



UNIVERSITAS INDONESIA

**POLIMERISASI ANILIN OLEH HORSERADISH
PEROKSIDASE DAN KARAKTERISTIKNYA**

TESIS

**DENI HADIANA
0906577223**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**POLIMERISASI ANILIN OLEH HORSERADISH
PEROKSIDASE DAN KARAKTERISTIKNYA**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains

**DENI HADIANA
0906577223**

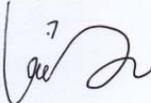
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Deni Hadiana

NPM : 0906577223

Tanda Tangan : 

Tanggal : 10 Juli 2012

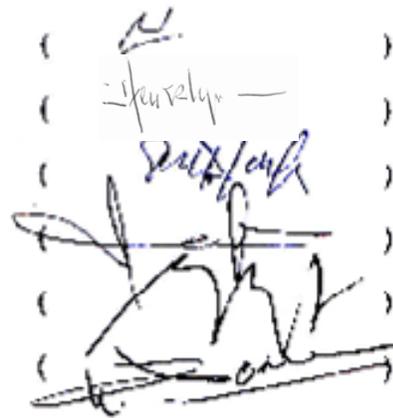
HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Deni Hadiana
NPM : 0906577223
Program Studi : Magister Ilmu Kimia
Judul Tesis : Polimerisasi Anilin oleh Horseradish Peroksidase dan Karakteristiknya

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Wahyudi P.S.
Pembimbing : Dr. Herry Cahyana
Penguji : Prof. Dr. Sumi Hudyono P.W.S.
Penguji : Dr. Endang Saepudin
Penguji : Dr. Emil Budianto
Penguji : Prof. Dr. Soleh Kosela



(
(
(
(
(
(
(

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 10 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur senantiasa penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas segala rahmat, hidayah, dan kemudahan-Nya sehingga penulisan tesis ini dapat selesai. Penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada kedua orang tua, istri dan ke empat putri untuk kasih sayang, doa, dan semangat yang begitu besar.

Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada Prof. Dr. Wahyudi P.S. dan Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku pembimbing yang telah meluangkan waktu dan pikiran dalam memberikan saran konstruktif dan perhatian mendalam selama penelitian berlangsung hingga tersusunnya tesis ini. Penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, Dr. Endang Saepudin selaku Ketua Program Magister Ilmu Kimia sekaligus penasehat akademik, serta bapak dan ibu dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang selalu tulus dalam memberi bekal ilmu. Terima kasih juga kepada karyawan di Bagian Afiliasi Departemen Kimia UI untuk pengukuran spektrofotometer UV-Vis dan FT-IR, serta terima kasih untuk Bapak Hedi, Ibu Ina dan Ibu Cucu atas pinjaman alat-alat laboratorium dan bantuan bahan-bahan kimianya.

Kepada teman-teman seperjuangan- Muryati, Eliya, Sofa, Safa, Tanti, Nurul, dan Evi- atas semangat, bantuan, dan terutama atas doanya, semoga Allah SWT membalasnya dengan rahmat, taufik, dan ridho-Nya.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan tesis ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan saran dan kritik konstruktif untuk perbaikan di masa mendatang. Akhirnya, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu penyelesaian tesis ini. Semoga dapat bermanfaat dan memberi gagasan segar untuk kemajuan ilmu pengetahuan.

Depok, 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

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

Nama : Deni Hadiana
NPM : 0906577223
Program Studi : Magister Ilmu Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Tesis

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 :

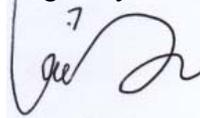
Polimerisasi Anilin oleh Horseradish Peroksidase dan Karakteristiknya

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di Depok
Pada tanggal 10 Juli 2012

Yang menyatakan



(Deni Hadiana)

ABSTRAK

Nama : Deni Hadiana
Program Studi : Magister Ilmu Kimia
Judul : Polimerisasi Anilin oleh Horseradish Peroksidase
dan Karakteristiknya

Polimerisasi senyawa aromatis anilin dapat dilakukan dengan bantuan horseradish peroksidase. Penelitian bertujuan mensintesis senyawa dimer dan polimer dari anilin dengan bantuan horseradish peroksidase dan *template* SPS melalui reaksi kopling oksidatif, kemudian dimer dan polimer yang terbentuk diidentifikasi karakteristiknya. Setelah dilakukan karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dan GCMS diketahui bahwa senyawa dimer yang dihasilkan berupa padatan merah dengan $m/z = 184$ dan waktu retensi 19,115 menit. Setelah dilakukan karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis, FTIR, dan ^1H NMR, pada penelitian ini dihasilkan kompleks polianilin/SPS dalam bentuk emeraldin garam atau emeraldin terprotonasi. Setelah direaksikan dengan NaOH dan formalin, polimer yang dihasilkan memiliki sensitivitas terhadap pelarut NaOH 0,5 μL ; 1 μL ; 10 μL ; dan 20 μL dan formalin pada konsentrasi 5 ppm; 1 ppm; 0,5 ppm; dan 0,05 ppm. Selain itu, konduktivitas polianilin/SPS meningkat dengan bertambahnya konsentrasi anilin dalam larutan.

Kata kunci : anilin, polianilin, dimer anilin, horseradish peroksidase, SPS
xv+86 halaman : 50 gambar + 2 tabel
Daftar Pustaka : 44 (1968-2012)

ABSTRACT

Name : Deni Hadiana
Programme of Study : Master of Science Chemistry
Title : Polymerization of Aniline by Horseradish
Peroxidase and Its Characteristics

Polymerization of aniline aromatic compounds can be done with the help of the enzyme horseradish peroxidase. The study aims to synthesize the dimer and polymer compounds of aniline with the aid of horseradish peroxidase enzyme and SPS template through oxidative coupling reaction, then dimers and polymers that are formed are identified its characteristics by UV-Vis, GCMS, FTIR, and ¹H-NMR. After characterization by UV-Vis and GCMS, the dimer is known that compounds that produced a red solid with $m/z = 184$ and the retention time of 19.115 minutes. After characterization by UV-Vis, FTIR, and ¹H NMR, in this study produced a complex polyaniline / SPS in the form of emeraldin salts or protonated emeraldin. After reacted with NaOH and formaldehyde, the resulting polymer has a sensitivity of 0.5 μ L of solvent NaOH, 1 μ L, 10 μ L, and 20 μ L and formalin at a concentration of 5 ppm, 1 ppm, 0.5 ppm, and 0.05 ppm. In addition, the conductivity of polyaniline/SPS increases with increasing concentration of aniline in the solution.

