilakukan sama pada pembuatan emeraldin terprotonasi dan dilakukan dari rasio mmol APS/anilin:HCl = 1,15:59,6. Variasi perbandingan mmol APS/anilin dilakukan pada rasio mmol APS/anilin 1,15; 0,57; 0,29; 0,07 dengan mereaksikan anilin 0,2 ml (2,18 mmol) dengan APS 0,57 gr (2,5 mmol); 0,285 gr (1,25 mmol) ; 0,145 gr (0,625 mmol) ; 0,0356 gr (0,156 mmol) APS dalam HCl 3,0 M (59,6 mmol).

### 3.3.1.4 Pengaruh Konsentrasi Reaktan

Pengaruh konsentrasi reaktan dipelajari dengan perbandingan mmol APS/anilin:HCl tetap, yaitu dilakukan melalui dua pendekatan:

- a. **Penurunan Konsentrasi Reagen dari Perbandingan mmol (APS/anilin:HCl) 0,29:59,6.** Pengaruh penurunan konsentrasi reagen dipelajari dengan menggunakan rasio APS/anilin:HCl 0,29:29,7; 0,29:29,85; 0,29:29,92; 0,29:29,96; 0,29:29,98. Konsentrasi APS/anilin ( $\times 10^{-2}$ ) yang digunakan adalah 6,25 M/21,8 M; 3,12 M/10,9 M; 1,56 M/5,5M; 0,78 M/2,7 M, dan 0,39 M/1,4 M menggunakan HCl 3 M.
- b. **Kenaikan Konsentrasi Reagen dari Perbandingan mmol (APS/anilin:HCl) 0,07:59,6.** Pengaruh penurunan konsentrasi reagen dipelajari dengan menggunakan rasio APS/anilin:HCl 0,07:29,70; 0,07:29,40; 0,07:28,80. Konsentrasi APS/anilin ( $\times 10^{-2}$ ) yang digunakan adalah 0,78 M/21,8 M; 1,56 M/44,6 M; 3,12 M/87,2 M dalam HCl 3 M

### 3.3.1.5 Pengaruh Temperatur Reaksi

Prosedur yang dilakukan sama dengan pembuatan emeraldin terprotonasi dengan perbandingan mmol APS/anilin:HCl = 0,07:59,6 akan tetapi suhu polimerisasi dilakukan pada suhu ruangan (27-28°C) dan 5°C.

### 3.3.2 Pembuatan Emeraldin Terprotonasi pada Kondisi Ukuran Partikel Optimum dalam Skala Besar

Prosedur yang dilakukan sama dengan pembuatan emeraldin terprotonasi dengan perbandingan mmol APS/anilin:HCl 0,07:59,6. Konsentrasi APS/anilin  $3,12 \times 10^{-2}$  M/ $87,2 \times 10^{-2}$  M dalam HCl 3M.

### 3.3.3 Pembuatan Emeraldin Basa

Emeraldin basa dibuat dengan mencampurkan 0,09 g emeraldin terprotonasi dengan 5 ml NaOH 0,1 M dan mengaduknya selama 30 menit, 1 jam, 3 jam, 5 jam. Kemudian bubuk yang terbentuk *disentrifuge* dan dicuci dengan 7,5 ml larutan NaOH 0,1 M dan 7,5 ml aquades. Lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C dan ditimbang.

### 3.3.4 Pembuatan Emeraldin Tersulfonasi 1

Pembuatan emeraldin tersulfonasi dilakukan dengan mereaksikan 0,1 gr (1,074mmol; Mr=92 gr/mol) emeraldin basa dengan 1,4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat (25,48mmol; 97%) sambil diaduk pada suhu 5°C, lalu diaduk selama 2 jam. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam 10 ml metanol dan diletakkan dalam bak es pada suhu 10-20°C. Selanjutnya 5 ml aseton ditambahkan ke dalam larutan tersebut. Bubuk yang terbentuk *disentrifuge* dan dicuci dengan metanol sampai memperoleh filtrat jernih. Bubuk dikeringkan dalam oven pada suhu 50-60°C selama 12 jam dan ditimbang beratnya.

### 3.3.5 Pembuatan Emeraldin Tersulfonasi 2

Pembuatan emeraldin tersulfonasi dilakukan dengan mereaksikan 0,1 gr (1,074mmol; Mr=92 gr/mol) emeraldin basa dengan 2,85 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat (51,87mmol; 97%) sambil diaduk pada suhu 5°C, lalu diaduk selama 2

jam. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam 10 ml metanol dan diletakkan dalam bak es pada suhu 10-20°C. Selanjutnya 5 ml aseton ditambahkan kedalam larutan tersebut. Bubuk yang terbentuk *disentrifuge* dan dicuci dengan metanol sampai memperoleh filtrat jernih. Bubuk dikeringkan dalam oven pada suhu 50-60°C selama 12 jam dan ditimbang beratnya.

### **3.3.6 Karakterisasi PANI**

#### **3.3.6.1 Pengukuran PANI Menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA)**

PANI bentuk emeraldin terprotonasi didispersikan dalam air dan diultrasonifikasi kemudian dilakukan uji ukuran partikel dengan menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA).

#### **3.3.6.2 Pengujian Morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM)**

PANI bentuk emeraldin terprotonasi dengan ukuran partikel optimum dilakukan uji morfologi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

#### **3.3.6.3 Karakterisasi PANI/ Modifikasi PANI dengan Spektrofotometri UV-Vis**

Semua bentuk PANI maupun PANI termodifikasi dilarutkan dalam pelarut NMP/aquades sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis.

#### **3.3.6.4 Karakterisasi PANI/ Modifikasi PANI dengan FT-IR**

Pengukuran dengan FT-IR dilakukan dengan menumbuk bubuk PANI bersama bubuk KBr kemudian dibuat pelet dan diukur persen transmittannya.

#### **3.3.6.5 Karakterisasi Persen Konversi Sulfonasi**

Persen konversi sulfonasi dilakukan dengan melihat massa hasil produk emeraldin tersulfonasi untuk melihat seberapa besar gugus sulfonat (-SO<sub>3</sub>H) yang telah masuk dalam rantai PANI.

### 3.7 Aplikasi PANI dalam mereduksi Cr(VI)

Bentuk PANI yang digunakan dalam mereduksi Cr(VI) adalah emeraldin basa dan emeraldin tersulfonasi. Reduksi Cr(VI) oleh PANI pada penelitian ini terdiri dari tiga bentuk, yaitu uji pengaruh penambahan larutan Cr(VI) pada larutan PANI, uji kapasitas dan kecepatan reduksi Cr(VI) dengan bubuk PANI.

Uji pengaruh penambahan larutan Cr(VI) terhadap PANI dilakukan dengan melarutkan bubuk PANI dalam NMP/akuades (larutan 1) dan mencampurkan 2 ml larutan 1 dengan 0,5 ml larutan  $K_2Cr_2O_7$  0, 50, dan 100 ppm. Campuran ini disebut sebagai larutan 2. Kemudian absorbansi larutan 2 diukur dengan spektrofotometri UV-Vis.

Uji kapasitas PANI dalam mereduksi Cr(VI) dilakukan dengan mencampurkan 0,01 gr bubuk PANI dengan 10 ml 250 ppm larutan  $K_2Cr_2O_7$  dan dalam waktu 30 menit kemudian padatan disaring dari larutan. Absorbansi Cr(VI) yang belum tereduksi menjadi Cr(III) diperoleh dengan mengukur absorbansi filtrat dengan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 256 nm dan 350 nm.

Uji kecepatan PANI dalam mereduksi Cr(VI) dilakukan dengan memamparkan 0,01 gr bubuk PANI dengan 10 ml 100 ppm larutan  $K_2Cr_2O_7$  dan dalam waktu tertentu kemudian padatan disaring dari larutan. Absorbansi Cr(VI) yang belum tereduksi menjadi Cr(III) diperoleh dengan mengukur absorbansi filtrat dengan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 256 nm dan 350 nm.

## **BAB 4 PEMBAHASAN**

### **4.1 Emeraldin Terprotonasi (ES)**

*Bulk Polymerization* merupakan metode yang paling sederhana dalam mensintesis Polianilin (PANI), yaitu dengan langsung mencampurkan anilin dengan oksidan dalam medium asam pada suhu ruang yang disertai dengan pencucian dan pengeringan padatan. Hasil dari sintesis PANI ini merupakan bentuk Emeraldin terprotonasi (ES) berupa bubuk berwarna hijau. Pencucian bubuk PANI, pada penelitian ini, dilakukan dengan menggunakan HCl 0,2 M dan aseton. HCl 0,2 M berfungsi untuk menghilangkan residu monomer, oksidan, dan produk-produk terdekomposisi lainnya, juga menyeragamkan protonasi PANI dengan adanya *counter ion* Cl<sup>-</sup>. Sedangkan aseton digunakan untuk menghilangkan intermediet dengan berat molekul rendah dan oligomer. Selain itu, pencucian dengan aseton dapat mengurangi agregasi padatan PANI sehingga diharapkan mendapatkan bubuk yang halus (Stejskal, dkk., 2002).

Dalam proses sintesis, larutan diaduk selama ~45 detik untuk menghomogenkan larutan. Jika pengadukan tetap dilakukan selama waktu polimerisasi, material nano yang dihasilkan akan teragregasi dan dapat menghasilkan granular jika kecepatannya dinaikan. Pengaruh dari pengadukan ini dapat dikarakterisasi dengan menggunakan analisis ukuran partikel (Li & Kaner, 2006), sehingga distribusi partikel dapat diketahui melalui *Particle Size Analyzer* (PSA). PSA dapat merepresentasikan jumlah puncak dispersi ukuran partikel rata-rata (rata-rata diameter partikel dari setiap distribusi ukuran partikel dalam 100% Vol.), ukuran partikel dominan (diameter partikel yang memiliki distribusi terbesar dalam 100% Vol.), dan diameter 100% Vol. (batas diameter partikel yang jumlah telah mencapai 100% Vol.). Instrumen PSA yang digunakan pada penelitian ini memiliki limit deteksi sebesar 0,4 $\mu$ m.

Pengaruh kondisi polimerisasi terhadap ukuran partikel yang dipelajari dalam penelitian ini ialah menggunakan variasi konsentrasi HCl, rasio mmol APS/anilin, konsentrasi reagen, dan temperatur yang ditinjau dari sudut pandang proses mekanisme polimerisasi dan presipitasi polimer. Keberhasilan reaksi polimerisasi dikarakterisasi dengan UV-Vis dan FT-IR. Ukuran partikel terkecil

yang diperoleh dari distribusi ukuran partikel menggunakan PSA, selanjutnya diuji morfologi dari ukuran partikel terkecil menggunakan SEM.

#### **4.1.1 Ukuran Partikel Emeraldin terprotonasi (ES)**

Banyak parameter yang mempengaruhi ukuran partikel dan morfologi nanomaterial PANI, seperti konsentrasi reaktan (APS dan anilin) dan rasionya, temperatur, jenis asam yang digunakan dalam protonasi PANI, dan adanya penambahan senyawa lain. (Konyushenko, dkk., 2010). Parameter-parameter tersebut berpengaruh pada proses polimerisasi polianilin (PANI). Melalui proses tersebut dapat dipelajari karakteristik yang berhubungan dengan pembentukan *growing site*, panjang rantai yang terbentuk, dan peristiwa agregasi pada nanomaterial PANI. Oleh sebab itu, penelitian ini mempelajari berbagai kondisi polimerisasi dan hubungannya dengan ukuran partikel PANI. Selain itu juga dapat dilihat distribusi partikel yang terbentuk dengan menggunakan PSA.

##### **4.1.1.1 Pendekatan Awal Pengaruh Rasio mmol APS/anilin dan Konsentrasi HCl**

Untuk melihat pengaruh rasio mmol APS/anilin dan konsentrasi HCl terhadap ukuran partikel emeraldin terprotonasi maka pada penelitian ini dilakukan pendekatan awal yang selanjutnya akan digunakan pada perlakuan berikutnya.

Umumnya, sintesis PANI yang menghasilkan morfologi nanofiber maupun nanotube secara *bulk polymerization* dilakukan dengan rasio APS/anilin = 1 dengan menggunakan HCl 1 M (Ding, dkk., 2006) atau menggunakan rasio APS/anilin yang kecil, yaitu 0,25 (Laslau, dkk., 2009). Pada penelitian ini, dilakukan pendekatan awal dengan memvariasikan rasio APS/anilin dan konsentrasi HCl 0,2 M dan 1 M. Rasio dengan persen yield terbesar yang akan digunakan pada perlakuan berikutnya. Persen konversi terbesar yang diperoleh (Tabel 4.1) digunakan untuk percobaan selanjutnya karena jumlah padatan PANI yang besar.



Tabel 4.1 Pendekatan Awal Pengaruh Rasio APS/anilin

Rasio mmol (APS/anilin)	Konsentrasi HCl	%yield
0,92	0,2 M	64,53%
1,15		76,03%
1,38		72,26%
0,92	1,0 M	76,03%
1,15		88,18%
1,38		52,92%

Dari Tabel 4.1 diatas, terlihat bahwa pada konsentrasi HCl yang berbeda pengaruh rasio mmol APS/anilin terhadap %yield tertinggi diperoleh pada rasio 1,15. Kenaikan rasio mmol APS/anilin menaikkan %yield akan tetapi pada rasio yang terlalu tinggi (rasio 1,38) ternyata menyebabkan penurunan %yield. Rasio 1,15 diasumsikan sebagai rasio dengan polimerisasi yang sempurna (mendekati rasio standar UIPAC, 1,25 (Stejskal, dkk., 2002)). Sedangkan penurunan % yield pada rasio 1,38 mungkin saja disebabkan oleh penurunan berat molekul dari PANI akibat dari tingginya konsentrasi APS. Tingginya konsentrasi oksidator akan meningkatkan konsentrasi radikal bebas. Akibatnya, polimer yang dihasilkan akan mengalami degradasi oleh radikal bebas yang berlebih sehingga dihasilkan oligomer dengan bobot molekul yang lebih kecil (Herlianti, 2007).

Tabel 4.1 juga menjelaskan kenaikan konsentrasi asam akan memperbesar % yield. Hal ini mungkin disebabkan oleh kenaikan konsentrasi asam mengakibatkan keasaman medium polimerisasi meningkat sehingga kation radikal anilin akan lebih banyak terbentuk. Selanjutnya, untuk mempelajari pengaruh konsentrasi asam, rasio APS/anilin yang digunakan ialah pada rasio 1,15. Penggunaan rasio mmol tersebut dirasa tepat karena, jika digunakan rasio APS/anilin lebih besar dari rasio standar UIPAC (1,25) atau APS yang berlebih tidak akan berpengaruh pada morfologi PANI (Stejskal, dkk., 2010).

#### 4.1.1.2 Pengaruh Konsentrasi HCl

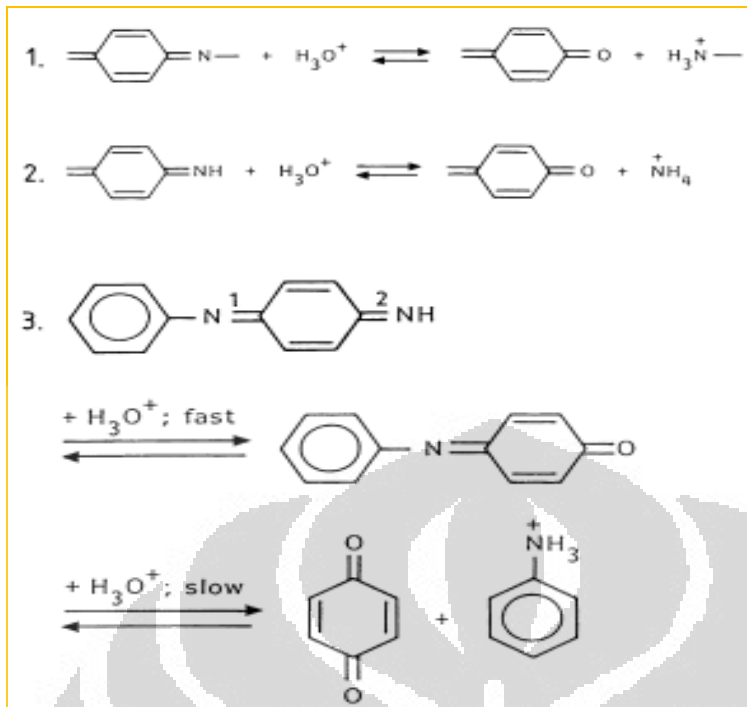
Pada polimerisasi PANI, keasamaan medium akan menentukan porsi antara molekul anilin netral ( $\text{pH} > 3,5$ ) dengan kation anilinium ( $\text{pH} < 2,5$ ), intermediet, dan panjang rantai yang terbentuk saat polimerisasi (Stejskal, Sapurina, dan Trochova, 2010). Jika polimerisasi berlangsung dalam komposisi yang tepat, dapat dihasilkan PANI nanostruktur.

Untuk mendapatkan PANI dengan ukuran partikel terkecil dipelajari pengaruh kenaikan konsentrasi asam yang lebih tinggi dari rasio mmol APS/anilin 1,15 terhadap distribusi ukuran partikel yang diamati dengan PSA (Tabel 4.2).

Tabel 4.2 Pengaruh Konsentrasi HCl

Konsentrasi HCl	% Yield	Distribusi Ukuran Partikel		
		Diameter rata-rata	Jumlah Puncak Dispersi	Vol. $<6\mu\text{m}$
0,2 M	76,03%	2,418 $\mu\text{m}$	3	96,4%
1,0 M	88,18%	1,700 $\mu\text{m}$	3	100%
2,0 M	61,38%	1,938 $\mu\text{m}$	2	98,7%
3,0 M	47,15%	1,575 $\mu\text{m}$	2	100%

Tabel 4.2 menyatakan bahwa naiknya keasamaan sampai konsentrasi tertentu akan menaikkan % yield, namun, kenaikan konsentrasi asam lebih lanjut akan menurunkan % yield. Penurunan % yield ini diakibatkan oleh tingginya konsentrasi asam sehingga menyebabkan terjadinya hidrolisis pada rantai PANI sehingga PANI memiliki rantai yang lebih pendek. Menurut Gospodinova & Terlemeyzan (1998) PANI yang dibentuk dengan polimerisasi oksidatif menggunakan konsentrasi HCl yang tinggi (2-4 M) akan memiliki atom nitrogen yang lebih sedikit (bila dibandingkan dengan atom karbon) dimana jumlahnya seimbang dengan banyaknya atom oksigen yang masuk kedalam rantai. Hal ini menjelaskan adanya hidrolisis pada ikatan atom nitrogen imina-karbon, yang menghasilkan putusnya rantai. Mekanisme hidrolisis ini dapat terjadi pada polimerisasi elektrokimia maupun oksidasi kimiawi anilin dimana PANI belum terbentuk. Pada keadaan ini, akan dihasilkan PBQ (N-fenil-1,4-benzokuinondiimin) dan bentuk inilah yang mengalami hidrolisis (Gambar 4.1)

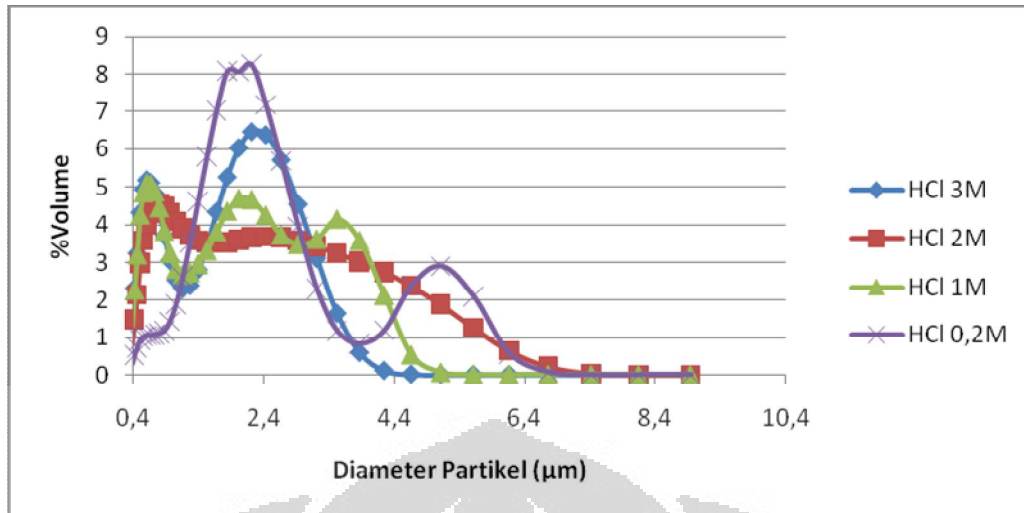


Gambar 4.1 Hidrolisis nitrogen imina-karbon (1 & 2) dan PBQ (3) (Gospodinova & Terlemeyzan, 1998)

Filtrat hasil reaksi dengan HCl 2 M dan 3 M juga memiliki warna yang berbeda dengan HCl 0,2 dan 1 M. Warna kecoklatan cenderung terjadi pada asam konsentrasi dibawah 2 M dan warna coklat kemerahan yang makin pekat terlihat pada kenaikan asam yang lebih tinggi. Tidak ada literatur yang menjelaskan mengenai spesi dari filtrat ini, namun perubahan warna diindikasikan bahwa filtrat ini mengandung hasil dari hidrolisis PANI saat proses polimerisasi, makin tinggi konsentrasi HCl maka hidrolisis semakin tinggi.