Keywords : aniline, polyaniline, aniline dimer, horseradish peroxidase, SPS
xv +86 pages : 50 figures + 2 tables
References : 44 (1968-2012)

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
LEMBAR PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	4
1.3. Tujuan	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Tinjauan Umum Polimer	5
2.2. Anilin	7
2.3. Polimer Anilin	9
2.3.1 Struktur dan Karakteristik	10
2.3.2 Polimerisasi	14
2.3.2.1 Polimerisasi secara Oksidasi Kimia	14
2.3.2.2 Polimerisasi dengan Katalis Enzim	18
2.3.2.2.1 Katalis	18
2.3.2.2.2 Enzim	19
2.4. Formaldehida	29
2.4.1 Pengujian Formaldehida	30

2.4.1.1	Dengan Pereaksi Fehling dan Tollens	30
2.4.1.2	Dengan Pereaksi KMnO_4	31
2.5.	Spektrofotometer UV-Visibel	31
2.6.	Spektrofotometer FT-IR	33
2.7	Spektrofotometer GC-MS	34
2.8.	Spektrofotometer ^1H NMR	34
BAB III METODE PENELITIAN		35
3.1.	Alat dan Bahan	35
3.2.	Cara Kerja	35
3.2.1.	Pemurnian Anilin	35
3.2.2.	Penyiapan Larutan HRP	35
3.2.3.	Uji Aktivitas HRP	35
3.2.4	Polimerisasi Anilin pada Pelarut tanpa SPS	36
3.2.5	Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS	36
3.2.6	Pembuatan Endapan Polianilin/SPS	37
3.2.7	Uji Sensitivitas Polianilin/SPS dengan NaOH	37
3.2.8	Uji Sensitivitas Polianilin/SPS dengan Formalin	38
3.2.9	Uji Konduktivitas Polianilin/SPS	38
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		39
4.1.	Pemurnian Anilin	39
4.2.	Uji Aktivitas HRP	39
4.3.	Polimerisasi Anilin pada Pelarut tanpa SPS	40
4.4.	Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS	47
4.5.	Pengaruh Variabel pada Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS	58
4.5.1	Pengaruh pH	58
4.5.2	Pengaruh Perbandingan Konsentrasi Anilin dengan SPS	63
4.5.3	Pengaruh Konsentrasi HRP	64
4.5.4	Pengaruh Konsentrasi H_2O_2	65

4.6.	Propil Suhu pada Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS	66
4.7	Spektrum FTIR Polianilin/SPS	67
4.8	Spektrum ¹ H-NMR Polianilin/SPS	68
4.9.	Pengujian Polianilin/SPS	70
	4.9.1 Pengujian Polianilin/SPS terhadap NaOH	70
	4.9.2 Pengujian Polianilin/SPS terhadap Formalin	72
	4.9.3 Pengujian Konduktivitas Polianilin/SPS	73
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		75
5.1.	Kesimpulan	75
5.2.	Saran	76
DAFTAR PUSTAKA		77
	Lampiran 1. Spektrum GCMS Anilin	81
	Lampiran 2. Spektrum GCMS dimeranilin	82
	Lampiran 3. Spektrum FTIR (% T) Polianilin/SPS	84
	Lampiran 4. Spektrum FTIR (Absorban) Polianilin/SPS	85
	Lampiran 5. Spektrum ¹ H-NMR Polianilin/SPS	86

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Mekanisme reaksi oksidasi anilin (Konaka dkk, 1968)	7
Gambar 2.2. Mekanisme reaksi substitusi elektropilik anilin	8
Gambar 2.3. Struktur-struktur resonansi anilin	8
Gambar 2.4. Publikasi tentang polianilin (Sapurina dkk., 2010)	10
Gambar 2.5. Keadaan teroksidasi polianilin (Taylor, 2009)	11
Gambar 2.6. Keadaan terprotonasi dan deprotonasi polianilin (Sapurina dkk., 2010)	11
Gambar 2.7. Struktur polianilin dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi	12
Gambar 2.8. Profil temperatur pada polimerisasi anilin (Stejskal 2002)	15
Gambar 2.9. Mekanisme reaksi polimerisasi anilin secara oksidasi kimia	17
Gambar 2.10. Struktur dimer anilin	18
Gambar 2.11. Heme-peroksidase (Veitch, 2004)	23
Gambar 2.12a. Mekanisme reaksi enzimatik anilin (1) dan kopling oksidatif anilin (2)	26
Gambar 2.12b. Mekanisme pembentukan senyawa I (Hiner, 2002)	27
Gambar 2.13. Polimerisasi anilin struktur bercabang (Peng Xu dkk., 2006)	28
Gambar 2.14. Poly(sodium-4-styrenesulfonate)	28
Gambar 2.15. Mekanisme polimerisasi reaksi anilin dengan adanya SPS (Peng Xu, 2006)	29
Gambar 4.1. Hasil uji kualitatif aktivitas enzim	39
Gambar 4.2. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada campuran 85% etil asetat dengan 15% buffer	40
Gambar 4.3. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada buffer pH 6	41
Gambar 4.4. Spektrum UV-Vis anilin (---) dan polimerisasi anilin pada buffer (—)	41
Gambar 4.5. Spektrum UV-Vis dianilin (---) dan anilin (—) menurut M.A. del Valle dkk. (2012)	42
Gambar 4.6. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada buffer pH 4,3; pH 6; dan pH 7	43
Gambar 4.7. Hasil analisis KLT senyawa produk	44
Gambar 4.8. Hasil analisis GCMS senyawa produk	44
Gambar 4.9. Struktur molekul dimer anilin	45
Gambar 4.10. Mekanisme reaksi kopling oksidatif pembentukan o-benzedine	47
Gambar 4.11. Spektrum polimerisasi anilin tanpa penambahan SPS	48
Gambar 4.12. Spektrum polimerisasi anilin dengan penambahan SPS	49
Gambar 4.13a. Polaron dalam mekanisme pembentukan polianilin (Peng Xu 2006 dan Gvozdenović, 2011)	50
Gambar 4.13b. Protonasi-deprotonasi polianilin (Stejskal, 2002)	52
Gambar 4.14. Skema reaksi sintesis polianilin dengan SPS	53
Gambar 4.15. Mekanisme polimerisasi reaksi anilin dengan adanya SPS (Hollmann, 2012)	55
Gambar 4.16. Persen aktivitas HRP terhadap waktu (Liu, 1999)	58
Gambar 4.17. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 2	58
Gambar 4.18. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 3	59
Gambar 4.19. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 4	60
Gambar 4.20. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 4,5	60

Gambar 4.21. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 6	61
Gambar 4.22. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 7	61
Gambar 4.23. Spektrum UV-Vis polimerisasi pada berbagai konsentrasi anilin	63
Gambar 4.24. Absorban polianilin pada berbagai volume HRP	64
Gambar 4.25. Absorban polianilin pada berbagai volume H ₂ O ₂	65
Gambar 4.26. Profil temperatur pada polimerisasi anilin	66
Gambar 4.27. Spektrum FTIR polianilin/SPS (%T)	67
Gambar 4.28. Spektrum FTIR polianilin/SPS (Absorban)	68
Gambar 4.29. Spektrum ¹ H NMR polianilin/SPS pada pergeseran kimia 0 sd 16 ppm	69
Gambar 4.30. Proposal struktur polianilin/SPS	70
Gambar 4.31. Spektrum polianilin (a) dan polianilin yang ditambah NaOH 0,5 μL (b); 1 μL (c); 10 μL (d); dan 20 μL (e)	71
Gambar 4.32. Spektrum polianilin pada uji sensitivitas terhadap formalin	73
Gambar 4.33. Nilai konduktivitas polianilin/SPS pada berbagai μL anilin	73

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Daftar potensial reduksi dari berbagai bentuk polianilin dan aldehid (F. Xiaomiao dkk., 2006)	13
Tabel 2.2. Klasifikasi enzim	22

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Spektrum GCMS Anilin	81
Lampiran 2. Spektrum GCMS dimeranilin	82
Lampiran 3. Spektrum FTIR (% T) Polianilin/SPS	84
Lampiran 4. Spektrum FTIR (Absorban) Polianilin/SPS	85
Lampiran 5. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ Polianilin/SPS	86

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Polianilin merupakan polimer konduktif yang banyak dikaji lebih dari dua dekade terakhir karena sifat fisika dan kimianya yang khas sehingga memiliki aplikasi yang luas antara lain dalam bidang mikroelektronik, baterai organik, optik, dan sensor. Aplikasi yang luas ini dikarenakan sifat optis, elektrokimia, dan listrik polianilin yang unik dan memiliki stabilitas termal yang baik. Keunikan sifat polianilin yaitu dapat mengalami perubahan sifat listrik dan optik yang dapat balik (reversible) melalui reaksi redoks dan doping-dedoping atau protonasi-deprotonasi.

Metoda yang umum digunakan untuk mensintesis polianilin yaitu dengan cara oksidasi kimia atau elektrokimia monomer anilin menghasilkan polimer melalui mekanisme reaksi kopling oksidatif kepala-ekor. Baik sintesis oksidasi kimia maupun elektrokimia dilakukan pada kondisi reaksi yang “keras” dengan pH asam kuat, suhu tinggi, oksidan kuat, dan memerlukan pelarut yang toksik serta polimer yang dihasilkan kelarutannya rendah. Untuk meningkatkan kelarutan, sintesis secara kimia atau elektrokimia biasanya menyertakan prosedur pasca polimerisasi yakni dengan penambahan asam sulfat.

Sintesis secara kimia atau elektrokimia, dapat diperoleh polianilin dalam beberapa bentuk yaitu lekomeraldin, emeraldin, dan pernigranilin. Ketiga bentuk PANI dapat dibedakan berdasarkan keadaan teroksidasinya. Lekomeraldin merupakan polianilin dalam keadaan tereduksi penuh, emeraldin dalam keadaan setengah teroksidasi, dan pernigranilin adalah polianilin yang teroksidasi penuh.

Meskipun polianilin dapat dengan mudah disintesis secara kimia maupun elektrokimia, namun aplikasi polianilin secara komersil sangat terbatas karena prosedur sintesis dilakukan dalam kondisi “keras” dan sedikit larut pada pelarut yang biasa digunakan. Berbagai terobosan sintesis secara kimia dan elektrokimia telah dilakukan, misalnya dengan modifikasi polimer pada berbagai ring atau

substitusi N, penggunaan asam sulfat pada treatment akhir polimerisasi. Modifikasi tersebut dapat meningkatkan kelarutan polianilin, tetapi kondisi reaksi tetap dilakukan pada kondisi “keras”.

Sintesis polimer anilin secara enzimatik dapat menjadi salah satu pilihan. Keuntungan menggunakan enzim sebagai biokatalis adalah sifatnya yang ramah lingkungan, hasil reaksinya spesifik dan tidak berbahaya. Horseradish peroksidase (HRP) dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi pada senyawa aromatik amin seperti anilin dengan adanya hidrogen peroksida (H_2O_2). HRP merupakan kelompok enzim oksidoreduktase yang mampu mengkatalisis reaksi oksidasi substrat dengan adanya H_2O_2 . Polimerisasi senyawa anilin oleh H_2O_2 dengan bantuan enzim horseradish peroksidase terjadi melalui mekanisme reaksi penggabungan oksidatif. Radikal anilin yang terbentuk akan bereaksi dengan radikal anilin lainnya dan membentuk dimer, oligomer, dan polimer anilin.

Namun polimerisasi anilin dengan enzim biasanya menghasilkan polimer yang bercabang dan berat molekul rendah. Untuk mengatasi masalah tersebut, telah dikembangkan polimerisasi anilin-template dengan enzim, template yang biasa digunakan seperti poly(sodium-4-styrenesulfonate) (SPS). SPS berperan selama reaksi polimerisasi sebagai *template* yang berperan dalam meluruskan monomer anilin sebelum polimerisasi sehingga mempromosikan kopling kepala-ekor dan menyediakan konter ion untuk doping polianilin sehingga menghasilkan bentuk konduktif garam emeraldin. Polianilin yang dihasilkan memiliki karakteristik redoks sehingga dapat digunakan untuk uji sensitivitas terhadap senyawa formalin, selain itu bentuk polianilin sangat dipengaruhi oleh perubahan pH, pada pH basa polianilin akan mengalami deprotonasi ditandai dengan pergeseran panjang gelombang ke sebelah kiri. Fenomena ini sangat mendukung untuk uji sensitivitas polianilin terhadap basa, misalnya NaOH.

Formalin merupakan senyawa yang mudah dioksidasi. Kemudahan formalin untuk dioksidasi berpeluang sebagai uji aplikasi polianilin. Oleh karena itu, polianilin yang dihasilkan diharapkan memiliki sensitivitas terhadap formalin. Pada penelitian sebelumnya, Dian Eka (2009) telah dilakukan sintesis polianilin secara oksidasi kimia dan berbagai modifikasinya dengan H_2SO_4 pekat

untuk uji formalin. Penelitian tersebut berhasil mensintesis polianilin serta uji kualitatif berbagai bentuk polianilin terhadap formalin dan disimpulkan bahwa emeraldin basa sensitif untuk uji formalin.

Penggunaan formalin sebagai pengawet makanan saat ini telah menimbulkan keresahan bagi masyarakat luas. Keresahan masyarakat timbul karena formalin sangat berbahaya bagi seseorang yang mengkonsumsi makanan yang mengandung formalin dalam jangka yang lama. Formalin diketahui sebagai zat toksik dan iritatif untuk kulit dan mata. Dampak negatif formalin bagi tubuh manusia antara lain sebagai zat beracun, menyebabkan perubahan sel dan jaringan tubuh, dan karsinogen. Menurut Dian Eka (1999), dampak buruk bagi kesehatan pada seorang yang terpapar dengan formalin dapat terjadi akibat paparan akut atau paparan yang berlangsung kronik (bertahun-tahun), antara lain sakit kepala, radang hidung kronis (rhinitis), mual-mual, gangguan pernafasan baik berupa batuk kronis atau sesak nafas kronis. Formalin dapat merusak syaraf tubuh manusia dan dikenal sebagai zat yang bersifat racun untuk tubuh kita (neurotoksik). Gangguan pada syaraf berupa susah tidur, sensitif, mudah lupa, sulit berkonsentrasi. Pada wanita akan menyebabkan gangguan menstruasi dan infertilitas. Penggunaan formalin jangka panjang pada manusia dapat menyebabkan kanker mulut dan tenggorokan.