Gambar 4.2 Filtrat Hasil Reaksi Pengaruh Konsentrasi HCl

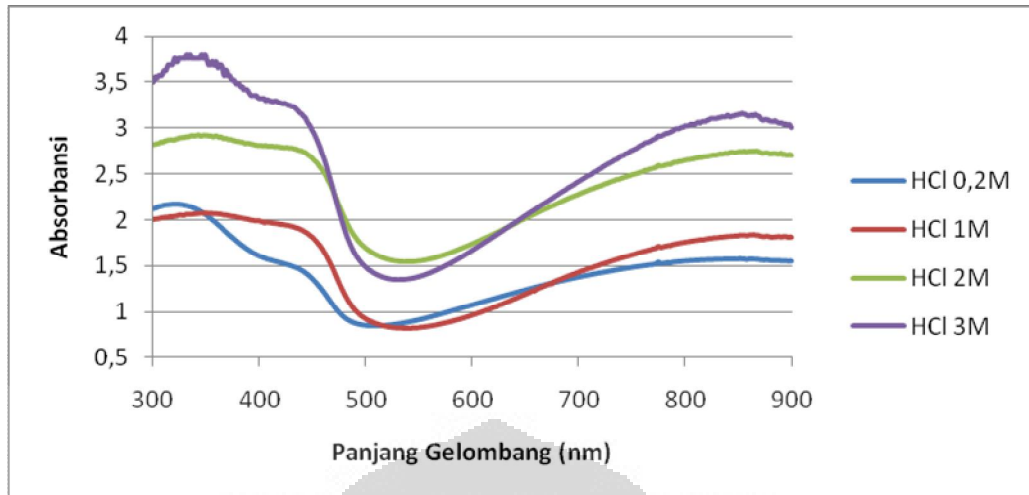


Gambar 4.3 Grafik Distribusi Ukuran Partikel Pengaruh Konsentrasi HCl

Adanya hidrolisis pada rantai PANI didukung oleh kecenderungan menurunnya diameter rata-rata partikel (Tabel 4.2) dan polidispersitas distribusi ukuran partikel (Gambar 4.3). Li & Kaner (2006) mengatakan intermediet PBQ pada asam dengan konsentrasi rendah hadir dalam jumlah yang signifikan. PBQ akan beragregasi untuk membentuk campuran reaksi yang tidak homogen. Berdasarkan hal ini maka diasumsikan bahwa PBQ inilah yang menjadi *template* untuk reaksi selanjutnya dan menentukan morfologi. Jika intermediet PBQ ini terhidrolisis (Gospodinova & Terlemeyzan, 1998), maka agregasi dapat dicegah. Hal ini akan mengakibatkan ukuran partikel semakin kecil.

Selain itu jika dilihat dari proses presipitasi, penggunaan HCl pada konsentrasi yang tinggi dapat berpengaruh pada penurunan pH medium secara cepat sehingga kelarutan (S) PANI (Persamaan 2.3) akan turun sehingga menyebabkan nilai *relative supersaturation* (RSS) yang besar, dan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil.

Pengaruh Konsentrasi HCl terhadap ukuran partikel yang diamati dengan menggunakan UV-Vis dengan konsentrasi yang sama terdapat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Spektra Serapan UV-Vis Pengaruh Konsentrasi HCl 0,06% dalam NMP/Akuades (2/3 (v/v)) (larutan hijau)

Karakteristik Emeraldin terprotonasi dengan UV-Vis menunjukkan absorpsi pada sekitar 350 nm, 450 nm dan spektrum lebar antara 800 nm yang mengindikasikan bentuk polianilin dalam bentuk garam emeraldinnya. Spektrum absorpsi ini bersesuaian dengan transisi elektronik pita polaron didalam bahan polianilin yang mengindikasikan adanya dopan HCl. Absorpsi pada sekitar 350 nm bersesuaian dengan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid, absorpsi pada sekitar 450 nm bersesuaian dengan transisi polaron  $\rightarrow \pi^*$ , sedangkan transisi pada sekitar 800 nm bersesuaian dengan transisi pita  $\pi \rightarrow$  polaron. Serapan absorpsi PANI ini juga bersesuaian dengan warna hijau polianilin terdoping, yaitu bentuk emeraldine terprotonasi (ES), sehingga tidak menyerap spektrum hijau namun menyerap dengan kuat spektrum biru dan merah hingga inframerah dekat (Maddu, Wahyudi, & Kurniati, 2008).

Spektra PANI yang dibuat dalam variasi konsentrasi HCl dengan konsentrasi yang sama memiliki kelarutan yang semakin meningkat (naiknya absorbansi pada panjang gelombang 450 nm dan 800 nm) akibat dari diameter partikel yang kecil (Tabel 4.2) dan distribusi partikel yang sempit (Gambar 4.3). Panjang gelombang sekitar 450 nm dan 800 nm ini merupakan transisi kation radikal (bentuk terdopan) pada cincin quinoid ES yang menjadi bagian khas dari bentuk emeraldin terprotonasi. Naiknya absorbansi pada larutan dengan konsentrasi yang sama dapat disimpulkan bahwa semakin kecil ukuran partikel ES

maka semakin besar luas permukaannya, semakin banyak polimer yang dapat larut dalam NMP (N-Metil Pirolidon).

Dari pengaruh kenaikan konsentrasi HCl, ukuran partikel terkecil diperoleh pada rasio APS/anilin 1,15 dengan menggunakan HCl 3M. Oleh sebab itu, pada perlakuan berikutnya, sintesi ES menggunakan konsentrasi asam sebesar 3M.

#### 4.1.1.3 Pengaruh Rasio mmol APS/anilin

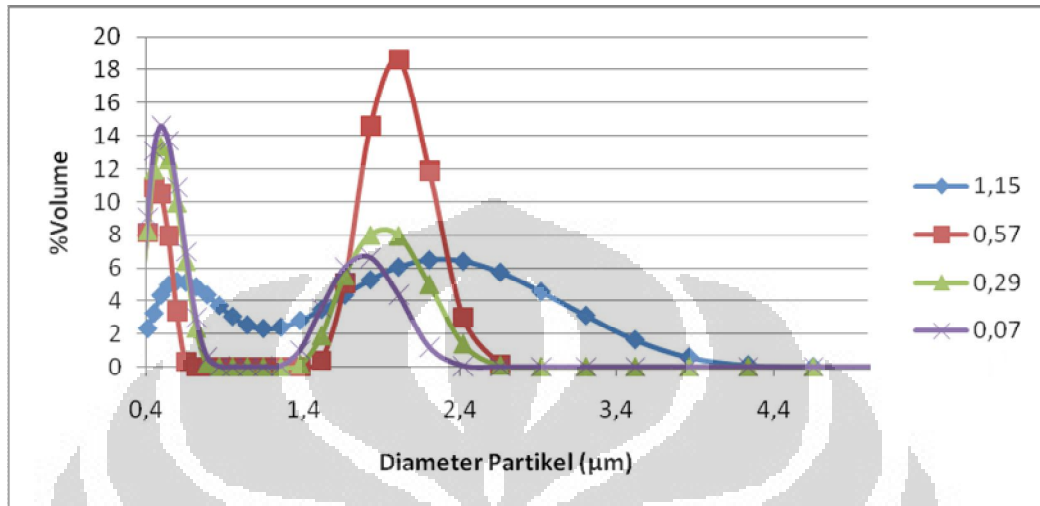
Pengaruh rasio mmol APS/anilin dipelajari dengan menurunkan perbandingannya. Penurunan rasio mmol dilakukan karena jika digunakan rasio APS/anilin lebih besar dari rasio standar UIPAC (1,25) atau APS yang berlebih tidak akan berpengaruh pada morfologi PANI (Stejskal, dkk., 2010). Oleh sebab itu, pendekatan yang dilakukan dalam penurunan rasio adalah dengan cara menurunkan mmol APS dengan mmol Anilin tetap. Tabel 4.3 menunjukkan pengaruh penurunan rasio mmol APS/anilin.

Tabel 4.3 Pengaruh Rasio mmol APS/anilin

Rasio mmol (APS/anilin)	Konsentrasi APS/anilin (M) ( $\times 10^{-2}$ )	% yield	Distribusi Ukuran Partikel		
			Diameter rata-rata	Diameter Partikel Dominan	Diameter 100% Volume
1,15	25/21,8	47,15%	1,575 $\mu\text{m}$	2,207 $\mu\text{m}$ (6,46%)	<5 $\mu\text{m}$
0,57	12,5/21,8	19,65%	1,353 $\mu\text{m}$	2,011 $\mu\text{m}$ (18,6% V)	<2,92 $\mu\text{m}$
0,29	6,25/21,8	15,33%	0,982 $\mu\text{m}$	0,496 $\mu\text{m}$ (13,4% V)	<2,92 $\mu\text{m}$
0,07	1,56/21,8	7,15%	0,845 $\mu\text{m}$	0,496 $\mu\text{m}$ (14,6% V)	<2,66 $\mu\text{m}$

Pada Tabel 4.3, penurunan % yield terjadi pada penurunan rasio mmol APS/anilin. Fenomena ini dapat diperkirakan bahwa semakin kecil mmol oksidan, maka semakin sedikit anilin yang teroksidasi menjadi kation radikal pada tahap inisiasi, sehingga persen yield yang dihasilkan akan semakin sedikit. Anilin dalam jumlah besar dengan APS yang kecil pada saat propagasi diasumsikan cenderung menyukai kopling *head-to-tail* pada kation radikal anilin, tanpa terjadinya

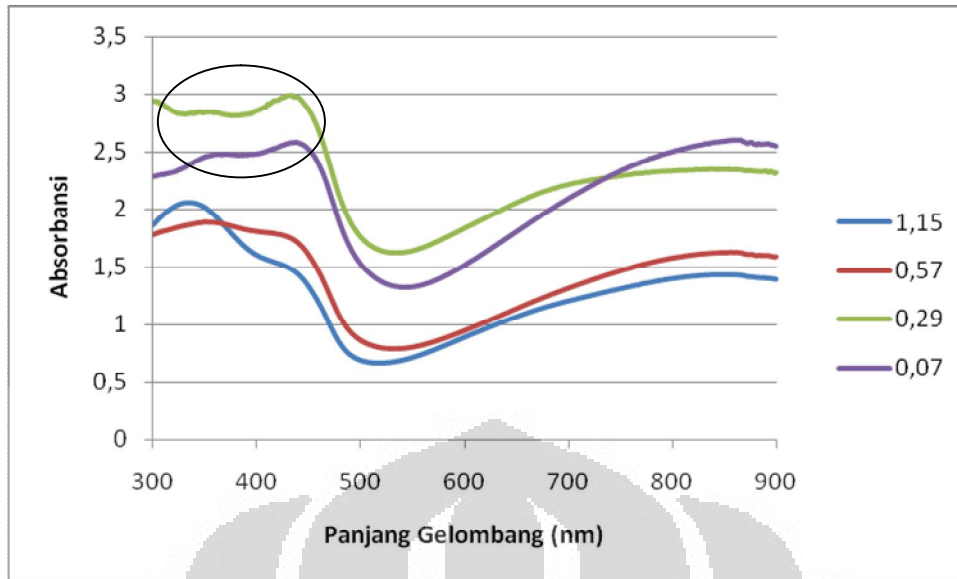
percabangan rantai secara dominan. Akibat dari perpanjangan rantai dengan percabangan rendah, berat molekul akan kecil sehingga yield yang dihasilkan lebih kecil.



Gambar 4.5 Grafik Distribusi Ukuran Partikel Pengaruh Rasio mmol APS/anilin

Rasio APS/anilin tidak akan mempengaruhi waktu induksi, propagasi, maupun terminasi. Akan tetapi, suhu reaksi polimerisasi akan semakin meningkat seiring dengan tingginya rasio APS/anilin (Tockary. Asijati, Soebianto, 2008). Jika melihat adanya kenaikan suhu pada polimerisasi tersebut, dapat dikatakan bahwa kenaikan rasio mmol APS/anilin mengakibatkan jumlah anilin yang teroksidasi menjadi kation radikal akan semakin meningkat dan menyebabkan perpanjangan rantai, selain itu, pembentukan kation radikal pada perpanjangan rantai tersebut akan lebih disukai dengan tingginya konsentrasi oksidan. Hasilnya adalah rantai akan memiliki banyak cabang dan dapat mudah membentuk *coil* maupun beragregasi. Distribusi ukuran partikel pada perbandingan mmol (APS/anilin) 1,15 (Gambar 4.5) menunjukkan peristiwa tersebut. Distribusi ukuran partikel akan semakin kecil seiring dengan penurunan rasio APS/anilin dimana pada rasio 1,15 memiliki 100% volume lebih kecil dari 5 μm (Tabel 4.3) sedangkan pada perbandingan mmol (APS/anilin) 0,07 memiliki 100% volume lebih kecil dari 2,66 μm.

Pengaruh penurunan Rasio mmol APS/anilin terhadap ukuran partikel juga diamati dengan menggunakan UV-Vis seperti pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Spektra Serapan UV-Vis Rasio mmol APS/anilin 0,05% dalam NMP/Akuades (2/4 (v/v))

Pada spektra serapan UV-Vis Gambar 4.6, PANI yang disintesis dengan berbagai penurunan rasio mmol APS/anilin terjadi hal yang sama seperti pada pengaruh konsentrasi HCl. Spektra diatas menggambarkan dengan konsentrasi yang sama kelarutan PANI cenderung meningkat (naiknya absorbansi pada panjang gelombang 450 nm dan 800 nm) akibat dari diameter partikel yang kecil (Tabel 4.3) dan distribusi partikel yang sempit (Gambar 4.5). Panjang gelombang sekitar 450 nm dan 800 nm ini merupakan transisi kation radikal pada cincin quinoid PANI yang menjadi bagian khas dari bentuk emeraldin terprotonasi. Namun, pada rasio 0,07, absorbansi dari panjang gelombang sekitar 450 nm lebih kecil dari rasio 0,29. Akan tetapi, perbandingan intensitas absorbansi antara transisi benzena (350 nm) dengan transisi kation radikal quinoid (450 nm) pada rasio 0,07 lebih dominan bila dibandingkan dengan rasio 0,29. Dari sini disimpulkan bahwa ukuran partikel berpengaruh pada kelarutan ES.

#### 4.1.1.4 Pengaruh konsentrasi reagen (APS dan Anilin)

Pada penelitian ini dilakukan dua pendekatan pengaruh konsentrasi reagen, yaitu penurunan dan kenaikan reagen (APS dan Anilin) dengan rasio APS/anilin tetap. Variasi konsentrasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh konsentrasi terhadap kenaikan dan penurunan distribusi ukuran partikel.



### a. Pengaruh Penurunan Konsentrasi Reagen

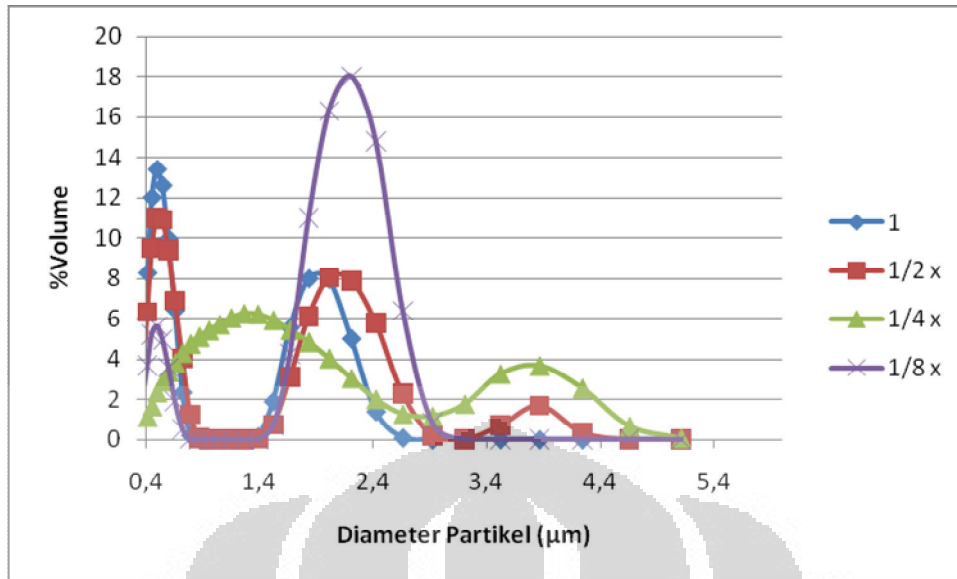
Penurunan Konsentrasi reaktan dilakukan pada rasio mmol APS/anilin 0,29 dengan pengenceran hingga sepuluh kali. Walaupun rasio ini bukanlah rasio dengan ukuran partikel terkecil dari variasi pengaruh penurunan mmol APS/anilin, akan tetapi rasio 0,29 memiliki % yield yang lebih besar dari rasio 0,07, sehingga saat dilakukan pengenceran, diharapkan % yield produk masih bisa diamati. Pengenceran terakhir dari konsentrasi awal pada rasio 0,29 tidak menghasilkan endapan PANI atau reaksi tidak terjadi. Hal ini terlihat dari larutan yang tetap bening selama tiga hari.

Tabel 4.4 Pengaruh Penurunan Konsentrasi Reagen

Jumlah Pengenceran	Konsentrasi APS/anilin (M) ( $\times 10^{-2}$ )	% yield	Distribusi Ukuran Partikel		
			Diameter rata-rata	Diameter Partikel Dominan	Diameter 100% Volume
1*	6,25/21,8	15,33%	0,982 $\mu\text{m}$	0,496 $\mu\text{m}$ (13,4% V)	<2,66 $\mu\text{m}$
1/2 x	3,12/10,9	7,51%	1,218 $\mu\text{m}$	0,496 $\mu\text{m}$ (11,0% V)	<4,24 $\mu\text{m}$
1/4 x	1,56/5,5	7,14%	1,621 $\mu\text{m}$	1,216 $\mu\text{m}$ (6,27% V)	<5,11 $\mu\text{m}$
1/8 x	0,78/2,7	5,14%	1,784 $\mu\text{m}$	2,207 $\mu\text{m}$ (18,0%)	<3,20 $\mu\text{m}$
1/10 x	0,39/1,4	Tidak Bereaksi	-	-	-

\*Konsentrasi awal sebelum pengenceran

Persen Yield dari penurunan konsentrasi reagen semakin menurun dengan penurunan konsentrasi. Penurunan ini terjadi akibat mmol reaktan yang semakin berkurang sehingga berkurangnya molekul yang dapat bereaksi. Distribusi ukuran partikel yang ada menunjukkan hal yang berkebalikan dari % yield yang dihasilkan. Distribusi ukuran partikel dengan ukuran partikel yang lebih besar akan lebih banyak jika pengenceran dilakukan (Gambar 4.8).



Gambar 4.7 Grafik Distribusi Ukuran Partikel Pengaruh Penurunan Konsentrasi Reagen

Stejskal, dkk. (2010) menyatakan bahwa saat pengenceran atau penurunan konsentrasi reagen, konsentrasi monomer dan oksidan diturunkan hingga lebih kecil dari 0,02 M atau mencapai  $10^{-3}$  M dalam medium asam, akan menghasilkan semakin sedikit partikel dengan diameter yang lebih kecil lebih banyak. Hal ini disebabkan oleh inti yang beragregasi secara acak sehingga menghasilkan partikel dengan diameter yang besar. Hal tersebut sejalan dengan menurunnya nilai RSS (Persamaan 2.3) saat PANI berpresipitasi. Turunnya konsentrasi dapat menimbulkan bentuk suspensi kristal dengan ukuran partikel yang besar karena pertumbuhan inti yang lebih dominan daripada pembentukan inti.

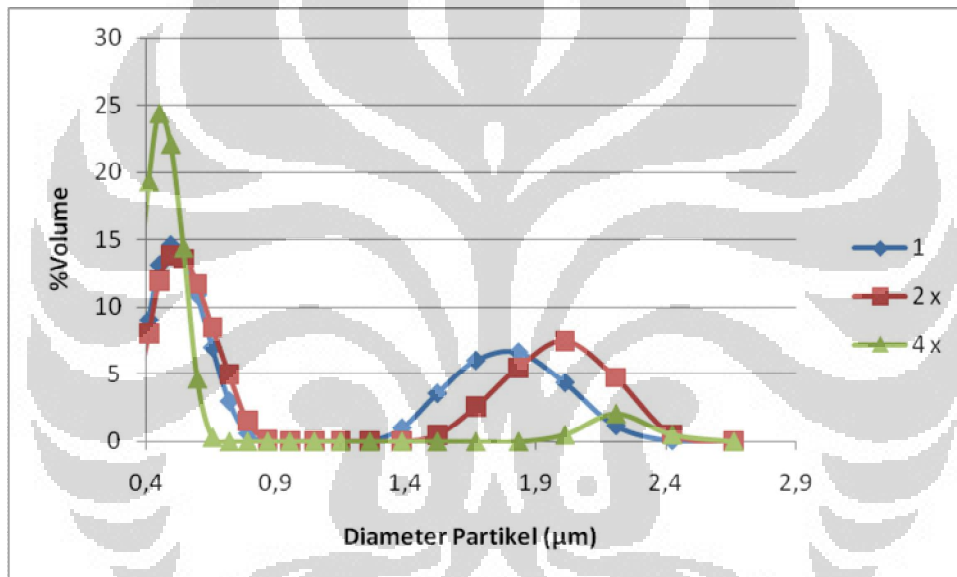
#### **b. Pengaruh Kenaikan Konsentrasi Reagen**

Kenaikan konsentrasi reagen dimulai dari perbandingan mmol APS/anilin 0,07 yang pada variasi penurunan mmol APS/anilin memiliki ukuran partikel terkecil. Tabel 4.5 menunjukkan kenaikan konsentrasi menyebabkan % yield semakin tinggi. Akibat bertambahnya mmol reagen maka molekul yang bereaksi semakin banyak. % yield dan distribusi ukuran partikel yang didapatkan terdapat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Pengaruh Kenaikan Konsentrasi Reagen

Jumlah Pengenceran	Konsentrasi APS/anilin (M) ( $\times 10^{-2}$ )	% yield	Distribusi Ukuran Partikel		
			Diameter rata-rata	Diameter Partikel Dominan	Diameter 100% Volume
1*	0,78/21,8	5,81%	0,845 $\mu\text{m}$	0,496 $\mu\text{m}$ (14,6% V)	<0,868 $\mu\text{m}$
2 x	1,56/44,6	4,24%	0,88 $\mu\text{m}$	0,496 $\mu\text{m}$ (13,8% V)	<0,868 $\mu\text{m}$
4 x	3,12/87,2	7,16%	0,545 $\mu\text{m}$	0,452 $\mu\text{m}$ (24,4% V)	<0,656 $\mu\text{m}$

\*Konsentrasi awal sebelum pemekatan



Gambar 4.8 Grafik Distribusi Ukuran akibat Partikel Pengaruh Kenaikan Konsentrasi Reagen

Kenaikan konsentrasi hingga empat kali dari konsentrasi awal, seperti terlihat pada Tabel 4.5, terjadi penurunan ukuran partikel yang diamati dari ukuran partikel dominan pada 0,452  $\mu\text{m}$  (24,4% Vol.) (pada pemekatan 4x), lebih kecil bila dibandingkan dengan konsentrasi awal (1) dengan ukuran partikel 0,496 (14,6% Vol.).