Meskipun formalin dilarang dijadikan sebagai bahan pengawet makanan, namun menurut penelitian Badan POM yang dikutip Dian Eka (1999) menunjukkan bahwa formalin masih terdapat pada makanan yang sehari-hari kita konsumsi yaitu mie basah, ikan asin dan tahu. Padahal seharusnya formalin dilarang digunakan pada makanan karena dampak buruk akibat penggunaan dari zat beracun tersebut. Berdasarkan hasil uji klinis, dosis toleransi tubuh manusia pada pemakaian secara terus-menerus (*Recommended Dietary Daily Allowances/RDDA*) untuk formalin sebesar 0,2 miligram per kilogram berat badan. Sedangkan standar United State Environmental Protection Agency/USEPA untuk batas toleransi formalin di udara, tercatat sebatas 0,016 ppm.

Masyarakat selama ini kesulitan membedakan mana produk yang mengandung formalin dan mana produk yang tidak mengandung formalin. Oleh

karena itu perlu dilakukan penelitian mengenai potensi polianilin dalam uji sensitivitas formalin. Sehingga kedepannya bisa dikembangkan suatu sensor formalin berbasis polianilin yang sederhana.

Pada penelitian ini akan dilakukan polimerisasi anilin secara enzimatis dan karakteristiknya serta uji sensitivitasnya terhadap NaOH dan formalin.

1.2. Rumusan Masalah

- Apakah senyawa dimer anilin dan polianilin dapat dihasilkan dari polimerisasi anilin dengan menggunakan horseradish peroksidase ?
- Bagaimana karakteristik polianilin yang dihasilkan dari polimerisasi anilin dengan menggunakan horseradish peroksidase?
- Apakah polianilin yang dihasilkan memiliki sensitivitas terhadap uji NaOH dan formalin?

1.3. Tujuan

Penelitian ini bertujuan:

- menghasilkan senyawa dimer anilin dan polianilin dengan menggunakan horseradish peroksidase;
- mengidentifikasi senyawa dimer anilin hasil sintesis dengan spektrofotometer UV-Vis dan GCMS;
- mengidentifikasi senyawa polianilin hasil sintesis dengan spektrofotometer UV-Vis, FTIR, ^1H NMR, dan Konduktometer;
- menentukan sensitivitas senyawa polianilin yang terbentuk terhadap NaOH dan formalin.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Umum Polimer

Tidak bisa dipungkiri, saat ini kita hidup di era polimer. Plastik, serat, karet, protein, selulosa merupakan bagian dari polimer. Menurut Stevens (2007), polimer dapat didefinisikan sebagai sebuah molekul berukuran besar (makromolekul) yang tersusun dari unit-unit monomer yang berulang. Istilah polimer berasal dari Bahasa Yunani, *poly* berarti banyak dan *mer* berarti bagian. Jika hanya ada sedikit monomer yang bergabung bersama, polimer yang dihasilkan memiliki berat molekul rendah dan disebut oligomer. Jumlah total unit-unit struktur penyusun polimer biasanya diberi istilah derajat polimerisasi (DP) yang berhubungan dengan panjang rantai dan berat molekul polimer. Hubungan berat molekular polimer dengan derajat polimerisasi adalah berat molekular polimer merupakan hasil perkalian antara derajat polimerisasi dengan berat molekular unit berulangnya. Polimer yang dihasilkan dari hanya satu jenis monomer tunggal disebut homopolimer. Polimer yang dihasilkan dari lebih satu jenis monomer disebut kopolimer. Kopolimer terdiri dari kopolimer alternasi (-A-B-A-B-), kopolimer acak (-A-A-B-A-), kopolimer blok (-A-A-B-B-), dan kopolimer cangkok dimana secara esensial terdiri dari satu polimer (-A-A-A-A-) dan polimer lain (-B-B-B-B-) sebagai cabang. Masih menurut Stevens (2007), polimer juga digolongkan sebagai linear, bercabang, dan jaringan. Percabangan rantai timbul biasanya karena terjadi reaksi-reaksi sampingan selama polimerisasi. Tipe polimer cabang antara lain sisir, bintang, tangga, dan setengah tangga. Polimer jaringan sering disebut juga sebagai polimer ikat silang dan memiliki kestabilan dimensi yang baik, tidak akan melebur, terdekomposisi ireversibel, dan tidak bisa dibentuk (termoset). Polimer termoplastik adalah polimer yang tidak berikatan silang dan meleleh ketika melalui proses pemanasan dan kembali ke bentuk semula ketika didinginkan, dan larut dalam beberapa pelarut. Polimer dapat digolongkan berdasarkan reaksi kimia yang terjadi pada proses polimerisasi yakni polimer kondensasi dan polimer adisi. Polimer kondensasi adalah polimer

yang berasal dari reaksi kondensasi -terjadi pelepasan molekul kecil, seperti air- sedangkan polimer adisi merupakan polimer yang terbentuk dari reaksi adisi monomer berikatan rangkap.

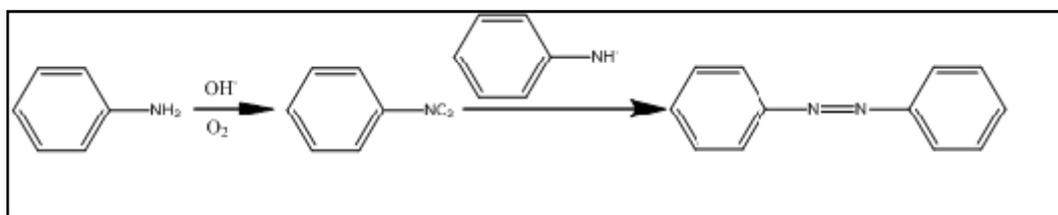
Berdasarkan mekanisme reaksinya, polimerisasi dibedakan menjadi polimerisasi reaksi tahap dan polimerisasi reaksi rantai. Pada polimerisasi bertahap, dua spesi molekular secara sembarang dapat bergabung dan berat molekul bertambah secara stabil sepanjang reaksi sampai konsentrasi gugus-gugus ujung yang reaktif menjadi sangat rendah sehingga tidak memungkinkan lagi berlangsungnya reaksi dengan laju yang cukup. Polimerisasi berantai terdiri dari dua tahap kinetika yang berbeda yakni inisiasi dan propagasi. Tahap pertama membutuhkan inisiator untuk memulai reaksi, inisiator dapat berupa radikal bebas, anion, kation, dan koordinasi kompleks. Sebagian besar polimerisasi reaksi rantai merupakan proses adisi. Dalam polimerisasi adisi terjadi reaksi propagasi pada ujung rantai yang reaktif dan terus berlangsung sampai terjadi tahap terminasi yang mendeaktifkan ujung rantai misalnya dengan kombinasi (kopling) radikal-radikal, disproporsionasi atau hingga monomer habis dikonsumsi. Polimer rantai yang mengalami reaksi radikal bebas misalnya polistirena. Ada tiga jalan bagi molekul stirena untuk membentuk polistirena yakni kepala ke ekor, ekor ke kepala, dan ekor ke ekor. Stirena lebih menyukai jalan kepala ke ekor. Hal ini disebabkan zat antara radikal-radikal bebas yang lebih stabil berada pada keadaan transisi berenergi lebih rendah dan laju reaksi yang lebih tinggi. Dari dua cara serangan radikal stirena yakni cara yang menyerang radikal bebas primer yang kurang stabil dan cara yang menyerang radikal bebas sekunder benzilik yang lebih stabil dan lebih disukai. Pembentukan berulang dari radikal benzilik ini mengakibatkan polimerisasi kepala ke ekor monomer stirena. Pada polimerisasi rantai, reaksi terjadi pada ujung rantai yang mengakibatkan berat molekul bertambah dengan cepat meskipun sisa monomer yang tidak bereaksi relatif besar.

Sebagian besar polimer merupakan insulator yang baik, namun ada juga polimer yang bersifat konduktif. Konduktivitas pada polimer, menurut Stevens (2007) disebabkan oleh sifat-sifat struktural polimer yakni: pertama delokalisasi elektron pada sistem konjugasi yang diperluas; kedua, dopan yang berupa

akseptor elektron atau donor elektron dapat mengefektifkan penyusunan ulang ikatan-ikatan rangkap dua dari polimer-polimer nonkonjugasi menjadi polimer konduktif yang terkonjugasi; ketiga, morfologi polimer seperti konfigurasi dan konformasi dimana konduktivitas film poliasetilena dalam arah penjajaran molekul secara signifikan bertambah oleh terjadinya peregangan molekul. Konduktivitas (σ) biasanya dinyatakan dalam satuan se per ohm per sentimeter. Material dikategorikan sebagai isolator ($\sigma < 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), semikonduktor ($\sigma = 10^{-7} - 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), dan konduktor ($\sigma > 10^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

2.2 Anilin

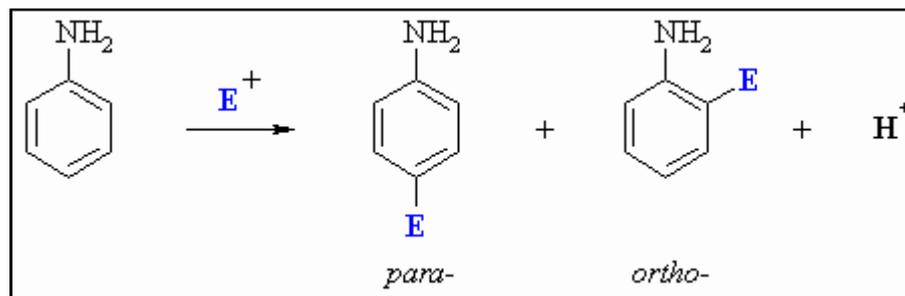
Anilin (fenilamin atau aminobenzene) merupakan senyawa amina aromatis dengan rumus struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ yang terdiri dari gugus fenil terikat gugus amino atau dengan kata lain, molekul aromatik-amina primer dibentuk dengan mengganti satu atom H molekul benzena dengan kelompok amina. Anilin tidak berwarna, berminyak, dan mengeluarkan bau menyengat dan bersifat basa. Anilin sangat sukar larut dalam air karena anilin merupakan hidrokarbon hidropobik dengan gugus amina, namun ion anilinium larut dalam air. Anilin tidak berwarna, namun perlahan-lahan bisa teroksidasi karena interaksi dengan udara dan berubah warna menjadi kuning atau merah-coklat. Menurut Ryusei Konaka dkk (1968), anilin bereaksi dengan oksigen menghasilkan nitro benzena (kuning muda) dan azobenzena dengan mekanisme reaksi sebagai berikut.



Gambar 2.1. Mekanisme reaksi oksidasi anilin (Konaka dkk.,1968)

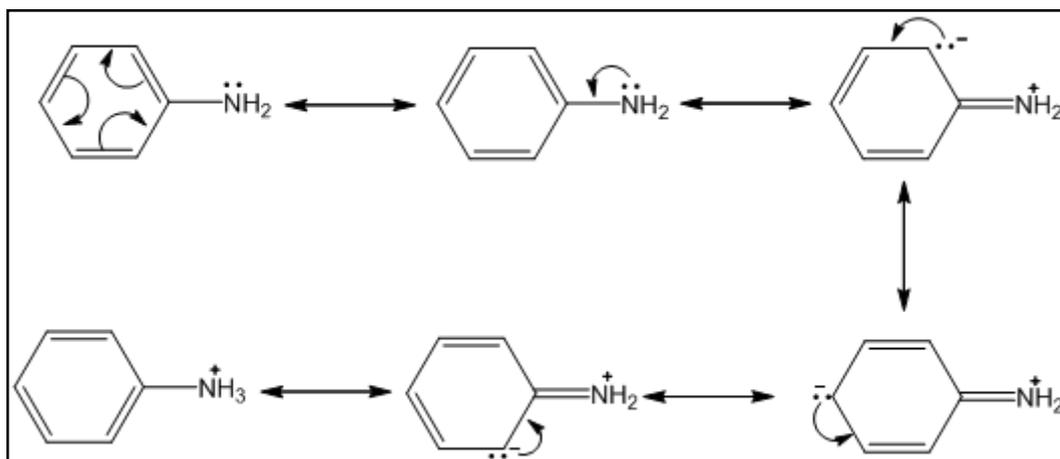
Seperti halnya penol, anilin dan derivatnya sangat rentan terhadap reaksi substitusi elektropilik dimana suatu atom menyerang sistem aromatis (biasanya

hidrogen) dan menggantinya dengan suatu elektropilik. Skema reaksi substitusi elektropilik anilin dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi substitusi elektropilik anilin

Anilin sangat reaktif terhadap substitusi elektropilik aromatis, karena menurut Fesenden (1986), $-NH_2$, $-NHR$, NR_2 merupakan aktivator yang sangat kuat dan merupakan pengarah orto dan para substitusi. Hal ini disebabkan oleh efek resonansi dan efek induksi. Struktur resonansi pada anilin (Gambar 2.3) menunjukkan bahwa senyawa tersebut bersifat melepas elektron secara resonansi meskipun N merupakan atom elektronegatif.



Gambar 2.3. Struktur-struktur resonansi anilin

Stabilitas resonansi anilin mengakibatkan cincin menjadi negatif sebagian dan sangat menarik bagi elektropil yang masuk. Semua posisi orto, meta, dan para teraktifkan terhadap substitusi elektropilik dan posisi orto dan para lebih

teraktifkan dari pada posisi meta. Hal ini dikarenakan orto dan para memiliki muatan negatif parsial. Dengan demikian gugus NH_2 mengaktifkan cincin benzena pada substitusi elektropilik posisi orto dan para dengan menyumbangkan elektron untuk resonansi.

Anilin juga merupakan senyawa basa lemah dengan $\text{pK}_b = 9,37$, lemahnya sifat basa anilin disebabkan muatan positif ion anilinium tidak dapat didelokalisasi oleh awan pi aromatik.