Penurunan ukuran partikel ini dapat disebabkan oleh laju pembentukan inti yang lebih cepat pada konsentrasi reagen yang tinggi sehingga mengakibatkan pertumbuhan inti terhambat. Sesuai dengan Persamaan 2.3, kenaikan konsentrasi

reagen (Q) yang tinggi akan menaikkan nilai RSS saat proses presipitasi, sehingga partikel yang dihasilkan memiliki ukuran yang lebih kecil.

#### 4.1.1.5 Pengaruh Temperatur Reaksi

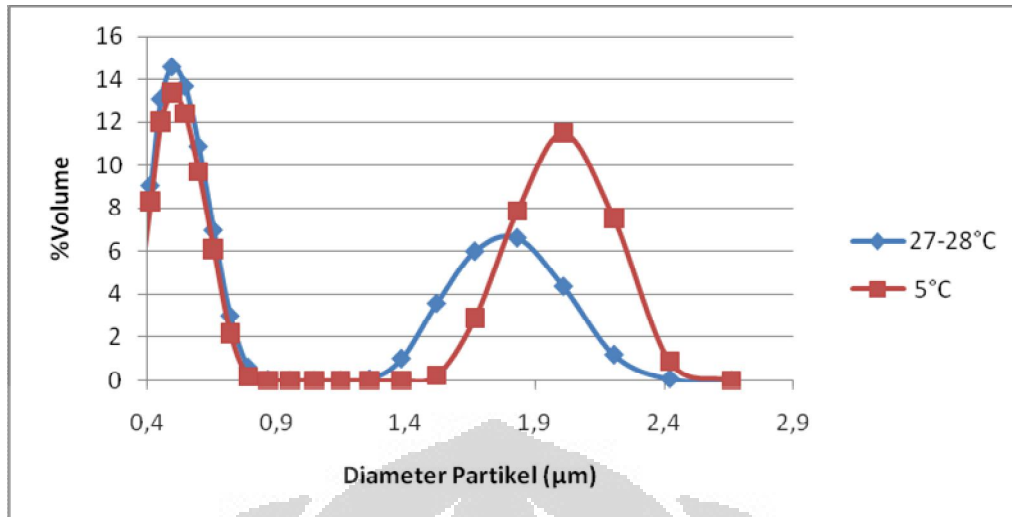
Pengaruh temperatur dipelajari dengan menurunkan temperatur reaksi dilakukan pada suhu 5°C saat pencampuran monomer dan oksidator dalam bak es. Percobaan dilakukan dari rasio mmol APS/anilin 0,07 kondisi yang sesuai pada variasi pengaruh penurunan rasio mmol APS/anilin.

Tabel 4.6 Pengaruh Temperatur Reaksi

Suhu	% yield	Distribusi Ukuran Partikel		
		Diameter rata-rata	Diameter Partikel Dominan	Diameter 100% Volume
Suhu ruang (27-28°C)	7,15%	0,845 µm	0,496 µm (14,6% V)	<2,66 µm
Suhu 5° C	8,99%	1,107 µm	0,496 µm (13,4% V)	<2,66 µm

Persen Yield yang dihasilkan naik sejalan dengan naiknya diameter rata-rata ukuran partikel dengan adanya penurunan suhu pencampuran. Penelitian sebelumnya oleh Herlianti (2007), mengatakan menurunnya suhu reaksi akan memperlambat masa induksi sehingga jumlah *growing site* yang dihasilkan akan meningkat. Semakin rendah suhu reaksi polimerisasi akan menyebabkan panjang rantai polimer menjadi lebih panjang dan bubuk polianilin yang dihasilkan bertambah. Menurut Tockary, dkk., (2008) penurunan suhu pencampuran juga akan memperlambat waktu induksi hingga tahap polimerisasi PANI (peristiwa tersebut menandakan bahwa *growing site* (PBQ) terbentuk secara perlahan dan dalam jumlah yang besar). PANI yang dihasilkan akan berukuran lebih panjang (seperti pada gambar 4.9) sehingga berat padatan naik (Tabel 4.6).

Kenaikan rata-rata diameter partikel (Tabel 4.6) dengan penurunan temperatur juga terjadi akibat dari waktu inisiasi yang lebih lambat. Spesi PBQ inilah yang berperan dalam menentukan perpanjangan rantai dan berdampak pada ukuran partikel.

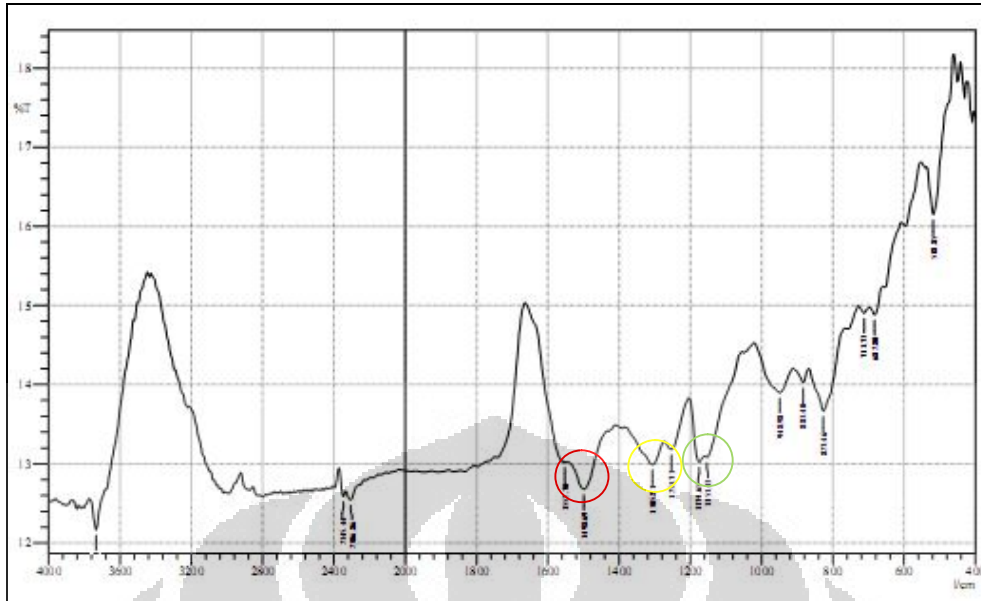


Gambar 4.9 Grafik Ukuran Partikel Penurunan Temperatur Reaksi

Berdasarkan pendekatan pembentukan endapan, penurunan suhu reaksi menyebabkan kenaikan kelarutan (S) PANI sehingga nilai RSS (Persamaan 2.3) turun, dan akibatnya dapat menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar. Pada suhu yang lebih rendah, pertumbuhan inti akan lebih dominan daripada pembentukan inti. Oleh sebab itu distribusi ukuran partikel akan semakin melebar (Gambar 4.9).

#### 4.1.2 Karakterisasi FT-IR Emeraldin Terprotonasi (ES)

Pada penelitian ini, ES dengan ukuran partikel terkecil didapatkan pada rasio mmol APS/anilin 0,07 (konsentrasi APS/anilin sebesar  $3,12 \times 10^{-2}$  M/ $87,2 \times 10^{-2}$  M) dengan diameter dominan pada uji PSA sebesar  $0,452 \mu\text{m}$  (24,4% Vol.). ES dengan ukuran partikel terkecil ini kemudian dilakukan karakterisasi dengan FT-IR yang spektranya terdapat pada Gambar 4.10.



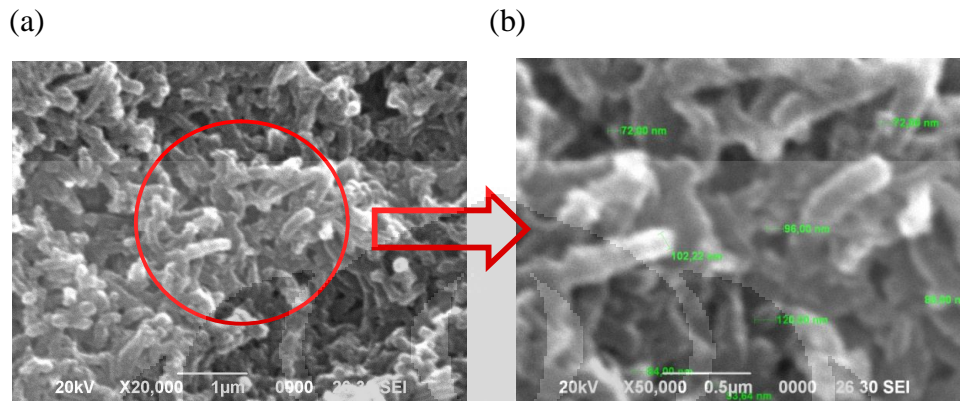
Gambar 4.10 Spektra Serapan FT-IR Emeraldin terprotonasi

Gambar tersebut memperlihatkan spektrum transmittan FT-IR PANI dengan pita-pita absorpsi karakteristik yang bersesuaian dengan gugus fungsional emeraldin terprotonasi. Pada gambar, tampak pita absorpsi karakteristik polianilin pada bilangan gelombang  $1552\text{ cm}^{-1}$  dan  $1498\text{ cm}^{-1}$ , yang masing-masing merupakan vibrasi stretching C=C dari cincin-cincin quinoid (N=Q=N) dan cincin-cincin benzoid (N-B-N) sebagai *backbone* polianilin. Pita serapan pada  $1305\text{ cm}^{-1}$  merupakan C-N stretching dari amina aromatik sekunder pada unit BBB dan  $1253\text{ cm}^{-1}$  merupakan C-N stretching dari amina aromatik sekunder pada unit QBcQ (Bc merupakan bezenoid cis), QBB, atau BBQ. Selanjutnya, puncak serapan  $1174\text{ cm}^{-1}$  dan  $1153\text{ cm}^{-1}$  bersesuaian dengan stretching C=N cincin quinoid (N=Q=N) dan quinoid terprotonasi (Q=N<sup>+</sup>H-B) yang diyakini sebagai puncak karakteristik dan justifikasi kondisi ES dan menandakan bahwa PANI didoping dengan HCl.

#### 4.1.3 Morfologi Emeraldin terprotonasi (ES)

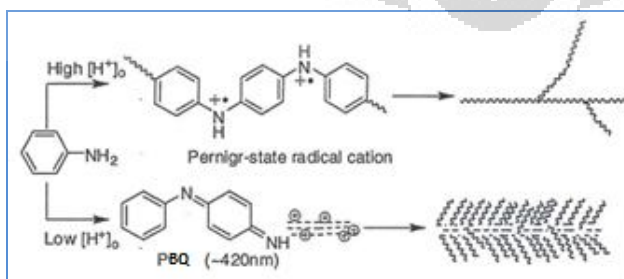
Morfologi emeraldin terprotonasi dengan SEM (*Scanning Electron Microscope*) dilakukan pada ES dengan ukuran partikel terkecil pada rasio mmol APS/anilin 0,07, dimana konsentrasi APS/anilin sebesar  $3,12 \times 10^{-2}\text{ M}$ / $87,2 \times 10^{-2}\text{ M}$  dalam HCl 3 M yang memiliki diameter dominan dari uji PSA sebesar  $0,452\text{ }\mu\text{m}$

(24,4% Vol.). Struktur yang terbentuk dari emeraldin terprotonasi dengan ukuran partikel terkecil dengan uji PSA adalah nanofiber dengan diameter  $\pm 100$  nm (Gambar. 4.11).



Gambar 4.11 SEM Emeraldin terprotonasi (a) 20.000x dan (b) 50.000x

Mekanisme yang diajukan oleh Lin dan Kaner (2006) mengatakan bahwa pada proses polimerisasi PANI, akibat agregasi dari PBQ yang disertai dengan protonasi rantai, perpanjangan rantai bentuk agregat ini akan menghasilkan nanotube dengan diameter yang besar. Dengan konsentrasi asam yang tinggi, laju reaksi untuk menghasilkan radikal kation pada perpanjangan rantai yang cepat mengakibatkan PBQ sulit terdeteksi. Dalam keadaan ini nanofiber akan terbentuk dimana saat pertumbuhan rantai lebih cepat daripada *coiling* dan agregasi (Gambar 4.12). Dari mekanisme ini dapat diindikasikan bahwa pada konsentrasi asam yang rendah, agregasi sulit dihindari sehingga distribusi ukuran partikel besar akan lebih banyak bila dibandingkan dengan konsentrasi asam yang tinggi.



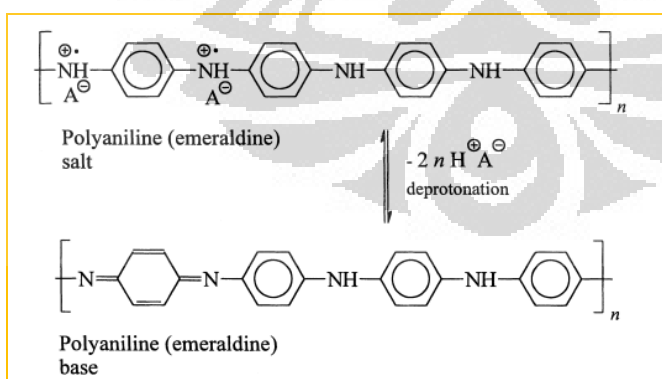
Gambar 4.12 Mekanisme Pembentukan PBQ pada Asam Konsentrasi Asam Rendah dan Tinggi (Lin & Kaner 2006)



Diameter nanofiber yang didapatkan pada penelitian ini lebih besar dari percobaan yang dilakukan oleh Lin, dkk. (2011) (diameter nanofiber 50 nm) diakibatkan oleh adanya proses pencucian. Sebenarnya, pencucian dalam penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan bubuk PANI, namun pada penelitian Lin, dkk. (2011), emeraldin yang diperoleh didispersikan dalam air tanpa adanya proses pencucian lebih lanjut. Wang, dkk. (2009) mengatakan bahwa pencucian akan menyebabkan sedikit kerusakan pada nanofiber yang terbentuk yang ditunjukkan dengan hasil diameter nanofiber yang semakin meningkat. Selanjutnya nanofiber yang terbentuk inilah yang akan disintesis dalam skala besar dan digunakan untuk prosedur selanjutnya.

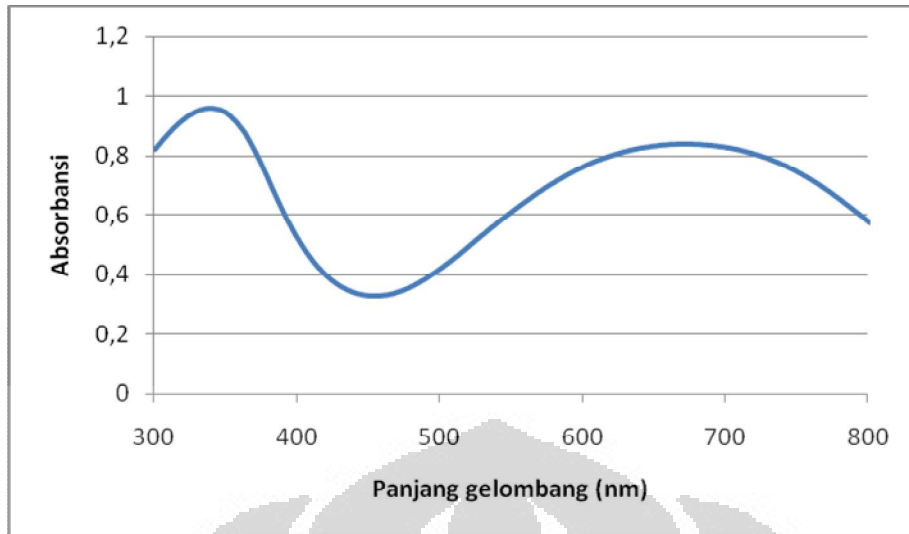
#### 4.2 Emeraldin Basa (EB)

Emeraldin terprotonasi (yang memiliki sifat konduktif) dapat terdedoping akibat adanya penambahan basa alkali. Dalam percobaan ini, bubuk nanofiber emeraldin terprotonasi dideprotonasi dengan NaOH. NaOH dapat melepaskan proton ( $H^+$ ) yang terdapat dalam emeraldin terprotonasi (bubuk berwarna hijau) dalam kesetimbangan protonasi-deprotonasi menjadi emeraldin basa (bubuk berwarna biru hitam) sesuai dengan reaksi pada Gambar 4.13. Menurut Chiou (2006, hal 41) proses dedoping yang terjadi tidak menyebabkan perubahan morfologi pada PANI.



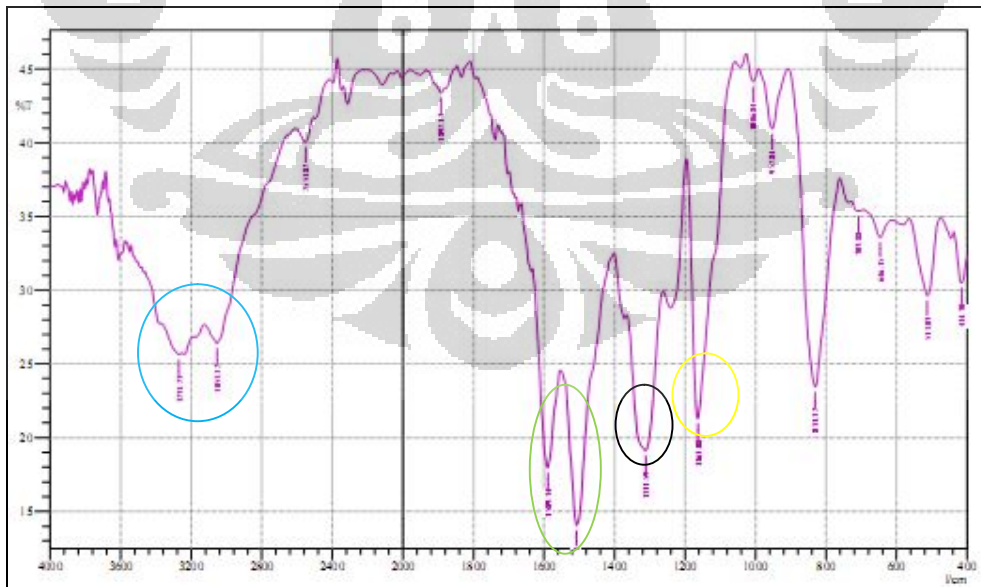
Gambar 4.13 Deprotonasi Emeraldin terprotonasi dalam Medium Basa Alkali Menjadi Emeraldin Basa. A<sup>-</sup> Merupakan Anion Cl<sup>-</sup>. (Stejskal & Gilbert, 2002)





Gambar 4.14 Spektra Serapan UV-Vis  $6,5 \times 10^{-4}\%$  Emeraldin Basa dalam NMP/Akuades (0.6/55 (v/v))

Emeraldin basa (larutan berwarna biru tua) dalam spektrum serapan UV-Vis (Gambar 4.14) terdapat dua karakteristik panjang gelombang khas, yaitu 338 nm yang merupakan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari benzenoid dan 627 nm transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari quinoid dimana keduanya menunjukkan bahwa terbentuknya emeraldin basa telah terbentuk dari emeraldin terprotonasi.

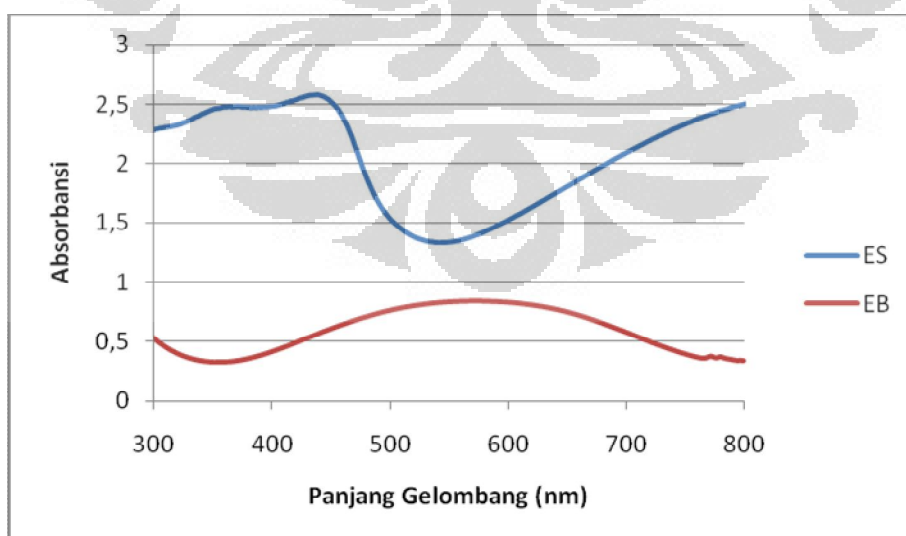


Gambar 4.15 Spektrum Serapan FT-IR Emeraldin Basa

Bilangan gelombang dalam spektrum FT-IR disekitar  $1589\text{ cm}^{-1}$  dan  $1508\text{ cm}^{-1}$  (Gambar 4.15) merupakan karakteristik dari Emeraldin Basa dimana masing-masing ditandai sebagai vibrasi stretching C=C dari cincin-cincin quinoid (N=Q=N) dan cincin-cincin benzenoid (N-B-N). Kemudian, puncak serapan pada bilangan gelombang  $1163\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan C=N stretching dari unit N=Q=N. Puncak serapan pada  $1311\text{ cm}^{-1}$  menandakan C-N stretching dari unit QBtQ (Bt adalah benzenoid trans), dan bilangan gelombang ini merupakan karakteristik yang khas dari emeraldin terdeprotonasi (Rakic, dkk. 2011). Karakteristik yang khas lainnya pada emeraldin basa adalah timbulnya puncak serapan pada  $3053\text{ cm}^{-1}$  (N-H stretching) dan  $3271\text{ cm}^{-1}$  (=N-H stretching) yang menandakan bahwa bentuk ini tidak lagi terdopan dengan asam.

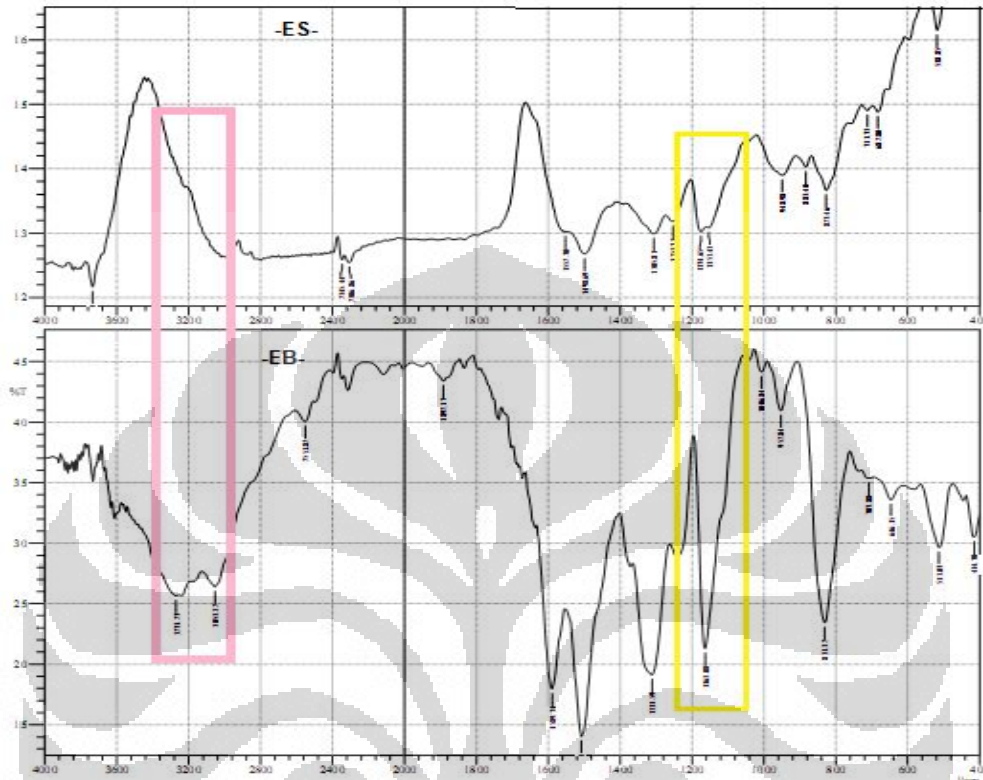
#### 4.2.1 Perbedaan Emeraldin terprotonasi dengan Emeraldin Basa

Gabungan kurva serapan UV-Vis untuk emeraldin terprotonasi (ES) dan emeraldin basa (EB) terdapat pada Gambar 4.16. Karakteristik khas pada ES, yaitu serapan pada panjang gelombang 450 nm dan 800 nm yang merupakan transisi dari polaron menunjukkan hilangnya dopan HCl. Timbulnya puncak serapan pada panjang gelombang 600 nm yang merupakan transisi dari gugus quinoid menandakan bahwa proses deprotonasi telah terjadi.



Gambar 4.16 Spektrum UV-Vis ES (0,05% dalam NMP/Akuades 2/4 (v/v)) dan EB ( $6,5 \times 10^{-4}$ % dalam NMP/Akuades 0.6/55 (v/v))

Spektrum FT-IR Gabungan antara emeraldin terprotonasi dan emeraldin basa terdapat pada Gambar dibawah ini.



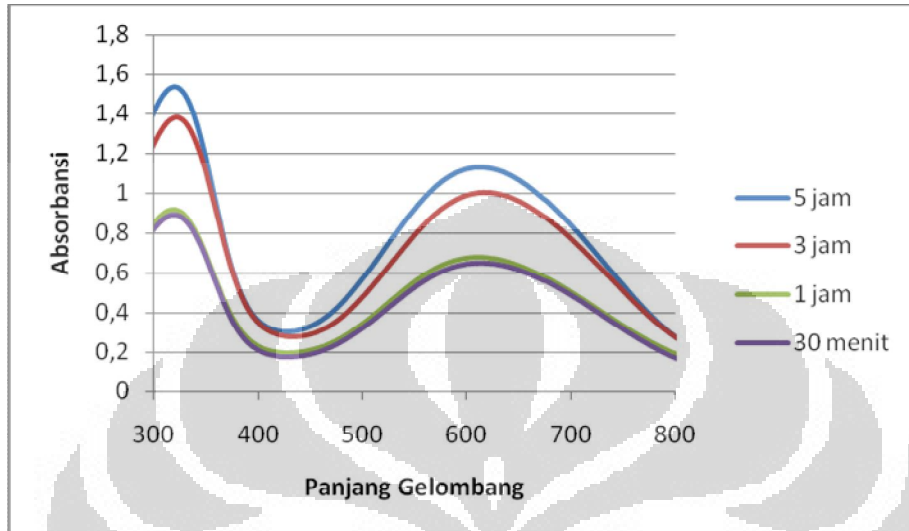
Gambar 4.17 Spektrum Serapan FT-IR Emeraldin terprotonasi dan Emeraldin Basa

Deprotonasi dari ES menjadi EB dapat terlihat dari hilangnya serapan pada bilangan gelombang  $1153\text{ cm}^{-1}$  (quinoid terprotonasi ( $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ )). Timbulnya serapan pada bilangan gelombang  $1311\text{ cm}^{-1}$  (C-N stretching (QBtQ)),  $3053\text{ cm}^{-1}$  (N-H stretching), dan  $3271\text{ cm}^{-1}$  (=N-H stretching) menandakan bahwa bentuk emeraldin terprotonasi tidak lagi terdopan dengan asam atau EB telah terbentuk.

#### 4.2.2 Optimasi Waktu Kontak Emeraldin terprotonasi Menjadi Emeraldin Basa

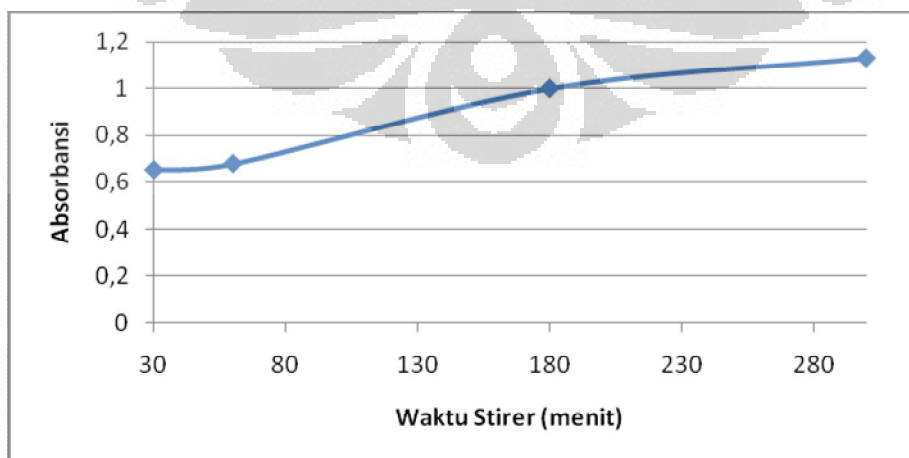
Dedoping emeraldin terprotonasi menjadi emeraldin basa (Gambar 4.18) dilakukan dengan melarutkan bubuk emeraldin terprotonasi dalam larutan NaOH. Umumnya, pada konsentrasi basa alkali 0,1M, proses pengadukan dilakukan selama 5 jam (Draman, dkk., 2006). Dalam penelitian ini, dipelajari optimasi

waktu kontak deprotonasi PANI menggunakan emeraldin terprotonasi nanofiber. Nanofiber yang digunakan merupakan ES dengan ukuran partikel terkecil. Waktu kontak divariasikan dari 30 menit, 1 jam, 3 jam, dan 5 jam.



Gambar 4.18 Spektrum Serapan UV-Vis Pengaruh Waktu Kontak ES menjadi EB  $1,4 \times 10^{-2}\%$  dalam NMP/Akuades 0,5/70 (v/v)

Dari Gambar 4.18 diketahui bahwa dalam waktu 30 menit, dedoping ES menjadi EB telah terjadi. Hal ini ditandai dengan timbulnya serapan pada panjang gelombang 320 nm dan 609 nm merupakan karakteristik yang khas dari EB. Serapan tersebut akan naik sejalan dengan semakin lama waktu kontak ES dengan NaOH menjadi EB.



Gambar 4.19 Kurva Waktu Kontak ES menjadi EB pada ( $\lambda=609$  nm)

Semakin lama waktu kontak ES dengan larutan NaOH dapat meningkatkan absorbansi pada panjang gelombang 609 nm (Gambar 4.19) yang menunjukkan bahwa semakin banyak ES yang mengalami deprotonasi. Namun, jika melihat efektivitas waktu kontak, maka durasi 3 jam sudah cukup dilakukan dalam mendeprotonasi ES menjadi EB. Hal ini diindikasikan sebagai meningkatnya luas permukaan nanofiber emeraldin terprotonasi, sehingga mempersingkat waktu kontak dalam proses dedoping.

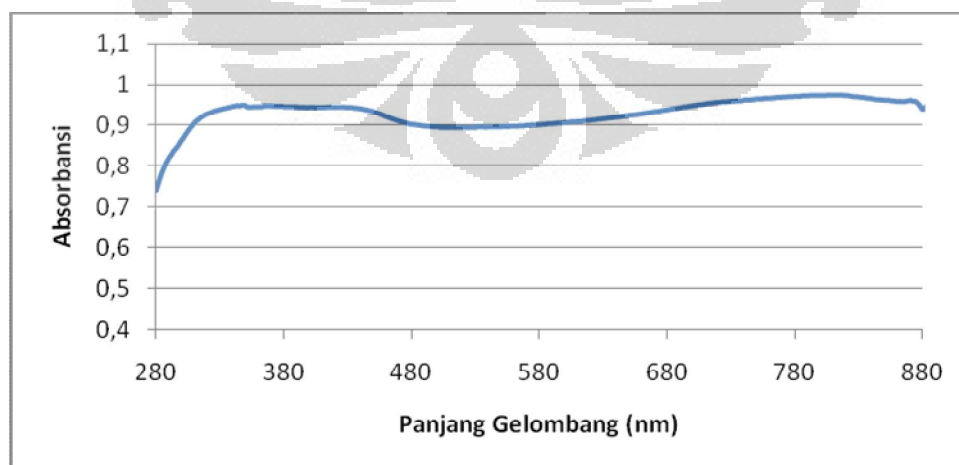
### 4.3 Emeraldin Tersulfonasi (EBS)

Pada penelitian ini, emeraldin basa (bubuk berwarna biru) dimodifikasi dengan  $H_2SO_4$  pekat menghasilkan bubuk berwarna hijau. Bentuk EB digunakan dalam modifikasi dengan  $H_2SO_4$  pekat karena memiliki kelarutan yang lebih baik daripada ES sehingga diharapkan konversi sulfonasi relatif lebih besar.

Modifikasi dengan  $H_2SO_4$  pekat dilakukan dengan dua pendekatan, yaitu EBS 1 menggunakan 25,48 mol  $H_2SO_4$  dan EBS 2 menggunakan 51,87 mol  $H_2SO_4$ . Modifikasi terjadi melalui substitusi elektrofilik aromatik pada rantai emeraldin basa dengan gugus  $-SO_3H$  (lihat Gambar 2.7).

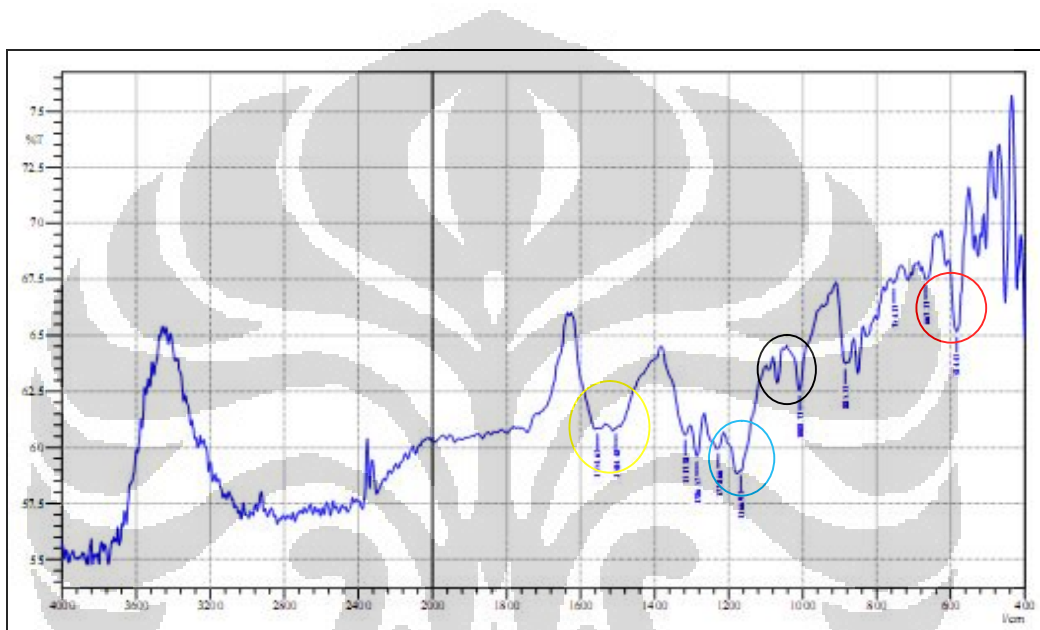
#### 4.3.1 Emeraldin Tersulfonasi 1 (EBS 1)

Karakteristik dari emeraldin tersulfonasi 1 terlihat pada spektra UV-Vis pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20 Spektra Serapan UV-Vis dari 0,08% Emeraldin Tersulfonasi 1, dalam NMP/Akuades (4/10 (v/v))

Dari spektrum diatas, panjang gelombang 863 nm menunjukkan adanya trannsisi pita  $\pi \rightarrow$  polaron. Selanjutnya, intensitas absorpsi yang rendah pada sekitar 350 nm bersesuaian dengan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid, sedangkan absorpsi pada sekitar 445 nm bersesuaian dengan transisi polaron  $\rightarrow \pi^*$ . Terjadinya absorpsi transisi polaron tersebut menandakan bahwa emeraldin tersulfonasi sudah terbentuk.



Gambar 4.21 Spektra Serapan FT-IR Emeraldin Tersulfonasi 1

Gambar 4.21 menunjukkan karakteristik FT-IR EBS 1. Puncak serapan pada  $1228 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1166 \text{ cm}^{-1}$  bersesuaian dengan stretch C=N cincin quinoid ( $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ ) dan quinoid terprotonasi ( $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ ). Kemudian, bilangan gelombang  $1554 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1504 \text{ cm}^{-1}$  pada spektra, masing-masing berturut-turut menandakan vibrasi stretching C=C dari cincin-cincin quinoid ( $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ ) dan cincin-cincin benzenoid ( $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ ) sebagai *backbone* polianilin. Karakteristik yang khas pada emeraldin tersulfonasi adalah pada bilangan gelombang  $584 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan C-S stretching, dan sekitar  $1008 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1060 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan S=O stretching dari gugus  $-\text{SO}_3^-$ .

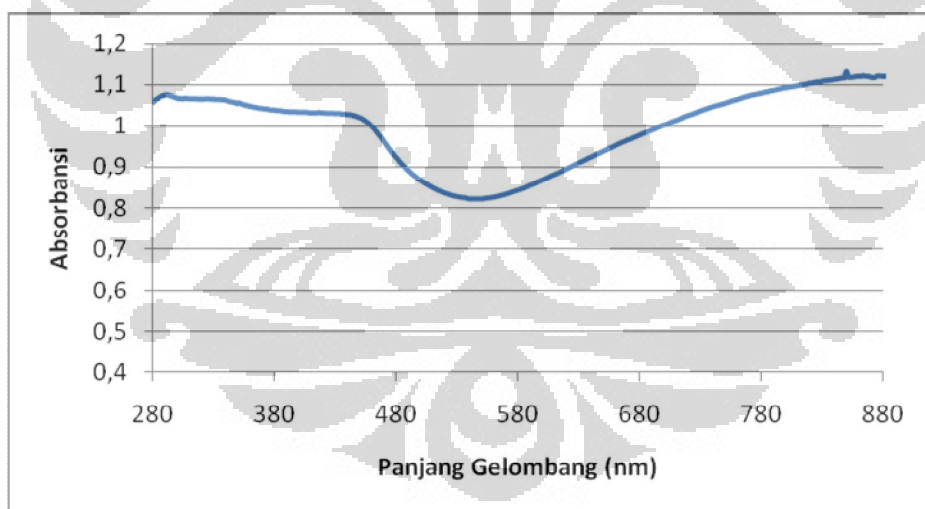
Dari 0,1gr EB didapatkan EBS 1 sebesar 0,1922gr. Jika diasumsikan bahwa satu unit EB terdiri dari satu unit anilin ( $M_r=93,13 \text{ gr/mol}$ ), maka



%Konversi satu unit benzena pada anilin yang dapat tersubstitusi dengan  $-\text{SO}_3\text{H}$  ( $M_r = 174,14 \text{ gr/mol}$ ) pada EBS 1 adalah 105,97%. Besarnya %Konversi yang didapatkan menunjukkan bahwa selain sulfonasi pada cincin benzen juga terdapat adanya gugus  $-\text{N}$  yang terdoping akibat dopan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Akan tetapi, karena hanya 50% bagian EB terdiri dari bagian benzenoid, maka %konversi sulfonasi dapat dinyatakan sebesar 52,98%.

#### 4.3.2 Emeraldin Tersulfonasi 2 (EBS 2)

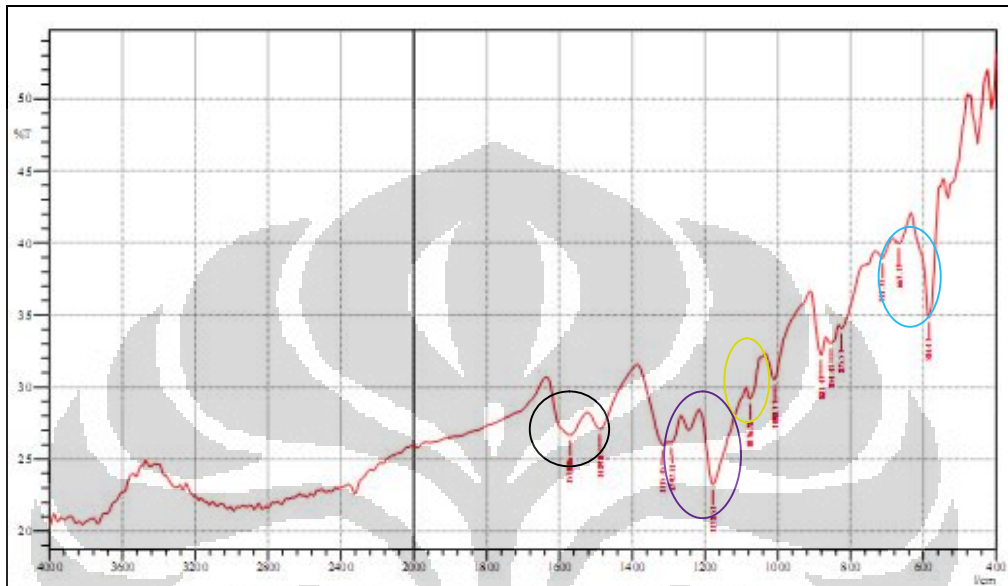
Karakteristik dari emeraldin tersulfonasi 2 terlihat pada spektra serapan pada Gambar 4.22 . Dari spektrum, terdapat panjang gelombang 805 nm yang menunjukkan adanya transisi pita  $\pi \rightarrow$  polaron. Selanjutnya, absorpsi pada sekitar 350 nm bersesuaian dengan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian benzenoid, absorpsi pada sekitar 445 nm bersesuaian dengan transisi polaron  $\rightarrow \pi^*$ . Terjadinya absorpsi transisi polaron tersebut menandakan bahwa emeraldin tersulfonasi sudah terbentuk.