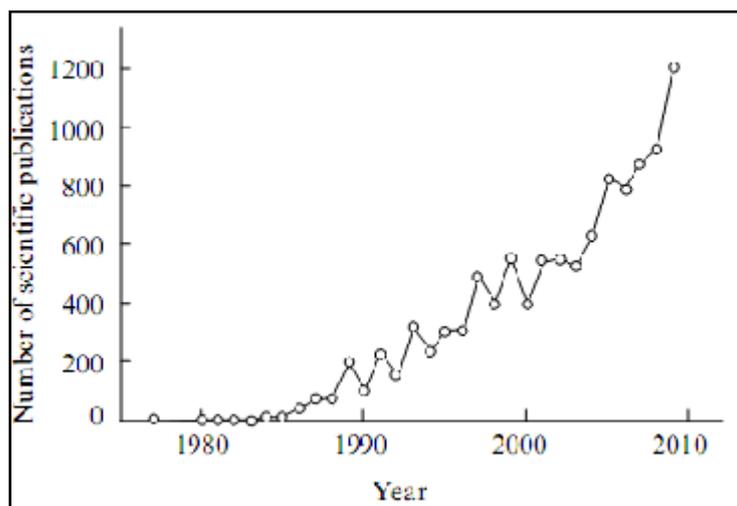
Spesifikasi anilin:

Nama IUPAC	: Benzena amina
Rumus molekul	: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
Berat molekul	: 93,13 g/mol
Titik leleh	: -6°C
Titik didih	: 184°C
Berat jenis	: $1,03 \text{ g/cm}^3$
Kelarutan dalam air	: 0,3 g/L
Titik nyala	: 70°C
Kemurnian	: 99,5%

2.3 Polimer Anilin

Polianilin pertama kali ditemukan pada tahun 1835 sebagai "*aniline black*", yang didapat dengan oksidasi dari anilin. Polimer konduktif ini terkenal karena kemudahan sintesisnya, stabilitas lingkungannya dan keunikan kimia oksidasi/reduksi dan doping/dedoping asam/basanya. Menurut I Y Sapurina dan J Stejskal (2010), sifat konduktif pada polianilin karena adanya ikatan rangkap terkonjugasi. Bahkan pemenang nobel bidang kimia tahun 2000 yang diberikan kepada A Heeger, A MacDairmid, dan H Shirakawa karena mereka menyelidiki dan mengembangkan polimer konduktif. Ketertarikan para ilmuwan kimia terhadap polianilin karena polianilin memiliki aktivitas redoks, kisaran nilai konduktivitas yang luas, serta adanya konduktivitas ionis. Keunikan karakteristik

polianilin inilah yang mengakibatkan polianilin dapat dimanfaatkan dalam bidang peralatan hemat energi, inhibitor korosi, dan sensor kimia.



Gambar 2.4. Publikasi tentang polianilin (Sapurina dkk., 2010)

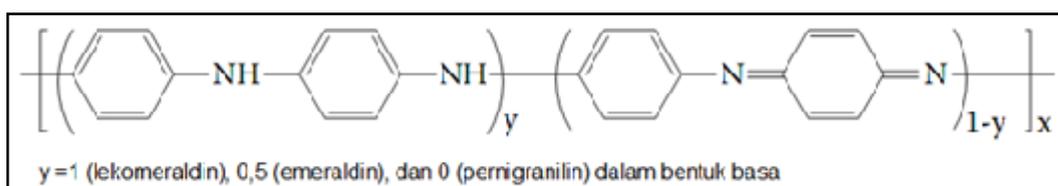
Menurut database Scopus yang dikutip I Yu Sapurina dan J Stejskal (2010) sejak tahun 1980 sampai 2010, publikasi yang berkaitan dengan polianilin meningkat sangat signifikan seperti dapat dilihat pada Gambar 2.4.

2.3.1. Struktur dan Karakteristik

Studi struktur molekular polianilin konduktif memperlihatkan struktur rantai polianilin sangat teratur. Seperti hasil penelitian T. Hagiwara dkk (1987) menyimpulkan bahwa unit-unit monomer anilin mengalami reaksi kopling para (kopling kepala-ekor) pada polimerisasi anilin sehingga terbentuk polianilin yang mengandung ring benzena dan atom nitrogen yang teratur. Perpanjangan sistem konjugasi para kopling ini mengakibatkan nilai konduktivitas polianilin meningkat.

Polianilin memiliki struktur polimerik yang khas yakni memiliki tiga bentuk keadaan teroksidasi yang berbeda dari jumlah atom nitrogen pada *backbone*-nya. Polianilin dapat dibedakan berdasarkan keadaan teroksidasinya yakni lekomeraldin dalam bentuk tereduksi penuh dan tidak memiliki atom

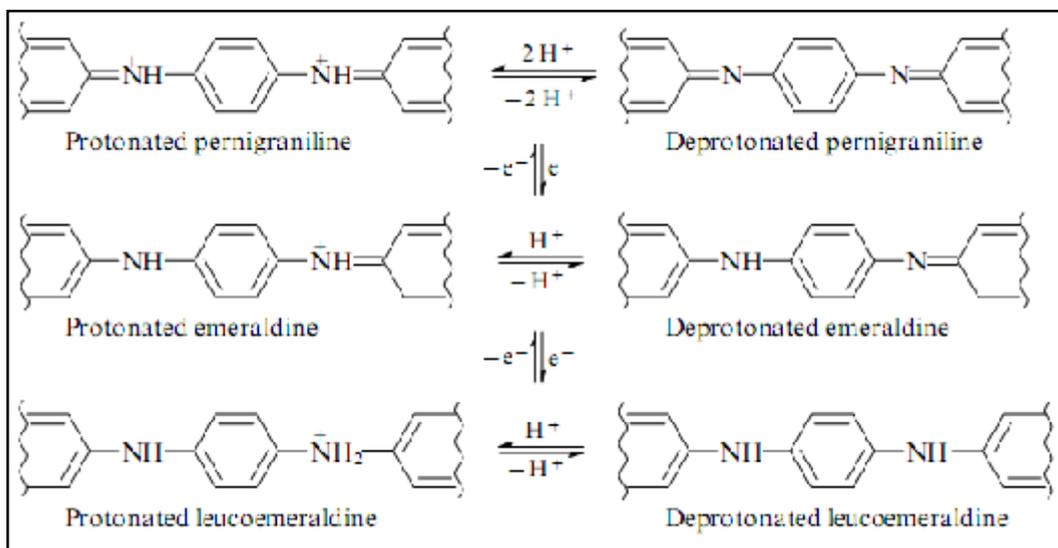
nitrogen yang teroksidasi, emeraldin dalam bentuk setengah teroksidasi dimana memiliki setengah atom nitrogen yang teroksidasi, dan pernigranilin dalam bentuk teroksidasi penuh dimana semua atom nitrogennya teroksidasi. Lekomeraldin, emeraldin, dan pernigranilin dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Keadaan teroksidasi polianilin (Taylor, 2009)

Pada keadaan pernigranilin, semua nitrogen yang ada berbentuk imin. Pada bentuk emeraldin, perbandingan antara gugus amina dengan imin yang tidak terprotonasi adalah 1:1. Sedangkan pada bentuk lekomeraldin, semua nitrogen berbentuk amina.