Gambar 4.22 Spektra Serapan UV-Vis 0,11% dari Emeraldin Tersulfonasi 2 dalam NMP/Akuades (6/10 (v/v)) (larutan hijau)

Emeraldin tersulfonasi 2 dibuat dengan menggunakan mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang lebih banyak, sehingga gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  yang masuk pada rantai PANI diharapkan lebih besar daripada emeraldin tersulfonasi 1. Pada spektrum Gambar 4.22 terlihat bahwa puncak pada sekitar 350 nm memiliki intensitas yang lebih besar pada

emeraldin tersulfonasi 2. Puncak sekitar 350 nm ini, menandakan adanya transisi polaron. Transisi polaron pada emeraldin tersulfonasi menandakan bahwa gugus  $-SO_3H$  telah tersubsitusi pada gugus aromatik yang sesuai dengan mekanisme sulfonasi PANI pada Gambar 2.7.



Gambar 4.23 Spektra Serapan FT-IR Emeraldin Tersulfonasi 2

Gambar 4.23 menunjukkan karakteristik FT-IR EBS 2. Puncak serapan  $1315\text{ cm}^{-1}$  dan  $1292\text{ cm}^{-1}$  bersesuaian dengan stretching pada gugus  $C=N$  cincin quinoid ( $N=Q=N$ ) dan quinoid terprotonasi ( $Q=N^+H-B$ ). Kemudian, bilangan gelombang  $1570\text{ cm}^{-1}$  dan  $1489\text{ cm}^{-1}$  pada spektra, masing-masing berturut-turut menandakan vibrasi stretching  $C=C$  dari cincin-cincin quinoid ( $N=Q=N$ ) dan cincin-cincin benzenoid ( $N-B-N$ ) sebagai *backbone* polianilin. Karakteristik yang khas pada emeraldin tersulfonasi adalah pada bilangan gelombang  $584\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan  $C-S$  stretching sekitar  $1008\text{ cm}^{-1}$  dan  $1076\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan  $S=O$  stretching dari gugus  $-SO_3^-$ .

Jumlah gugus  $-SO_3H$  yang masuk pada rantai PANI semakin meningkat pada emeraldin tersulfonasi 2. Hal ini ditandai dengan terjadi kenaikan rasio intensitas pada bilangan gelombang sekitar  $600\text{ cm}^{-1}/1500\text{ cm}^{-1}$  ( $C-S$  stretching –  $SO_3^-/C=C$  stretching benzenoid) dari EBS 1 menjadi EBS 2 dari 1,109 menjadi 1,224.

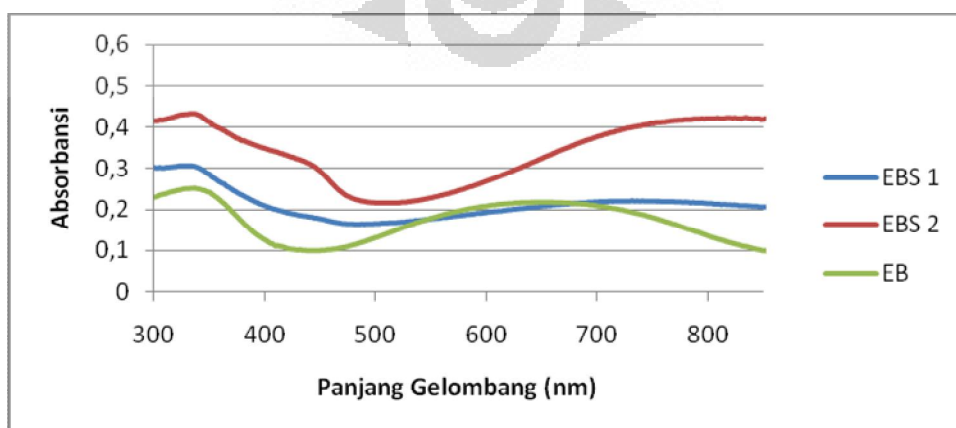


Dari 0,1gr EB didapatkan EBS 2 sebesar 0,2576gr. Jika diasumsikan bahwa satu unit EB terdiri dari satu unit anilin ( $M_r=93,13$  gr/mol), maka %konversi satu unit benzena pada anilin yang dapat tersubstitusi dengan  $-SO_3H$  ( $M_r= 174,14$  gr/mol) pada EBS 2 adalah 181,10%. Besarnya %konversi yang didapatkan juga kemungkinan besar adanya gugus  $-N$  yang terdoping akibat adanya  $H_2SO_4$ . Selain itu juga diasumsikan bahwa satu unit benzena pada EB tersebut tersubstitusi oleh  $-SO_3H$  pada posisi orto dan para. Akan tetapi, karena hanya 50% bagian EB terdiri dari bagian benzenoid, maka %konversi sulfonasi dapat dinyatakan sebesar 90,54%. Apabila kenaikan massa dan %konversi dari EBS 2 dibandingkan dengan EBS 1 (0,1922 gr; 52,98%) maka dapat disimpulkan bahwa EBS 2 memiliki kadar substitusi dengan  $-SO_3H$  yang lebih besar.

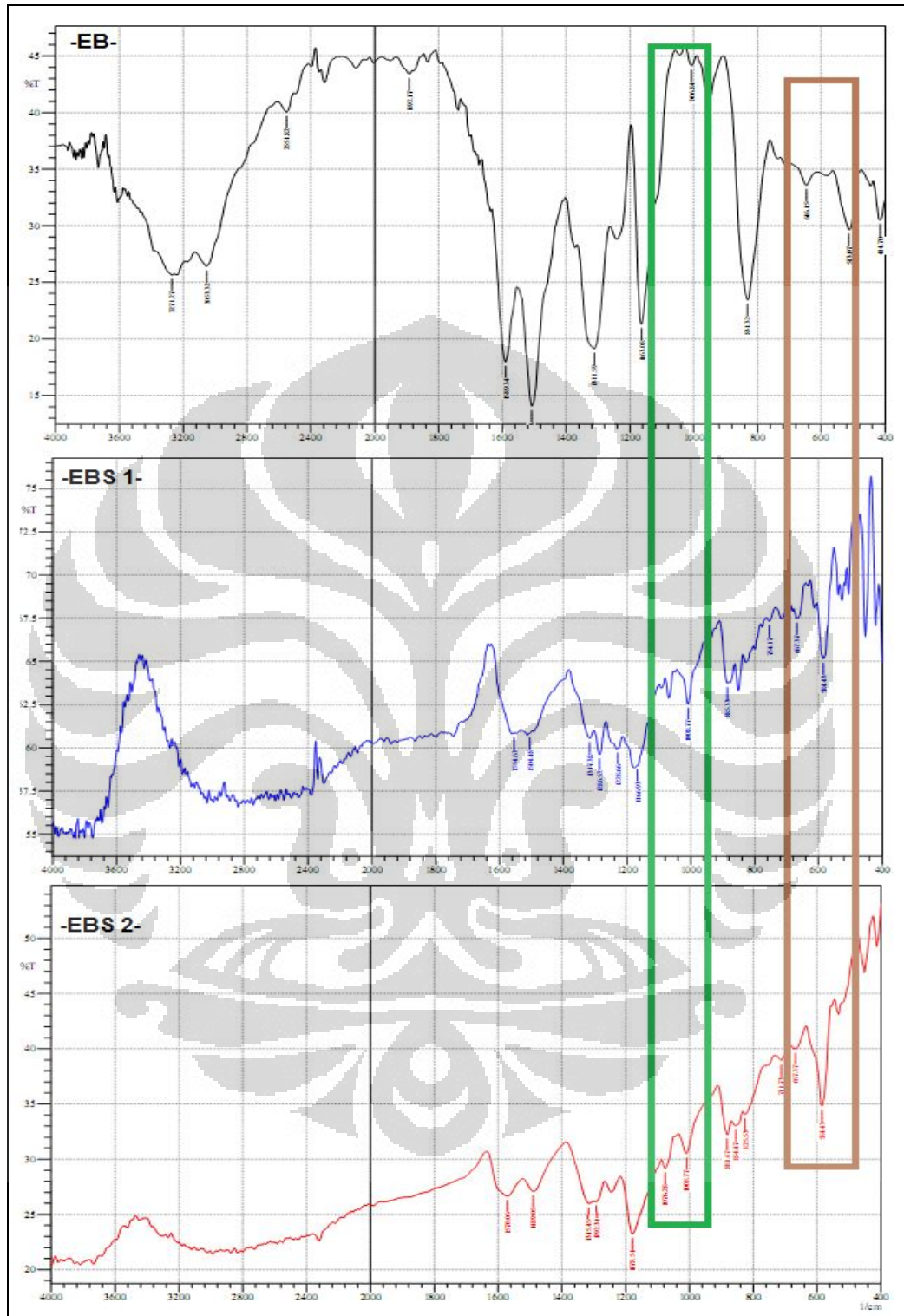
#### 4.3.3 Perbedaan Emeraldin Basa dengan Emeraldin Tersulfonasi 1 dan 2

Perbedaan EB dengan EBS 1 dan EBS 2 diamati dengan spektra serapan UV-Vis dan FT-IR pada Gambar 2.24. Spektra serapan UV-Vis emeraldin basa (Gambar 4.24 (a)) menunjukkan adanya dua puncak serapan yaitu sekitar 300 nm dan 600 nm, sedangkan pada emeraldin 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 sekitar 400 nm menunjukkan adanya perubahan transisi elektron  $\pi$  pada bagian quinoid menjadi keadaan polaron karena adanya substitusi elektrofilik gugus  $-SO_3^-$ .

(a)



(b)



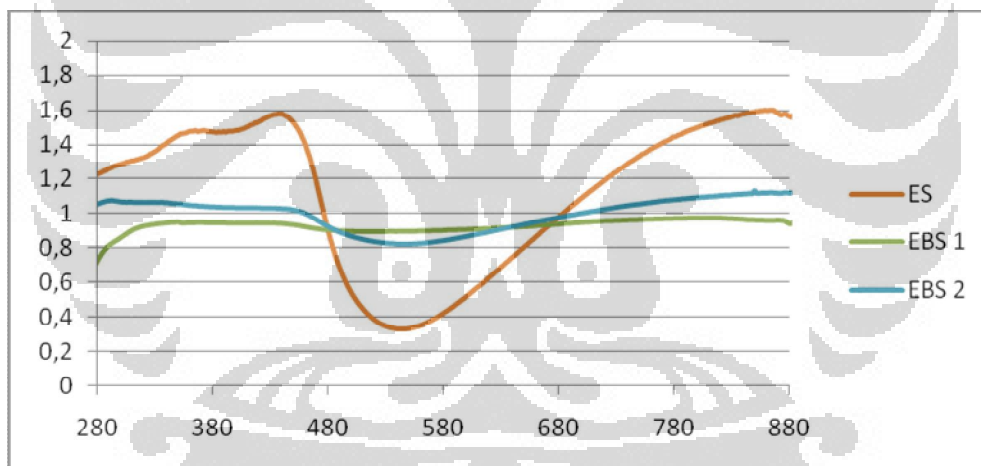
Gambar 4.24 (a) Spektrum Serapan UV-Vis  $2,0 \times 10^{-5}\%$  EB dalam NMP/akuades (0,25/50 (v/v)),  $3,6 \times 10^{-4}\%$  EBS 1, dan  $5 \times 10^{-4}\%$  EBS 2 dalam NMP/akuades (5/20 (v/v))  
(b) Spektrum Serapan FT-IR EB, EBS 1, dan EBS 2

Perbedaan khas Emeraldin basa dengan bentuk tersulfonasinya yang diamati dengan FT-IR (Gambar 4.24 (b)) juga terlihat dari bilangan gelombang sekitar  $600\text{cm}^{-1}$  dan  $1100\text{cm}^{-1}$  (C-S stretching dan C=O stretching pada gugus  $-\text{SO}_3^-$ ) dimana pada bilangan gelombang ini, tidak muncul pada emeraldin basa.

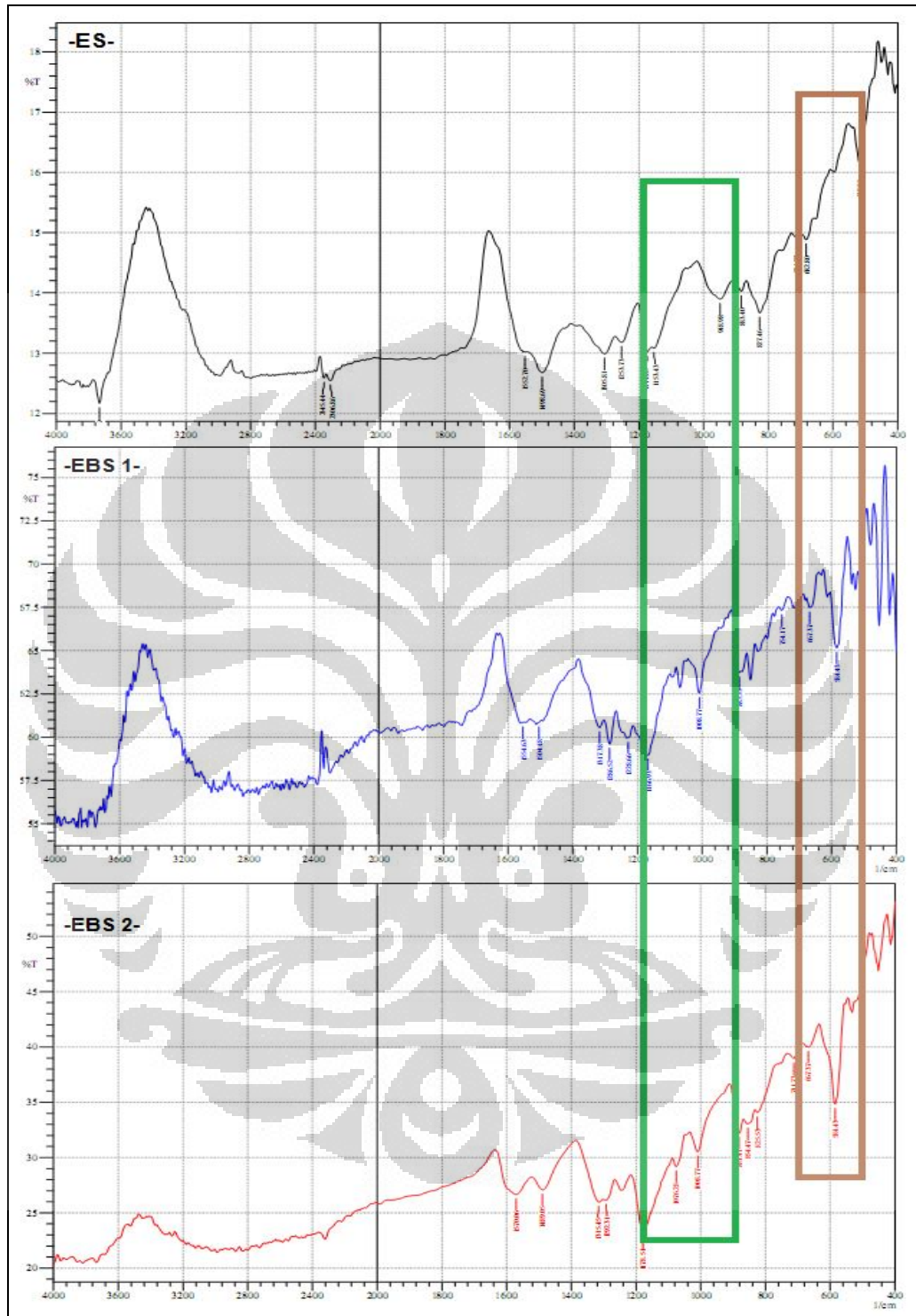
#### 4.3.4 Perbedaan Emeraldin terprotonasi dengan Emeraldin Tersulfonasi 1 dan 2

Spektrum UV-Vis gabungan dari ES, EBS 1, dan EBS 2 terlihat pada Gambar 4.25. Terlihat puncak serapan pada panjang gelombang sekitar 300 nm, 450 nm dan 800 nm terdapat pada ketiga bentuk. Panjang gelombang sekitar 800 nm dan 450 nm menunjukkan adanya perubahan transisi elektron  $\pi$  pada bagian quinoid menjadi keadaan polaron karena adanya dopan pada ES maupun EBS.

(a)



(b)

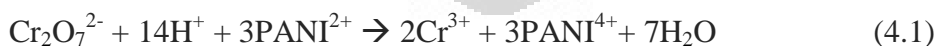


Gambar 4.25 (a) Spektrum Serapan UV-Vis  
0,02% ES dalam NMP/akuades (2/10 (v/v)),  
0,08% EBS 1 dalam NMP/akuades (4/10 (v/v)),  
0,11% EBS 2 dalam NMP/Akuades (6/10 (v/v))  
(b) Spektrum Serapan FT-IR ES, EBS 1, dan EBS 2

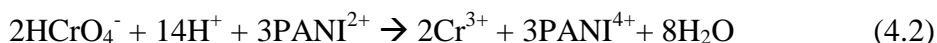
Perbedaan diantara ES, EBS 1, dan EBS 2 kurang terlihat jelas jika ditinjau pada serapan UV-Vis. Namun, serapan FT-IR dapat menjelaskan lebih rinci mengenai perbedaan dari ketiga bentuk ini. EBS pada dasarnya juga mengalami proses protonasi, akan tetapi, dengan penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dalam jumlah yang besar, maka selain terjadi doping pada rantai PANI juga terdapat substitusi -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> dalam unit aromatik yang ditandai dengan timbulnya serapan pada bilangan gelombang 600cm<sup>-1</sup> (C-S stretching dari -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Perbedaan ini juga diperkuat oleh pernyataan Rao, dkk. (2000) yang menyatakan bahwa emeraldin terprotonasi dengan dopan lain, seperti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tidak akan menimbulkan serapan pada sekitar 600cm<sup>-1</sup>. Hal ini memperkuat bahwa gugus -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> telah tersubstitusi dalam rantai PANI.

#### 4.4 Aplikasi PANI dalam mereduksi Cr(VI)

PANI yang digunakan dalam aplikasinya untuk mereduksi Cr(VI) (E° = +1,33V) pada penelitian ini dilakukan dalam bentuk emeraldin basa dan emeraldin tersulfonasi. Dalam mereduksi Cr(VI), PANI akan teroksidasi sesuai dengan transisi pada Gambar 2.6. Menurut MacDiarmind, dkk (lihat Farrel, dkk., 2004) potensial reduksi PANI dapat ditentukan dengan Persamaan 2.2. Berdasarkan persamaan tersebut, jika digunakan dalam medium dengan pH=3, maka didapatkan nilai potensial reduksi emeraldin adalah sebesar E<sub>ES/PG</sub> = 0,376 V. Berdasarkan nilai potensial tersebut, secara umum PANI bentuk emeraldin dapat mereduksi Cr(VI). Pada pH = 3, spesi Cr(VI) terdapat dalam bentuk Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> dan HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Berikut reaksi oksidasi emeraldin (PANI<sup>2+</sup>) menjadi pernigranilin (PANI<sup>4+</sup>) saat mereduksi Cr(VI) pada pH = 3.



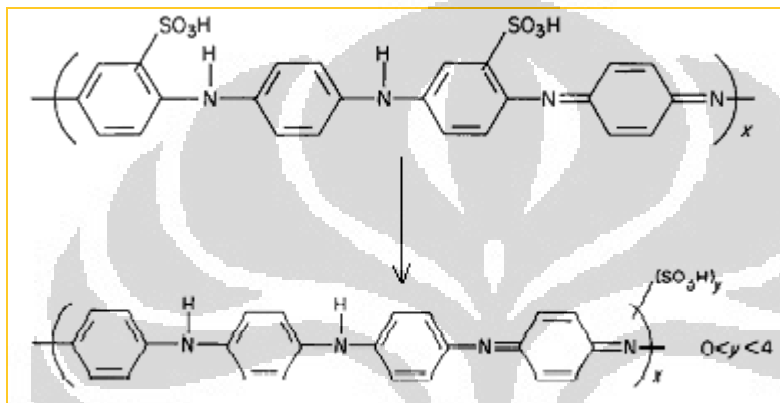
dan



(Farrel, dkk., 2004)

$$\Delta E^\circ = E_{\text{red}}^\circ - E_{\text{oks}}^\circ = E_{\text{Cr(VI)}}^\circ - E_{\text{PANI}}^\circ = 1,33 \text{ V} - (0,376 \text{ V}) = 0,954 \text{ V} \quad (4.3)$$

Berdasarkan Persamaan 4.3 tersebut, dapat diketahui reaksi emeraldin dengan Cr(VI) dapat berlangsung spontan. Selanjutnya, diharapkan sulfonasi pada emeraldin basa dapat menurunkan potensial reduksi dari PANI mendekati potensial reduksi Leukoemeraldin sehingga dapat menghasilkan reaksi redoks dengan Cr(VI) berlangsung relatif lebih sempurna dan spontan. Melalui reaksinya dengan Cr(VI), bentuk emeraldin tersulfonasi dapat teroksidasi menjadi bentuk pernigranilin tersulfonasi (Gambar 4.26).

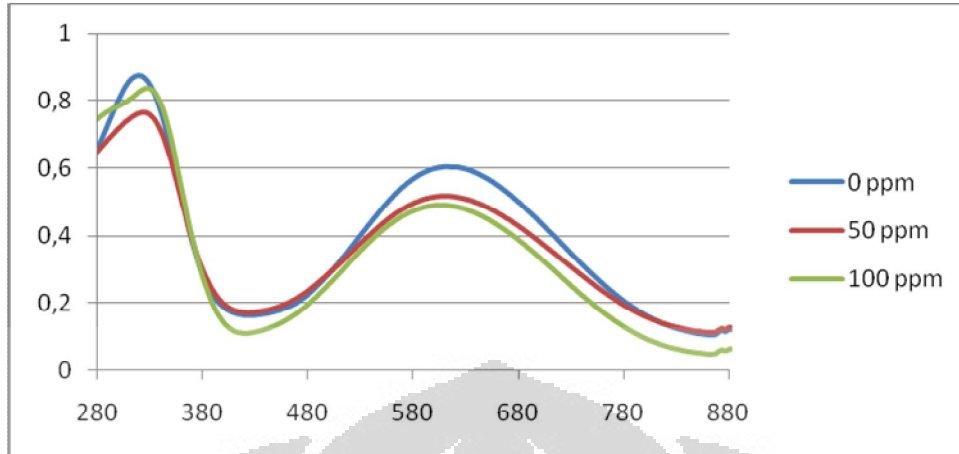


Gambar 4.26 EBS menjadi Pernigranilin Tersulfonasi (Yue, dkk. 1992)

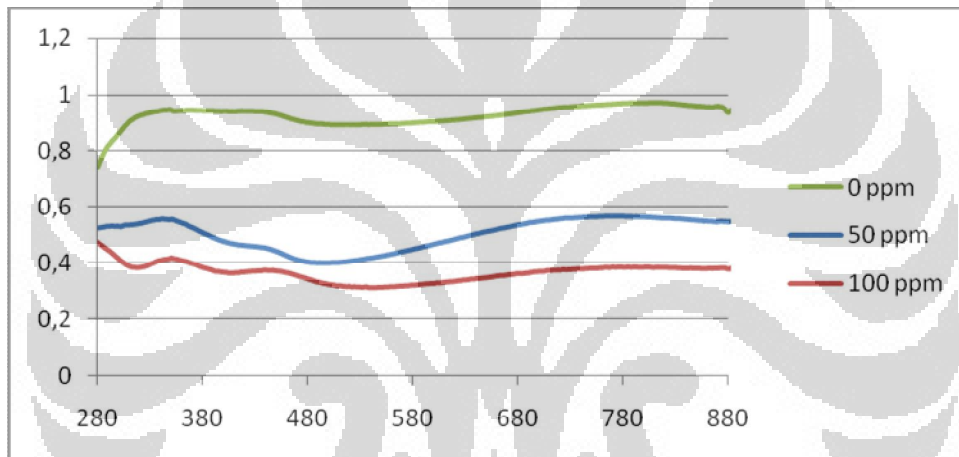
Untuk melihat transisi bentuk PANI yang teroksidasi oleh Cr(VI) maka pada penelitian ini diamati perubahan nilai absorbansi dan panjang gelombang serapan UV-Vis larutan PANI. Bubuk PANI dilarutkan dalam NMP/akuades, kemudian 2 ml larutan tersebut ditambahkan dengan 0,5 ml larutan Cr(VI). Spektra serapan UV-Vis hasil penambahan larutan Cr(VI) pada PANI terdapat pada gambar 4.27.



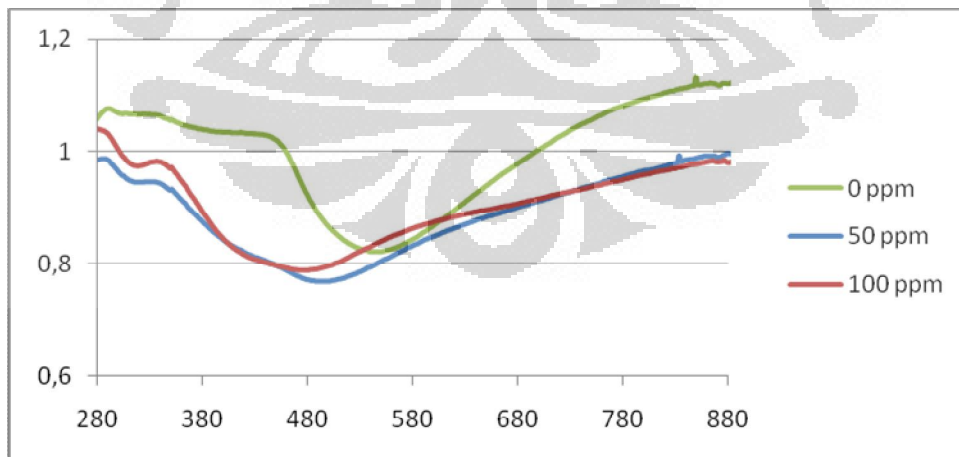
(a)



(b)



(c)



Gambar 4.27 Spektrum Serapan UV-Vis: pengaruh penambahan 0,5ml 0, 50, dan 100 ppm larutan Cr(VI) pada 2 ml larutan

(a)  $1,7 \times 10^{-3}\%$  EB dalam NMP/akuades (0,5/59,5 (v/v))

(b) 0,08% EBS 1 dalam NMP/Akuades (4/10 (v/v))

(c) 0,11% EBS 2 dalam NMP/Akuades (6/10 (v/v))

Gambar 4.27 menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan larutan Cr(VI) pada larutan EB dan EBS terjadi perubahan panjang gelombang yang menandakan bahwa PANI telah teroksidasi. Oksidasi EB menjadi pernigranilin basa akibat penambahan Cr(VI) terlihat dengan menurunnya absorbansi larutan dan bergesernya puncak serapan ke arah 550 nm (transisi  $n \rightarrow \pi^*$  gugus quinodimin) yang merupakan puncak serapan yang khas untuk pernigranilin basa. Hal yang sama juga diamati menggunakan bentuk EBS 1 maupun EBS 2. Namun, puncak serapan bergeser ke arah 600 nm (transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari bagian quinoid) yang merupakan karakteristik dari bentuk pernigranilin tersulfonasi. Pergeseran ini lebih jelas diamati pada EBS 2. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa ketiga bentuk (EB, EBS 1, dan EBS 2) dapat digunakan untuk mereduksi Cr(VI).

Untuk mempelajari kapasitas dari PANI dalam mereduksi Cr(VI), 0,01gr EB, EBS 1, dan EBS 2 dipaparkan dengan 10 ml 250 ppm larutan  $K_2Cr_2O_7$  dengan pengadukan skala 1 selama 30 menit. Tingginya konsentrasi  $K_2Cr_2O_7$  yang digunakan diharapkan dapat menunjukkan kemampuan maksimal dari setiap bentuk PANI yang diujikan dalam mereduksi Cr(VI). Kapasitas dalam mereduksi Cr(VI) dari berbagai bentuk PANI dapat terlihat pada Tabel 4.7.

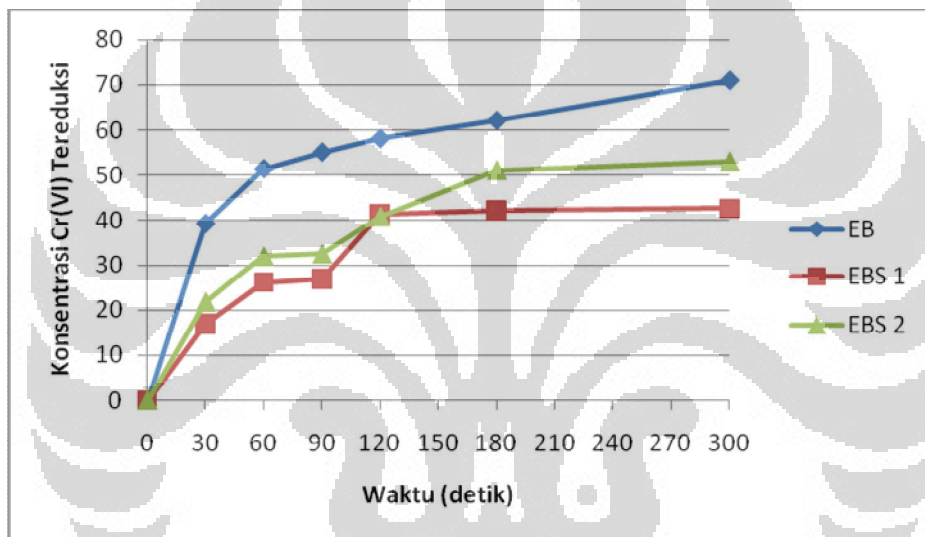
Tabel 4.7 Kapasitas reduksi Cr(VI) pada berbagai bentuk PANI

PANI	Cr(VI)/PANI (gr/gr)
EB	1,2430
EBS 1	1,4830
EBS 2	1,5176

Dari Tabel 4.7 maka dapat disimpulkan EBS 2 memiliki kapasitas terbesar dalam mereduksi Cr(VI). Karena berat molekul  $EBS\ 2 > EBS\ 1 > EB$ , dengan menggunakan berat yang sama dari berbagai bentuk PANI tersebut, berarti jumlah bubuk PANI yang adalah sebaliknya  $EBS\ 2 < EBS\ 1 < EB$ . Dengan demikian, jika dibandingkan kapasitas per mol PANI maka EBS 2 akan memberikan hasil yang lebih besar.



Untuk melihat kecepatan PANI dalam mereduksi Cr(VI), maka 0,01 gr bubuk EB, EBS 1, dan EBS 2 dipaparkan dalam 10 ml 100 ppm  $K_2Cr_2O_7$  dengan pengadukan skala 1. Kemudian diamati sisa Cr(VI) dalam larutan dengan menggunakan spektrum UV-Vis pada panjang gelombang 256 nm (panjang gelombang 350 nm tidak digunakan dalam menentukan konsentrasi Cr(VI) sisa karena memiliki sensitivitas yang lebih rendah dari panjang gelombang 256 nm (lihat Lampiran 5)). Selanjutnya jumlah konsentrasi Cr(VI) yang tereduksi didapatkan dari pengurangan konsentrasi awal dengan sisa Cr(VI) dalam larutan. Kecepatan reduksi Cr(VI) oleh PANI terlihat pada Gambar 4.28.



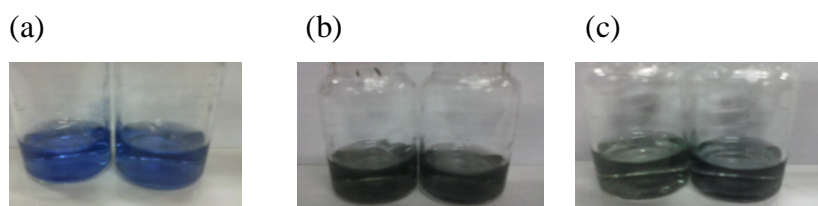
Gambar 4.28 Kecepatan reduksi Cr(VI) oleh 0,01 gr PANI pada pH = 3

Dari Gambar 4.28, dapat diamati bahwa EB memiliki kemampuan reduksi Cr(VI) tercepat, yaitu pada waktu 30 detik telah berhasil mereduksi sekitar 40 ppm Cr(VI). Uji kemampuan reduksi Cr(VI) oleh PANI pernah dilakukan oleh Olad dan Nabavi (2007) dengan menggunakan 0,03 gr PANI bentuk EB (partikel diasumsikan berukuran makro) yang dipaparkan dalam 10 ml 100 ppm larutan Cr(VI) pada pH = 7. Dalam waktu 120 detik, Cr(VI) yang berhasil direduksi kurang lebih 30 ppm. Jika kemampuan reduksi Cr(VI) PANI yang telah dilakukan oleh Olad dan Nabavi (2007) dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan (Gambar 4.28) maka dapat disimpulkan bahwa EB (didedoping dari nanofiber ES) memiliki luas permukaan yang lebih besar dan kemampuan reduksi yang lebih

tinggi yang terlihat dalam waktu 120 detik telah berhasil mereduksi Cr(VI) sekitar 60 ppm.

Walaupun EB memiliki kecepatan yang relatif tinggi (Gambar 4.28) namun dengan massa PANI yang sama, EBS memiliki berat molekul yang lebih besar sehingga lebih sedikit padatan yang dipaparkan pada larutan Cr(VI). Hal ini menyebabkan EBS 1 dan EBS 2 berturut-turut telah berada pada kesetimbangan dalam waktu 120 dan 180 detik. Sebanyak 0,01 gr PANI dalam bentuk EB ( $M_r = 93,19$  gr/mol), EBS 1 ( $M_r = 174,14$  gr/mol), dan EBS 2 ( $M_r = 255,15$  gr/mol) berturut-turut ekuivalen dengan 0,1074 mmol, 0,0574 mmol, dan 0,0392 mmol. Dalam waktu 30 detik, 0,1074 mmol EB dapat mereduksi Cr(VI) sebesar 39,3 ppm, 0,00574 mmol EBS 1 16,9 ppm, dan 0,0392 mmol EBS 2 21,8 ppm. Jika digunakan mmol yang sama pada setiap bentuk PANI, maka 0,1074 mmol EB dapat mereduksi Cr(VI) sebesar 39,3 ppm, EBS 1 31,62 ppm, dan EBS 2 59,73 ppm. Jika melihat efisiensi dari jumlah bubuk (karena walaupun dalam massa yang sama namun mmol yang ada berbeda) EB, EBS 1, dan EBS 2 yang dipaparkan dalam larutan Cr(VI) maka EBS 2 tetap diyakini memiliki kecepatan reduksi Cr(VI) terbaik diantara bentuk PANI lainnya. Maka urutan kecepatan reduksi Cr(VI) oleh PANI secara berturut-turut adalah  $EBS\ 2 > EBS\ 1 > EB$ .

Kesimpulan diatas juga didukung dengan perubahan warna yang dapat diamati secara kasat mata dari PANI yang telah mereduksi Cr(VI) (Gambar 4.29). Perubahan warna EB terjadi dari biru menjadi sedikit keunguan yang merupakan ciri dari perniganilin basa. Perubahan warna EBS 1 dan EBS 2 terjadi dari warna hijau menjadi sedikit kebiruan yang merupakan bentuk dari pernigranilin tersulfonasi. Kecepatan warna yang diamati pada proses reduksi Cr(VI) dengan EB, EBS 1, dan EBS 2 menunjukkan hasil yang sesuai dengan kesimpulan diatas, yaitu  $EBS\ 2 > EBS\ 1 > EB$ .



Gambar 4.29 (a) EB (b) EBS 1 (c) EBS 2 dalam perlarut NMP/akuades sebelum dipaparkan (kiri) dan sesudah dipaparkan (kanan) dengan larutan Cr(VI).

## BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

1. Ukuran partikel terkecil melalui sintesis PANI dengan metode *Bulk Polymerization* menghasilkan emeraldin terprotonasi menggunakan PSA didapatkan pada rasio mmol APS/Anilin 0,07 dengan konsentrasi APS/Anilin  $3,12 \times 10^{-2}$  M/ $87,2 \times 10^{-2}$  M dalam HCl 3 M. Partikel yang dihasilkan memiliki diameter partikel dominan  $0,452 \mu\text{m}$  (24,4% Vol.) dengan morfologi nanofiber (diameter  $\pm 100\text{nm}$ ) yang diamati menggunakan SEM.
2. Waktu kontak optimum proses dedoping ES dengan ukuran partikel terkecil menjadi EB adalah selama 3 jam.
3. Sulfonasi EB dengan menggunakan mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang lebih banyak dapat meningkatkan jumlah gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  yang masuk pada unit benzenoid rantai PANI, yang ditandai dengan kenaikan massa hasil sulfonasi, kenaikan % Konversi sulfonasi, spektrum serapan pada Uv-Vis dan FT-IR
4. Bentuk emeraldin basa tesulfonasi 2 dengan penambahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lebih banyak merupakan bentuk yang memiliki kemampuan terbaik dalam mereduksi Cr(VI) yang ditandai dengan kecepatan dan kapasitas yang tinggi.

### 5. 2 Saran

1. Semua bahan yang digunakan diusahakan baru atau jika merupakan stok yang lama namun kualitasnya masih tetap terjamin.
2. Perlu dilakukan kembali pembuktian setiap bagian intermediet polimerisasi yang berpengaruh pada ukuran partikel.
3. Perlu dilakukan karakterisasi lebih lanjut dalam membuktikan keberhasilan sulfonasi.

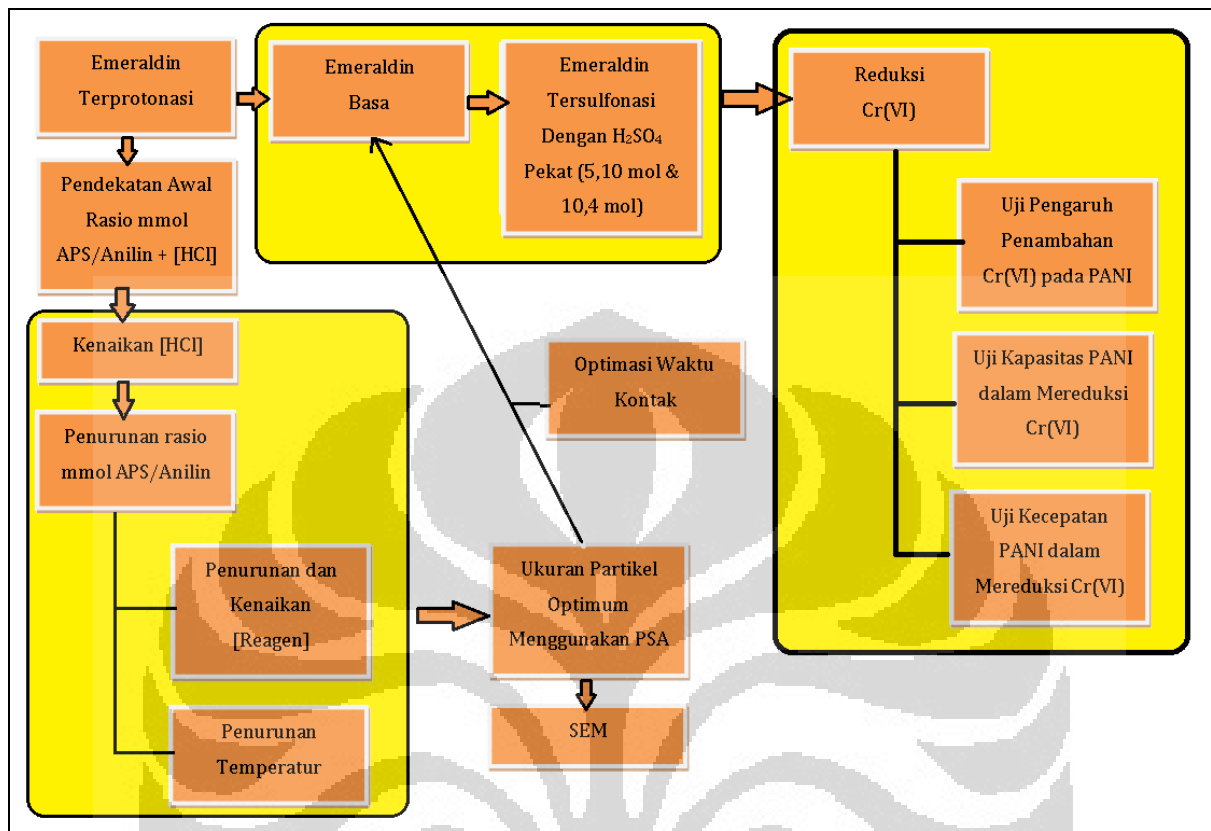
## DAFTAR PUSTAKA

- Ansari, Reza. (2006). Application of Polyaniline and its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions. *Acta Chim. Slov.* No. 53, pp88–94.
- Bhadra, J., & Sarkar, D. (2010) Size variation of Polyaniline Nanoparticles Dispersed in Polyvinyl Alcohol Matrix. *Bull. Mater. Sci.* Vol. 33, No. 5, pp. 519–523.
- Bhullar, G. K. (2009). *Synthesis and Characterization Of Conducting Polymer Polyaniline*. India: School of Physics and Material Science Thapar University.
- Chiou, N. (2006). *Aligned And Oriented Polyaniline Nanofibers: Fabrication and Applications*. Amerika Serikat: Ohio State University
- Cholifah, S. (n.d) *Penggunaan Metode FT-IR (Fourier Transform Infra Red) Untuk Studi Analisis Gugus Fungsi Sampel Minyak Goreng Dengan Perlakuan Variasi Pemanasan*. Bandung: Jurusan Fisika FMIPA UNDIP.
- Detsri, E., & Dubas, T. (2009). Interfacial Polymerization of Water-Soluble Polyaniline and Its Assembly Using the Layer-By-Layer Technique. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.19, No.1, pp.39-44.
- Draman, S. F. S., Daik, R., & Ahmad, M. (2006). Fluorescence Characteristics of Sulfonated Polyanilin Solution in DMF when Exposed to Oxygen Gas. Vol. 8, No.1, pp037-044.
- Eisazadeh, Hossein, Khorshidi, H. R. (2008). Production Of Polyaniline Composite Containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> And CoO With Nanometer Size Using Hydroxypropylcellulose As A Surfactant. *Journal Of Engineering Science And Technology*. Vol. 3, No. 2, pp 146 – 152.
- Farrell, Sine Adt. Breslin, Carmelb. (2004). Reduction of Cr(VI) at a Polyaniline Film: Influence of Film Thickness and Oxidation State. *Environ.Sci.Technol.* No. 38, pp 4671-4676.
- Fessenden & Fessenden. *Kimia Organik Jilid 1& 2*. (A. Hadyana Pudjaatmaka, Penerjemah) (3rd ed.). Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Gospodinova, N., Terlemezyan, L. (1998) Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* Vol.23, pp1443–1484.
- Harahap, Hamidah. Manurun, Renita. (2005) *Perbandingan Beberapa Metode Praktis Polimerisasi*. Sumatra Utara: Universitas Sumatra Utara.
- Herlianti, N. 2007. *Karakterisasi Polianilin yang Didoping Dengan Hcl Serta Aplikasinya Sebagai Sensor Vitamin C*. Depok: FMIPA UI.
- Huang, Jiaying, & Kaner, Richard B. (2004). A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, No..3, pp851-855.