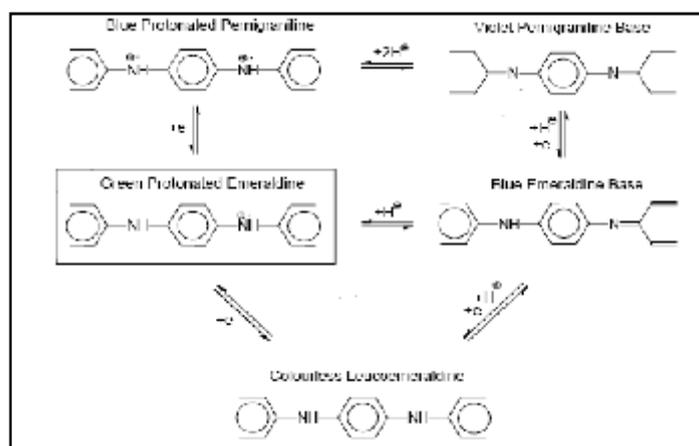
Baik lekomeraldin, emeraldin, maupun pernigranilin bisa berada pada bentuk terprotonasi dan deprotonasi. Oksidasi atom nitrogen terprotonasi lebih mudah dari pada atom nitrogen nonoksidasi karena protonasi mengakibatkan stabilitas radikal kation atau biasa disebut polaron positif. Bentuk terprotonasi dan deprotonasi polianilin dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Keadaan terprotonasi dan deprotonasi polianilin

(Sapurina dkk., 2010)

Menurut Avecedo dkk (2005) polianilin dalam berbagai keadaan teroksidasi dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 2.7. Struktur polianilin dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi

Bentuk polianilin yang paling penting adalah emeraldin terprotonasi (garam emeraldin). Emeraldin terprotonasi dapat langsung dihasilkan dari polimerisasi oksidatif anilin baik secara kimia, elektrokimia, maupun enzimatik. Polianilin konduktif ini menurut H Zengin dalam I Yu Sapurina (2010) memiliki serapan optik pada panjang gelombang visibel sampai mendekati IR, sedangkan polianilin yang memiliki konduktivitas rendah menyerap panjang gelombang di bawah 500 nm. Polianilin dapat diperoleh dalam berbagai struktur supramolekular. Rantai polimer dalam bentuk satu dimensi struktur disebut nanofiber dan nanotub, polimer dalam bentuk dua dimensi dinamai mikromat, nanobelts, dan nanoplate, dan polimer dalam bentuk tiga dimensi disebut mikrosphere.

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

Reaksi redoks berhubungan dengan transfer elektron dari satu molekul ke molekul lainnya. Reaksi reduksi terjadi bila suatu molekul mendapatkan elektron dan reaksi oksidasi berlangsung ketika suatu molekul kehilangan elektron.

Menurut Mojca, (2007) potensial dari suatu larutan dapat ditentukan dengan mengukur potensial oksidasi dan reduksinya (ORP). Rumus umum persamaan Nernst untuk ORP adalah:

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

atau

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

Keterangan:

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

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

Nilai potensial reduksi dari berbagai bentuk polianilin dan aldehid terdapat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Daftar potensial reduksi dari berbagai bentuk polianilin dan aldehid (F. Xiaomiao dkk., 2006)

Potensial Reduksi	E° (V)
Garam emeraldin	0,59
Emeraldin basa	0,37
Leukoemeraldin	0,13
Formaldehid	-0,18
Asetaldehid	-0,197

Dari informasi pada Tabel 2.1. polianilin dapat mengoksidasi formaldehid secara spontan. Dari nilai potensial redoks polianilin tersebut, lekoemeraldin merupakan

oksidator paling lemah walaupun masih dapat mengoksidasi formalin.

2.3.2 Polimerisasi

Polimerisasi anilin dapat terjadi dengan oksidasi kimia dan katalis dengan bantuan enzim.

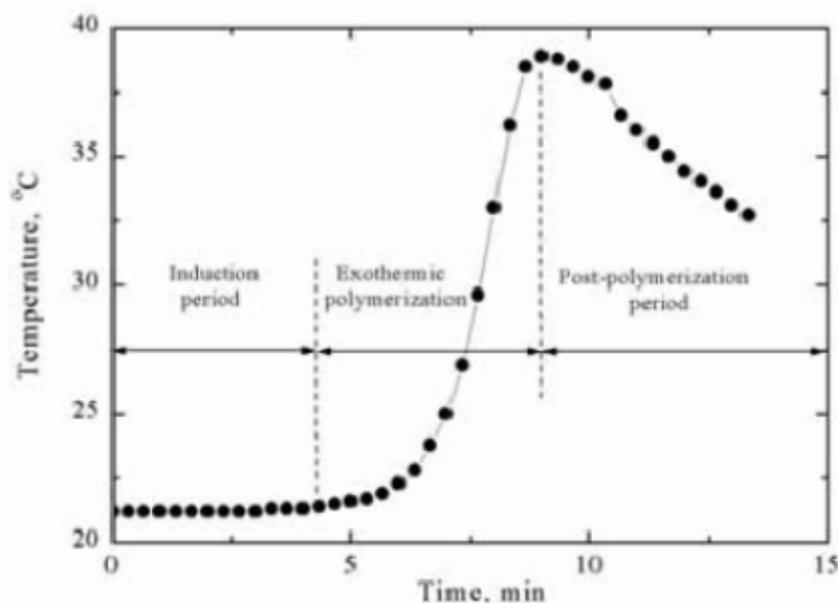
2.3.2.1 Polimerisasi secara Oksidasi Kimia

Polimerisasi anilin secara oksidasi kimia dilakukan dengan cara oksidasi anilin oleh ammonium peroksodisulfat (APS) pada media larutan asam dan diperoleh dalam bentuk endapan. Menurut Stejskal (2002) hasil polimerisasi anilin secara oksidasi kimia berupa endapan garam emeraldin. Polimerisasi anilin biasanya diikuti dengan meningkatnya temperatur reaksi dan pada akhir polimerisasi temperatur reaksi kembali turun. Proses polimerisasi anilin melibatkan tahap inisiasi, propagasi dan terminasi. Menurut Gospodinova dan Terlemeyzan, seperti ditulis Dian Eka (2009), polimerisasi anilin didahului oleh oksidasi anilin menjadi radikal kation pada potensial mendekati 0,9 V yang akan langsung diikuti dengan formasi dimer p-aminodifenilamin (PADPA). Tahap ini dianggap sebagai tahap inisiasi polimerisasi anilin. PADPA merupakan *growing site* pada reaksi polimerisasi selanjutnya. PADPA kemudian segera teroksidasi menjadi N-fenil-1,4-benzokuinondiimin (PBQ). Propagasi rantai polimer berlangsung dengan penambahan monomer pada ujung rantai melalui proses redoks antara rantai yang sedang tumbuh yang sedang teroksidasi penuh, sebagai oksidator, dan anilin sebagai reduktor. Masih menurut Gospodinova dan Terlemeyzan, proses ini bersifat eksotermik. Konsentrasi tinggi oksidan pada tahap awal polimerisasi memungkinkan oksidasi singkat dari oligoanilin dan polianilin, yang memungkinkan keberadaan mereka dalam bentuk teroksidasi penuh. Hal ini ditunjukkan dengan potensial elektrokimia yang semakin meningkat dari 0,4 V (terkait dengan PBQ) ke 0,7 V (terkait dengan pernigranilin). Proses ini kemudian diikuti dengan proses reduksi rantai polianilin oleh anilin (reduktor) karena pada tahap ini, E sistem telah menjadi begitu tinggi (0,7 V). Hasilnya adalah mulai berkurangnya E sistem ke nilai 0,25 V, yang bersesuaian dengan keadaan oksidasi

bentuk emeraldin dari polianilin. Potensial oksidasi dalam keadaan emeraldin ini tidak lagi cukup untuk memungkinkan terjadinya penambahan anilin pada rantai polimer.