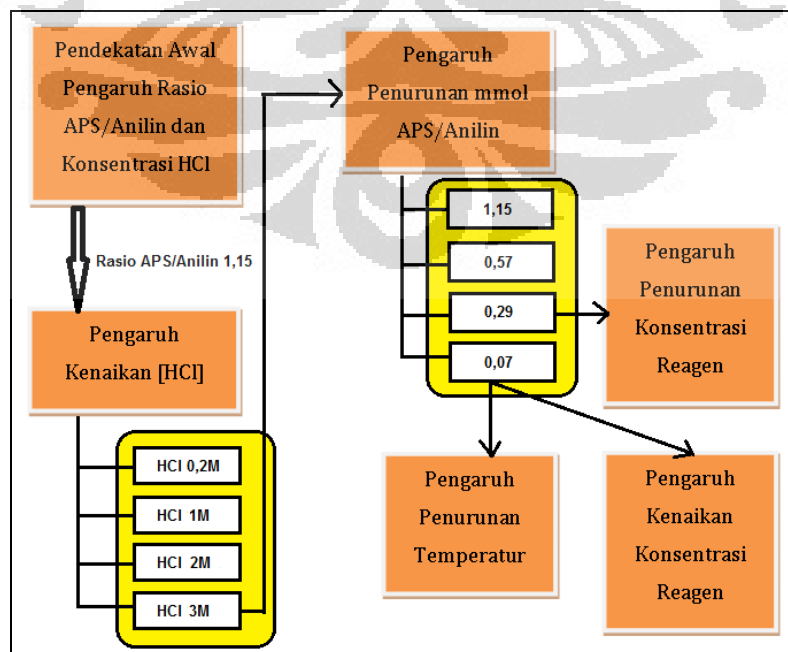
- Jakubik, W.P., Urbanczyk M., Maciak E., Pustelny, T., Stolarczyk, A. (2007). Polyaniline Thin Films As A Toxic Gas Sensors In Saw Syse. *Molecular and Quantum Acoustics*. Vol. 28.
- Jang, J., Ha, J., & Kim, S. (2007). Fabrication of Polyaniline Nanoparticle Using Microemulsion Polymerization. *Macromolecular Research*. Vol. 15, No. 2, pp 154-159.
- Kang, E. T. Neoh K. G. , Tan, K. L. (1998). Polyaniline: a Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States. *Prog. Polym. Sci*. Vol. 23, 211-324.
- Kim, D., Choi, J., Kim, J., Han, Y., & Sohn, D. (2002). Size Control of Polyaniline Nanoparticle by Polymer Surfactant. *Macromolecules*. No. 35, pp5314-5316
- Laslau, C., Zujovic, Z. D., Zhang, Lijuan, Bowmaker, G. A., & Travas-Sejdic, J. (2009). Morphological Evolution of Self-Assembled Polyaniline Nanostructures Obtained by pH-stat Chemical Oxidation. *Chem .Mater*. No. 21, pp954–962.
- Li, Dan., & Kaner, Richard B. (2006) Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: NotShaken, NotStirred. *J. Am. Chem. Soc*. No. 128, pp968-975.
- Lin, Yen-Fu, Chen. Chien-Hsiang, Xie. Wen-Jia, Yang. Sheng-Hsiung, Hsu. Chain-Shu. Lin, Minn-Tsong. Jian, Wen-Bin. (2011). Nano Approach Investigation of the Conduction Mechanismin Polyaniline Nanofibers. *ACS nano*. Vol.5 No.2, pp1541-1548
- MacDiarmid, A.G. (1992) *The Polyanilines: A Novel Class Of Conducting Polymers*. United Kingdom: Oxford Scientific Press.
- Olad, Ali., & Nabavi, Reza. (2007). Application of Polyaniline for The Reduction of Toxic Cr(VI) in Water. *Journal of Hazardous Materials*. No. 147, pp845–851.
- Particle size analyzer based on the laser diffraction method. United States Patent 6469786. (n.d). Januari 22, 2011.  
<http://www.freepatentsonline.com/6469786.html>
- Potassium dichromate (n.d) Januari 22, 2011.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium\\_dichromate](http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_dichromate)
- Putrianti, Dian Eka. 2009. *Pemanfaatan Polianilin dan Berbagai Modifikasinya dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Pekat untuk Uji Formalin*. Depok: FMIPA UI.
- Rakic A., Bogdanovi D.B., Mojovi M., Marjanovi G. C., Milojevi-Rakic, M., Mentusa, S.,Marjanovi, B., Trchováč, M., Stejskal, J. (2011). Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media. *Materials Chemistry and Physics*. 127, 501–510
- Raoa, P. S., Ananda, J., Palaniappanb, S., Sathyanarayana, D. N. (2000). Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline HCl salt and its base. *EuropeanPolymerJournal*. 36, 915-921

- Reece, D. A. (2003). *Development of Conducting Polymers for Separations*. Australia: Universitas Wollongong.
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, G. J. (1996). *Fundamental of Analytical Chemistry (7th ed.)*. Amerika Serikat: Saunders College Publishing.
- Stejskal, J. Kratochvil, P., & Jenkins, A. D. (1996). The formation of Polyaniline And The Nature of Its Structures. *Polymer*. Vol. 37, No. 2, pp367-369.
- Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation Of A Conducting Polymer (IUPAC Technical Report). *Pure Appl.Chem.* Vol.74, No.5, pp.857–867.
- Stejskal, Jaroslav. Sapurina, Irina. Trchová, Miroslava. (2010) Polyaniline Nano Structures and The Role of Aniline Oligomers in Their Formation. *Progress in Polymer Science*. No. 35, pp1420–1481
- Surwade, S. P. (2010). *Synthesis of Nanostructured Polyaniline*. Texas University Institute Of Chemical Technology.
- Svehla, G. 1979. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro* (L. Setiono & A. Hadyana Pudjaatmaka, Penerjemah) (2nd ed.). Jakarta: PT Kalman Media Pustaka
- Swapp, Susan. (n.d). Scanning Electron Microscopy (SEM). University of Wyoming. Mei 26, 2011  
[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- Tockary, T. A. Asijati, Endang W. Soebianto, Yanti S. (2008). Model of *in situ* Polyaniline Fil Coating on Mylar: Influence of Anilin Polymerization Parameter. *Journal of Applied Sciences*. 8 (11): 2041-2049
- Tockary, Theofilus Agrios. (2005). *Pembuatan dan Karakterisasi Film Polianilin sebagai Sensor Optis pH*. Depok: FMIPA UI.
- Vilcnik, M., Zigon, M., Zupan, M., Sebenik, A. (1998). Influence Of Polymerization Parameters On The Molecular Weight Of Polyaniline. *Acta Chim. Slov.* 45(2), pp173-183.
- Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Magurie, L. A. P., & Teasdale, P. A. (2009). *Conductive Electroactive Polymers Intelligent Polymer System*. Amerika Serikat: CRS Press.
- Wei, X-L. Bobeczko, C. Epstein, A.J. (1996) Synthesis and Physical of Highly Sulfonated Polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* XX, xx
- Yue, J., Gordon, G., & Epstein, A. J. (1992). Comparison of Different Synthetic Routes for Sulphonation of Polyaniline. *Polymer*. Vol. 33, No. 20.

**LAMPIRAN 1**  
**Bagan Kerja Umum**



**Bagan Kerja Emeraldin Terprotonasi**



**LAMPIRAN 2**  
**Yield Emeraldin Terprotonasi**

<b>Rasio mmol APS/Anilin:HCl</b>	<b>Berat Bersih</b>	<b>%Yield*</b>
0,92:3,96	0,1823	64,53
1,15:3,96	0,2148	76,03
1,38:3,96	0,2050	72,26
0,92:19,8	0,2148	76,03
1,15:19,8	0,2491	88,18
1,38:19,8	0,1495	52,92
1,15:39,6	0,1734	61,38
1,15:59,6	0,1332	47,15
0,57:59,6	0,0555	19,65
0,29:59,6	0,0433	15,23
0,07:59,6	0,0202	7,15
0,29:59,7	0,0106	7,51
0,29:59,85	0,0050	7,14
0,29:59,92	0,0018	5,14
0,29:96	-	-
0,07:58,8	0,0439	7,78
0,07:57,6	0,0891	7,88
0,07:59,6 (T=5°C)	0,0254	8,99

$$*\% \text{ Yield} = \frac{\text{Berat Emeraldin Terprotonasi (gr)}}{\text{Berat Anilin-HCl (gr)}} \times 100\%$$



**LAMPIRAN 3****Distribusi Ukuran Partikel****Pengaruh Konsentrasi HCl**

<b>DIAMETER (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>HCl 3M (%V)</b>	<b>HCl 2M (%V)</b>	<b>HCl 1M (%V)</b>	<b>HCl 0,2M (%V)</b>
0,375	1,33	0,85	1,28	0,29
0,412	2,31	1,49	2,27	0,53
0,452	3,23	2,15	3,2	0,73
0,496	4,32	2,97	4,26	0,93
0,545	4,94	3,58	4,86	1,02
0,598	5,18	4,01	5,1	1,05
0,656	5,11	4,3	5,08	1,06
0,721	4,83	4,49	4,88	1,08
0,791	4,35	4,56	4,46	1,1
0,868	3,7	4,48	3,83	1,18
0,953	3,04	4,31	3,24	1,43
1,047	2,53	4,09	2,82	1,89
1,149	2,31	3,89	2,68	2,61
1,261	2,39	3,71	2,73	3,53
1,384	2,8	3,58	2,95	4,61
1,52	3,47	3,51	3,31	5,8
1,668	4,34	3,5	3,81	7,03
1,832	5,26	3,53	4,36	8,08
2,011	6,03	3,59	4,7	8,07
2,207	6,46	3,65	4,67	8,25
2,423	6,38	3,67	4,25	7,19
2,66	5,71	3,66	3,72	5,69
2,92	4,54	3,57	3,48	3,95
3,205	3,1	3,43	3,61	2,29
3,519	1,64	3,24	4,15	1,17
3,863	0,59	3,02	3,57	0,83
4,24	0,11	2,75	2,13	1,19
4,655	0,0079	2,38	0,53	2,38
5,11	0	1,88	0,059	2,9
5,61	0	1,26	0	2,1
6,158	0	0,64	0	0,57
6,76	0	0,22	0	0,069
7,421	0	0,038	0	0
8,147	0	0,0025	0	0
8,943	0	0	0	0

### Pengaruh Rasio mmol APS/anilin

DIAMETER ( $\mu\text{m}$ )	1,15 (%V)	0,57 (%V)	0,29 (%V)	0,07 (%V)
0,375	1,33	5,06	4,75	5,13
0,412	2,31	8,13	8,27	9,06
0,452	3,23	10,9	12	13,1
0,496	4,32	10,5	13,4	14,6
0,545	4,94	7,96	12,6	13,7
0,598	5,18	3,37	9,95	10,9
0,656	5,11	0,31	6,42	6,98
0,721	4,83	0	2,35	2,99
0,791	4,35	0	0,2	0,61
0,868	3,7	0	0	0,03
0,953	3,04	0	0	0
1,047	2,53	0	0	0
1,149	2,31	0	0	0
1,261	2,39	0	0	0,063
1,384	2,8	0	0,14	1,01
1,52	3,47	0,39	1,9	3,57
1,668	4,34	5,09	5,55	6,01
1,832	5,26	14,6	7,99	6,63
2,011	6,03	18,6	7,96	4,37
2,207	6,46	11,9	5	1,19
2,423	6,38	2,97	1,39	0,066
2,66	5,71	0,15	0,083	0
2,92	4,54	0	0	0
3,205	3,1	0	0	0
3,519	1,64	0	0	0
3,863	0,59	0	0	0
4,24	0,11	0	0	0
4,655	0,0079	0	0	0
5,11	0	0	0	0
5,61	0	0	0	0
6,158	0	0	0	0
6,76	0	0	0	0
7,421	0	0	0	0
8,147	0	0	0	0
8,943	0	0	0	0

### Pengaruh Penurunan Konsentrasi Reagen

DIAMETER ( $\mu\text{m}$ )	1 (%V)	1/2 x (%V)	1/4 x (%V)	1/8 x (%V)
0,375	4,75	3,6	0,63	2,14
0,412	8,27	6,33	1,14	3,68
0,452	12	9,49	1,68	5,23
0,496	13,4	11	2,37	5,62
0,545	12,6	10,9	2,92	4,98
0,598	9,95	9,39	3,39	3,61
0,656	6,42	6,9	3,85	1,92
0,721	2,35	4,05	4,33	0,53
0,791	0,2	1,26	4,78	0,034
0,868	0	0,088	5,13	0
0,953	0	0	5,44	0
1,047	0	0	5,73	0
1,149	0	0	6,06	0
1,261	0	0	6,27	0
1,384	0,14	0,038	6,24	0,024
1,52	1,9	0,74	5,95	0,68
1,668	5,55	3,13	5,46	4,28
1,832	7,99	6,11	4,87	11
2,011	7,96	8,05	4,06	16,3
2,207	5	7,9	3,07	18
2,423	1,39	5,79	2,03	14,8
2,66	0,083	2,29	1,29	6,4
2,92	0	0,2	1,18	0,83
3,205	0	0,015	1,78	0,012
3,519	0	0,7	3,29	0
3,863	0	1,7	3,7	0
4,24	0	0,35	2,58	0
4,655	0	0	0,68	0
5,11	0	0	0,08	0
5,61	0	0	0	0
6,158	0	0	0	0
6,76	0	0	0	0
7,421	0	0	0	0
8,147	0	0	0	0
8,943	0	0	0	0

### Pengaruh Kenaikan Konsentrasi Reagen

DIAMETER ( $\mu\text{m}$ )	1 (%V)	2 x (%V)	4 x (%V)
0,375	5,13	4,54	11,8
0,412	9,06	8,01	19,3
0,452	13,1	11,9	24,4
0,496	14,6	13,8	22,1
0,545	13,7	13,6	14,4
0,598	10,9	11,7	4,64
0,656	6,98	8,51	0,33
0,721	2,99	4,96	0
0,791	0,61	1,56	0
0,868	0,03	0,11	0
0,953	0	0	0
1,047	0	0	0
1,149	0	0	0
1,261	0,063	0	0
1,384	1,01	0,019	0
1,52	3,57	0,5	0
1,668	6,01	2,57	0
1,832	6,63	5,47	0
2,011	4,37	7,47	0,52
2,207	1,19	4,73	2,07
2,423	0,066	0,55	0,52
2,66	0	0	0
2,92	0	0	0
3,205	0	0	0
3,519	0	0	0
3,863	0	0	0
4,24	0	0	0
4,655	0	0	0
5,11	0	0	0
5,61	0	0	0
6,158	0	0	0
6,76	0	0	0
7,421	0	0	0
8,147	0	0	0
8,943	0	0	0

### Pengaruh Temperatur Polimerisasi

DIAMETER ( $\mu\text{m}$ )	27-28°C (%V)	5°C (%V)
0,375	5,13	4,77
0,412	9,06	8,3
0,452	13,1	12
0,496	14,6	13,4
0,545	13,7	12,4
0,598	10,9	9,72
0,656	6,98	6,12
0,721	2,99	2,17
0,791	0,61	0,18
0,868	0,03	0
0,953	0	0
1,047	0	0
1,149	0	0
1,261	0,063	0
1,384	1,01	0
1,52	3,57	0,24
1,668	6,01	2,89
1,832	6,63	7,86
2,011	4,37	11,5
2,207	1,19	7,53
2,423	0,066	0,89
2,66	0	0
2,92	0	0
3,205	0	0
3,519	0	0
3,863	0	0
4,24	0	0
4,655	0	0
5,11	0	0
5,61	0	0
6,158	0	0
6,76	0	0
7,421	0	0
8,147	0	0
8,943	0	0

## LAMPIRAN 4

### Perhitungan %Konversi Sulfonasi

#### EBS 1

Mr Anilin (An) = 93,13 gr/mol

0,1gr EB; mmol EB = 1,074 mmol

mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 25,48 mmol

*mol SO<sub>3</sub>H tersubsitusi*

m SO<sub>3</sub>H = (0,1922 - 0,1) gr

m SO<sub>3</sub>H = 0,0922 gr

Mr SO<sub>3</sub>H = 81,01 gr/mol

mmol SO<sub>3</sub>H = 1,138 mmol

$$\% \text{Konversi} = \frac{\text{mol } SO_3H \text{ tersubsitusi}}{\text{mol EB}} \times 100\%$$

$$\% \text{Konversi EBS 1} = 105,97\%$$

%Konversi EBS 1 (50% bagiannya terdiri dari bagian quinoid dan lainnya benzenoid) = 52,98%

#### EBS 2

Mr Anilin (An) = 93,13 gr/mol

0,1gr EB; mmol EB = 1,074 mmol

mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 51,48 mmol

*mol SO<sub>3</sub>H tersubsitusi*

m SO<sub>3</sub>H = (0,2576 - 0,1) gr

m SO<sub>3</sub>H = 0,1576 gr

Mr SO<sub>3</sub>H = 81,01 gr/mol

mmol SO<sub>3</sub>H = 1,945 mmol

$$\% \text{Konversi} = \frac{\text{mol } SO_3H \text{ tersubsitusi}}{\text{mol EB}} \times 100\%$$

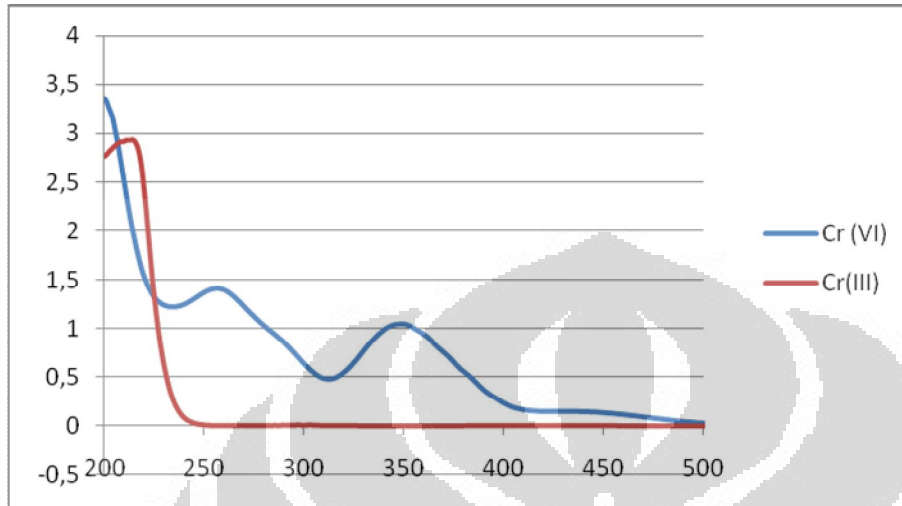
$$\% \text{Konversi EBS 2} = 181,10\%$$

%Konversi EBS 2 (50% bagiannya terdiri dari bagian quinoid dan lainnya benzenoid) = 90,54% (diasumsikan dua unit -SO<sub>3</sub>H yang tersubsitusi pada posisi orto dan para)

## LAMPIRAN 5

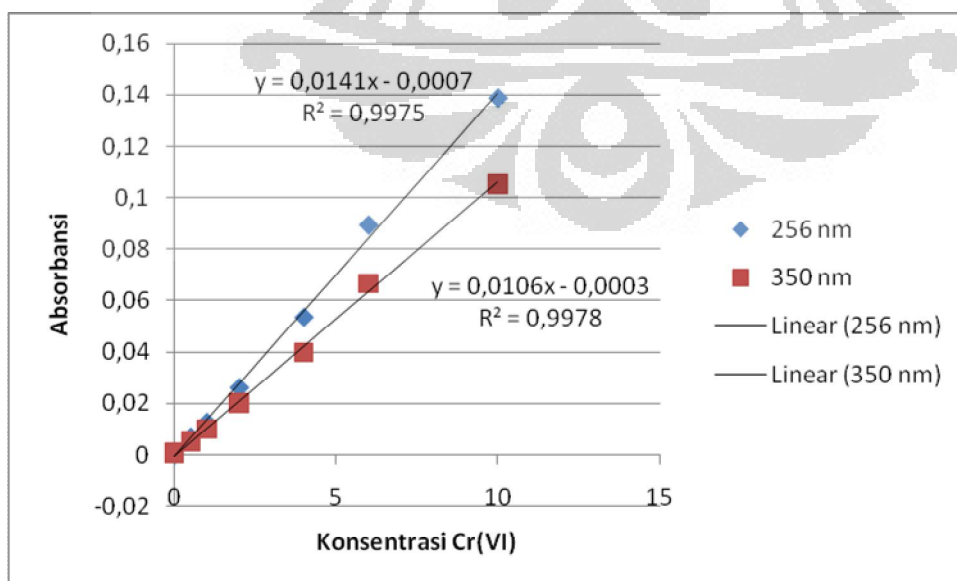
### Data Absorbansi Reduksi Cr(VI) secara Fotometrik

#### Panjang Gelombang Maksimum Cr(III) dan Cr(VI)



#### Kurva Standar

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi (256 nm)	Absorbansi (350 nm)
0	0,00006	0,00079
0,5	0,00682	0,00511
1	0,01253	0,01003
2	0,02611	0,02011
4	0,05339	0,03976
6	0,08916	0,06673
10	0,13858	0,1053



☀ Slope pada  $\lambda = 256 \text{ nm}$  lebih sensitif dari pada  $\lambda = 350 \text{ nm}$

**Uji Cr(VI) tereduksi: Pemaparan 0,1 gr Bubuk dengan 10 ml 100 ppm Cr(VI)**

**EB**

Waktu (Menit)	Absorbansi (256 nm)	Absorbansi (350 nm)	Konsentrasi Cr(VI) (ppm)	
			Sisa dalam Larutan	Tereduksi
0,5	0,0786	0,0553	60,6738	39,3262
1	0,0615	0,0437	48,5532	51,4468
1,5	0,0563	0,0403	44,8723	55,1277
2	0,0521	0,0376	41,8865	58,1135
3	0,0464	0,0337	37,8723	62,1277
5	0,0339	0,1979	29,0141	70,9858

**EBS 1**

Waktu (Menit)	Absorbansi (256 nm)	Absorbansi (350 nm)	Konsentrasi Cr(VI) (ppm)	
			Sisa dalam Larutan	Tereduksi
0,5	0,1102	0,2455	83,1277	16,8723
1	0,0971	0,2330	73,8582	26,1418
1,5	0,0962	0,2334	73,1986	26,8014
2	0,0756	0,2084	58,5887	41,4113
3	0,0744	0,2127	57,7021	42,2979
5	0,0738	0,2116	57,3333	42,6667

**EBS 2**

Waktu (Menit)	Absorbansi (256 nm)	Absorbansi (350 nm)	Konsentrasi Cr(VI) (ppm)	
			Sisa dalam Larutan	Tereduksi
0,5	0,1033	0,0635	78,2269	21,7730
1	0,0890	0,0499	68,0567	31,9433
1,5	0,0882	0,0510	67,5035	32,4964
2	0,0763	0,0402	59,1135	40,8865
3	0,0619	0,0290	48,8581	51,1418
5	0,0592	0,0221	46,9220	53,0780

**Pengujian Kapasitas: 0,01 gr Bubuk PANI dipaparkan dengan 10 ml 250 ppm Cr(VI) selama 30 menit**

PANI	Absorbansi (256 nm)	Absorbansi (350 nm)	Konsentrasi Cr(VI) (ppm)		massa Cr(VI) Tereduksi (gr)	Cr(VI)/PANI (gr/gr)
			Sisa dalam Larutan	Tereduksi		
EB	0,03731	0,02885	125,7021	124,2979	0,01243	1,2430
EBS 1	0,02885	0,01466	101,7021	148,2979	0,01483	1,4830

Universitas Indonesia

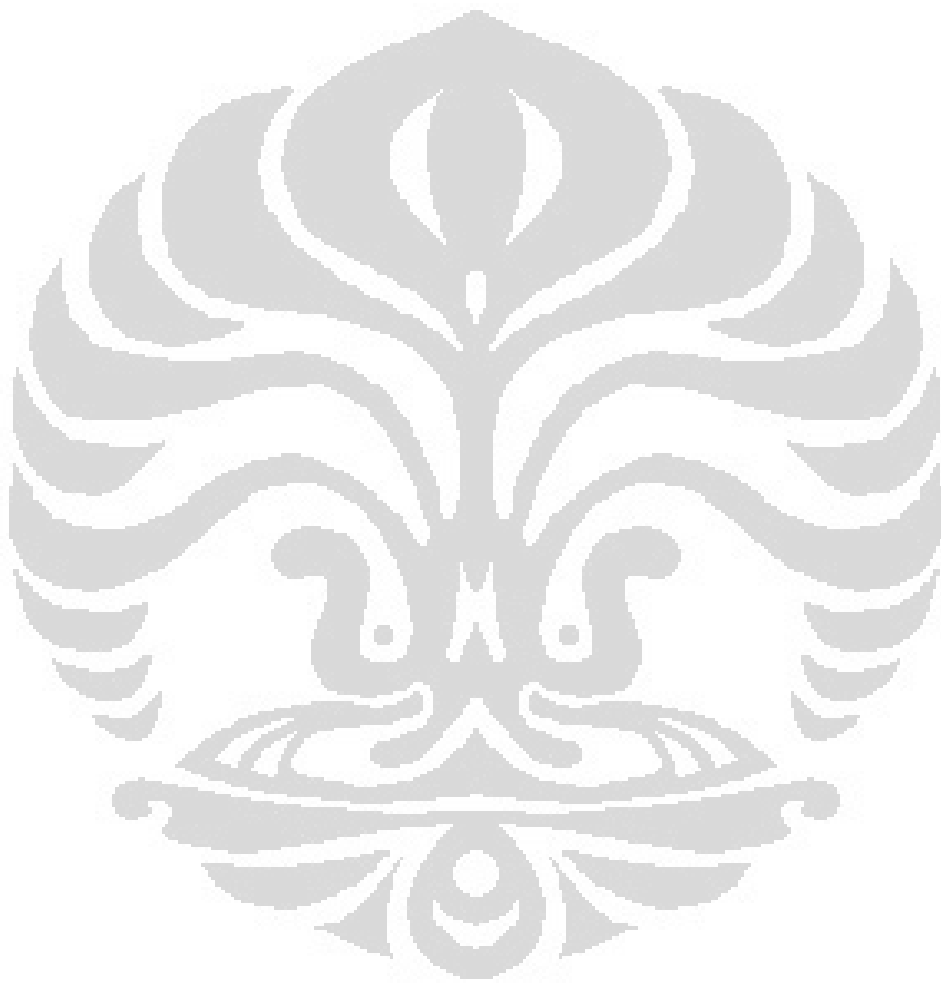


EBS 2	0,02763	0,01414	98,24113	151,7589	0,015176	1,5176
-------	---------	---------	----------	----------	----------	--------

**LAMPIRAN 6**  
**Intensitas Transmitan FT-IR EBS 1 dan EBS 2**

<b>Bilangan Gelombang (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>EBS 1 (intensitas)</b>
584,43	65,146
667,37	67,478
754,17	67,325
885,33	63,733
1008,77	62,536
1166,93	58,983
1228,66	59,963
1286,52	59,606
1317,38	60,556
1504,48	60,843
1554,63	60,836

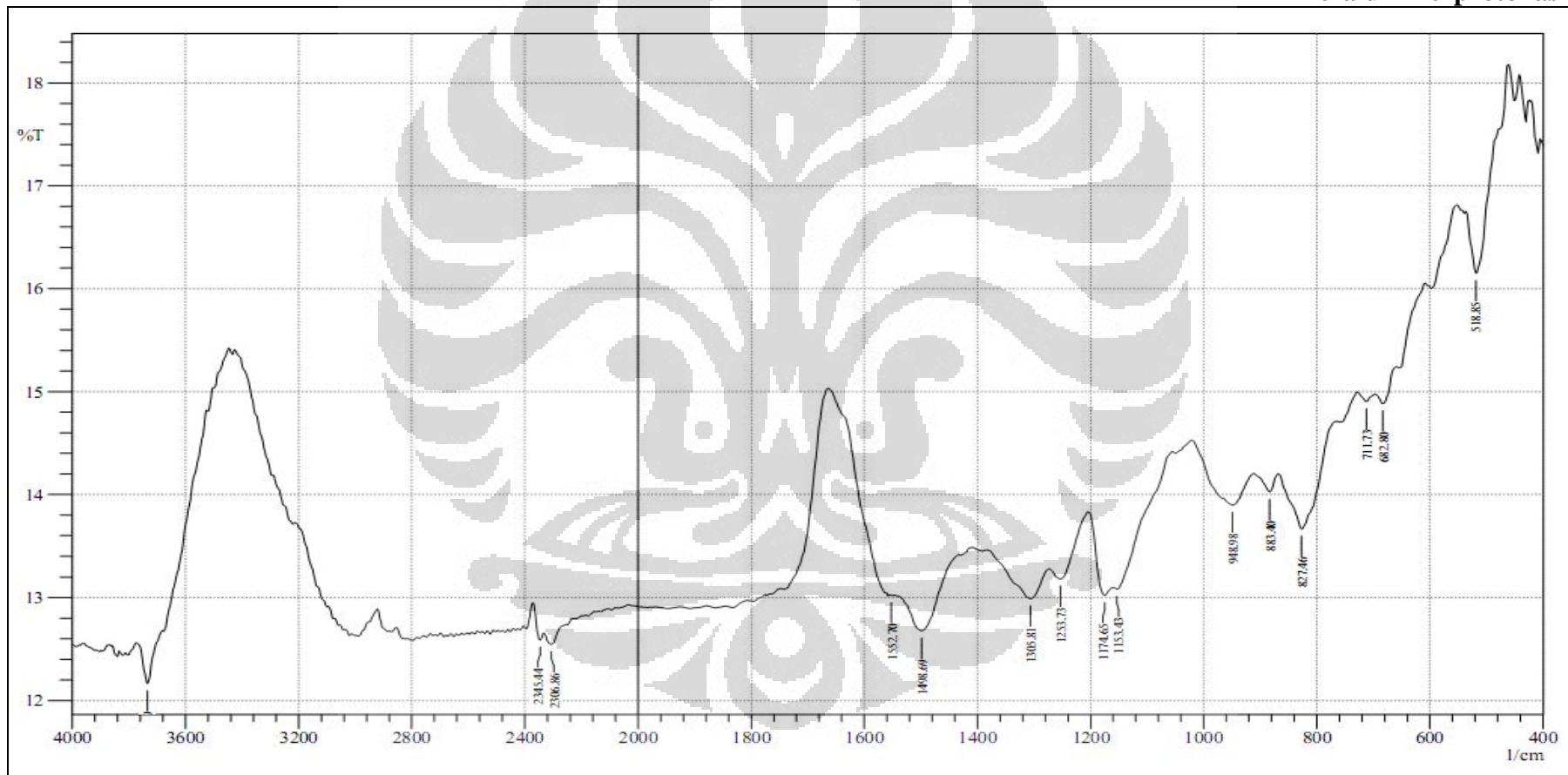
<b>Bilangan Gelombang (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>EBS 2 (intensitas)</b>
584,43	34,838
667,37	39,982
711,73	38,935
825,53	34,067
854,47	33,047
881,47	32,228
1008,77	30,518
1076,28	29,183
1178,51	23,236
1292,31	26,163
1315,45	25,972
1489,05	27,079
1570,06	26,664



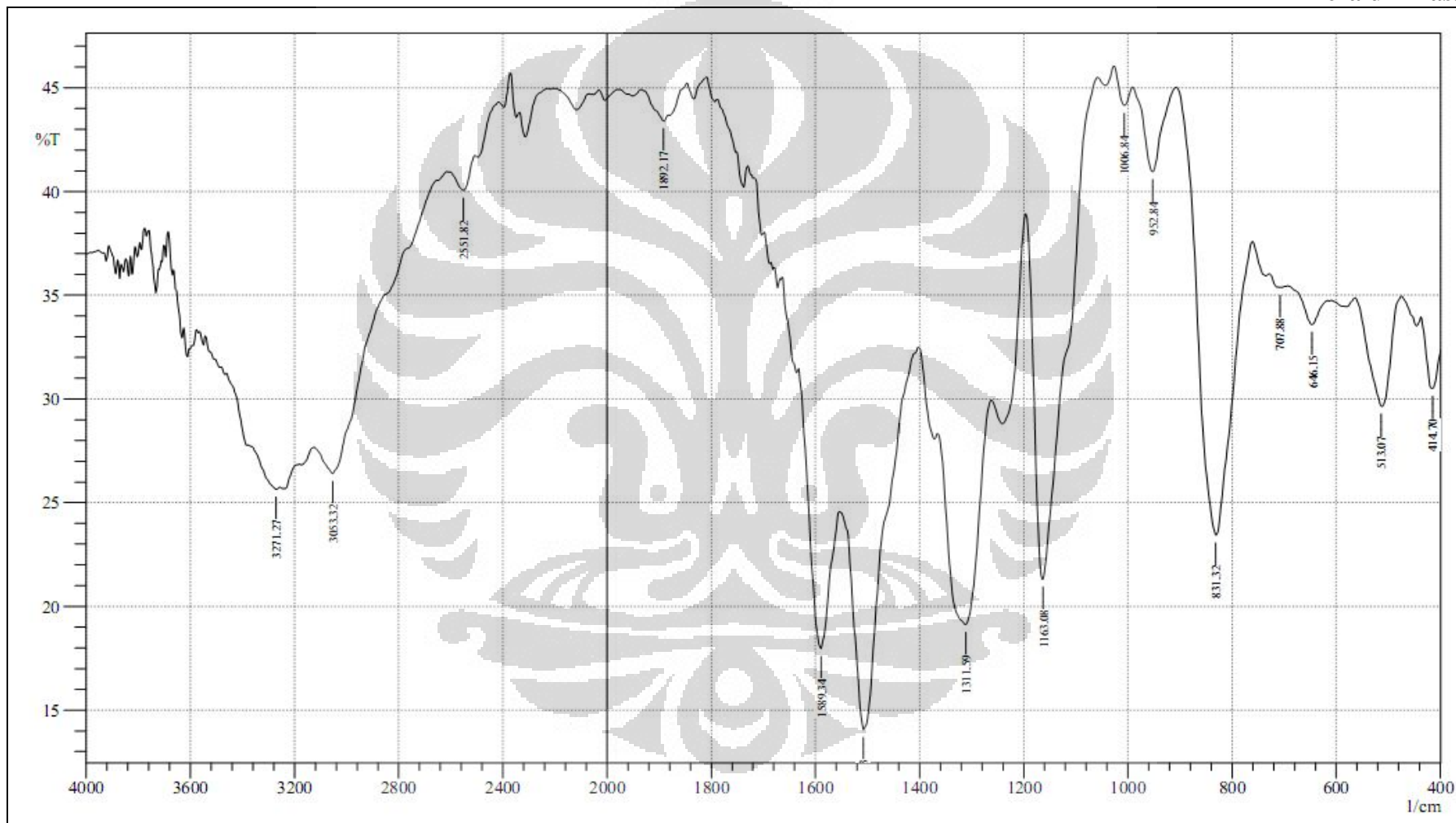
**Universitas Indonesia**

**LAMPIRAN 7**  
**Spektra FT-IR**

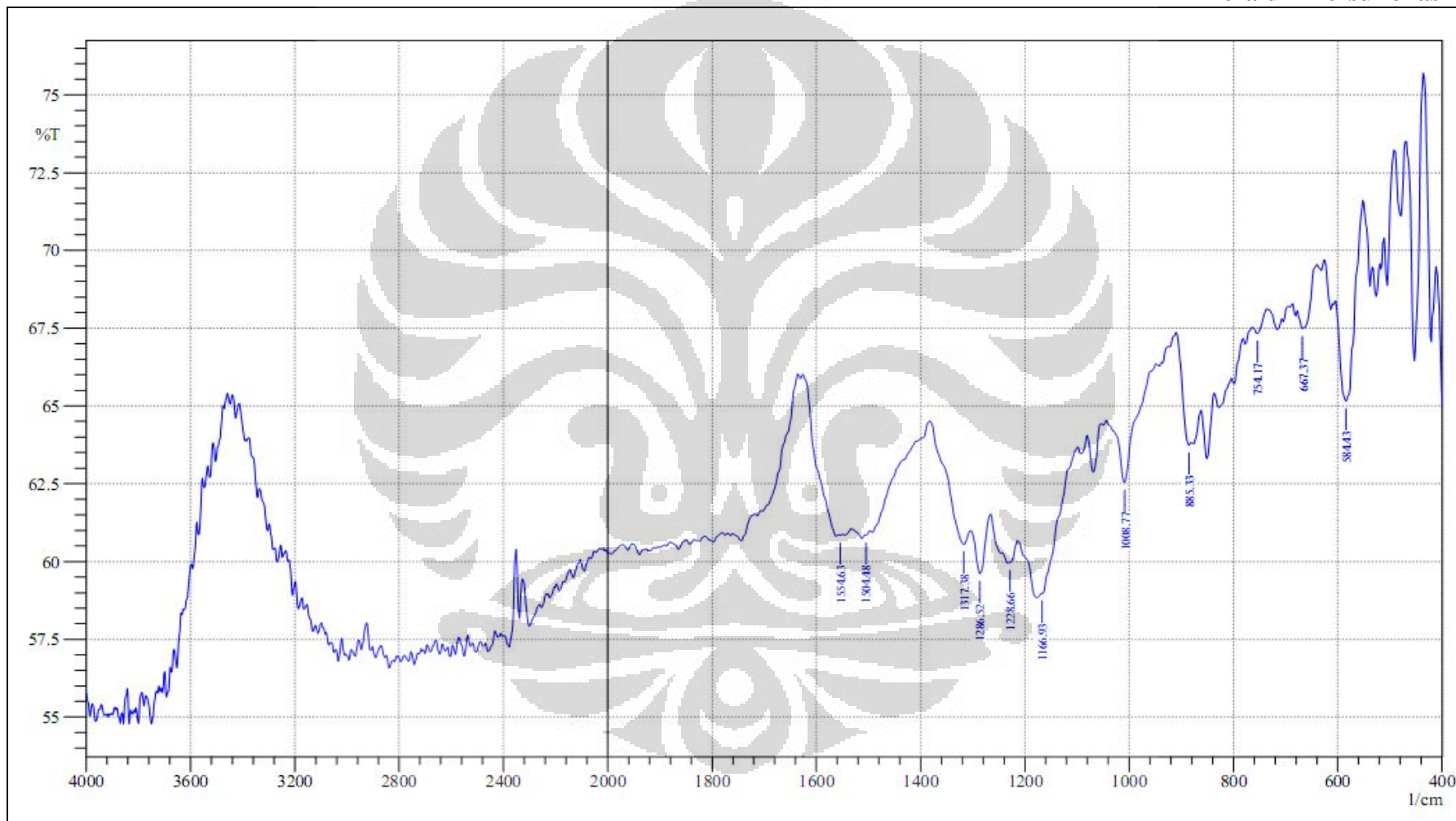
**Emeraldin Terprotonasi**



Universitas Indonesia

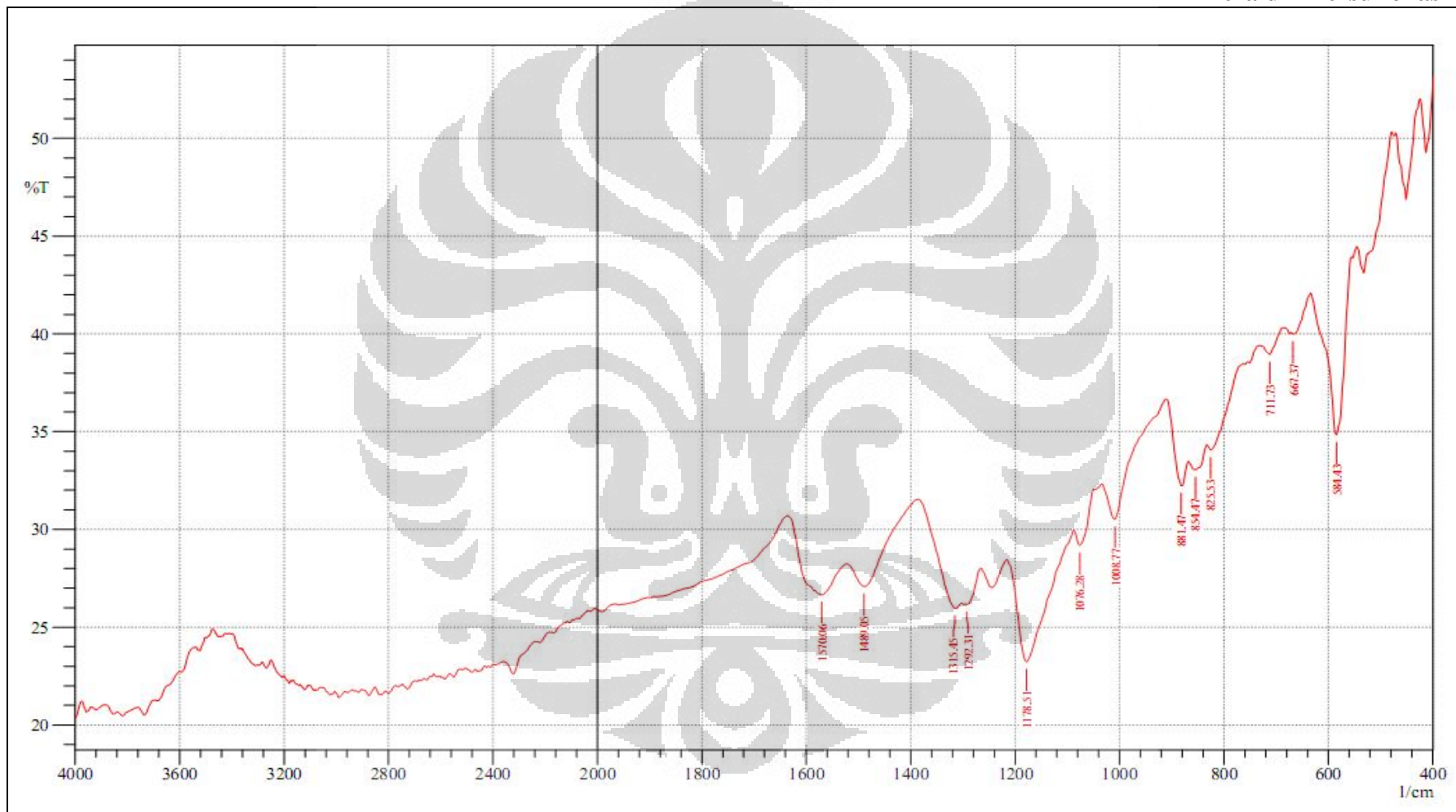


## Emeraldin Tersulfonasi 1



Universitas Indonesia

## Emeraldin Tersulfonasi 2



Universitas Indonesia