Polimerisasi anilin secara kimia lebih efektif dilakukan pada medium asam, dengan mengubah anilin menjadi bentuk kation. Hal ini mengindikasikan polimerisasi terjadi melalui mekanisme oksidasi kationik.

Menurut Stejskal (2002), reaksi oksidasi anilin adalah eksoterm dan diikuti dengan perubahan temperatur. Polimerisasi anilin terjadi dalam tiga tahap, yakni tahap induksi, tahap eksotermis polimerisasi, dan tahap pasca polimerisasi. Periodisasi polimerisasi anilin dapat dilihat pada Gambar 2.8. Selama periode induksi, temperatur tetap konstan, campuran reaksi menjadi berwarna hijau karena dihasilkan intermediet oligomer. Saat proses polimerisasi dimulai, temperatur meningkat, warna campuran berubah menjadi hijau gelap.



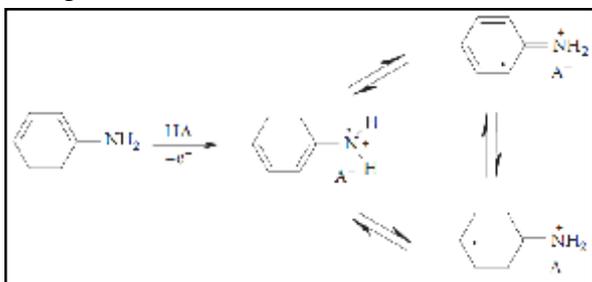
Gambar 2.8. Profil temperatur pada polimerisasi anilin (Stejskal, 2002)

Proses polimerisasi memerlukan kondisi reaksi tertentu sehingga polianilin yang dihasilkan optimum. Beberapa faktor yang berkaitan dengan hasil polimerisasi oksidasi kimia antara lain suhu polimerisasi, waktu polimerisasi,

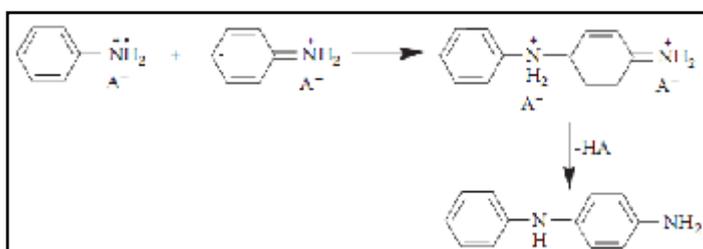
konsentrasi anilin, konsentrasi asam, serta perbandingan jumlah monomer dengan oksidator.

Menurut Taylor (2009), mekanisme polimerisasi anilin secara oksidasi kimia (Gambar 2.9) terdiri dari empat tahap. Tahap pertama merupakan tahap oksidasi monomer anilin menjadi kation radikal anilin. Pada tahap 2 terjadi kopling N- dan para radikal kation dengan subsekuen rearomatisasi dari dikation para-aminodifenilamin (PADPA) yang menghasilkan diradikal dikation.

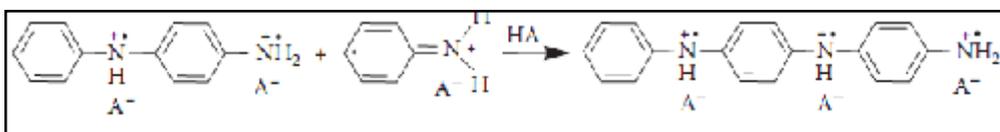
Tahap 1. Oksidasi Monomer



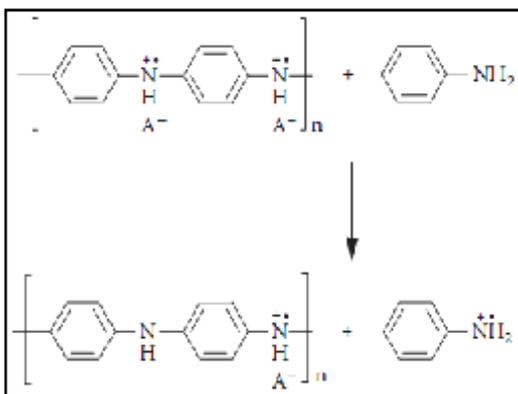
Tahap 2. Koping Radikal dan Rearomatisasi



Tahap 3. Propagasi Rantai



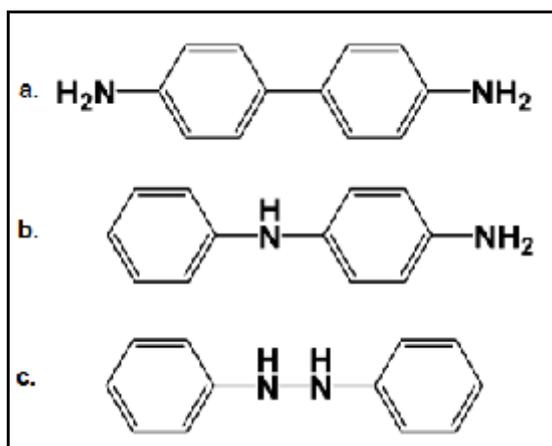
Tahap 4. Reduksi Garam Pernigranilin menjadi Garam Emeraldin



Gambar 2.9. Mekanisme reaksi polimerisasi anilin secara oksidasi kimia

Tahap ketiga, merupakan tahap propagasi rantai dan tahap awal pembentukan polimer. Polimer awal produk yang diperoleh pada tahap ketiga merupakan garam pernigranilin. Ketika semua oksidan sudah habis, sisa anilin pada larutan akan mengoksidasi garam pernigranilin menjadi garam emeraldin berwarna hijau.

Perubahan warna yang terjadi pada tahap polimerisasi tersebut mencerminkan produk yang dihasilkan pada setiap tahap. Warna merah muda pada tahap kedua merupakan warna khas dari pembentukan PADPA. Warna biru pekat pada tahap ketiga muncul karena terbentuknya garam pernigranilin. Dan munculnya warna hijau gelap pada tahap keempat merupakan warna khas dari garam emeraldin. Di samping polimer, radikal-radikal dalam reaksi polimerisasi bisa mengalami kopling radikal oksidatif menghasilkan dimer anilin. Menurut Sun-Young Hong dkk (2004) dimer anilin dapat terbentuk melalui mekanisme kopling ekor dengan ekor menghasilkan benzedin (a) , kopling kepala dengan ekor menghasilkan N-fenil-p-fenilen diamin (b); dan kepala ke kepala menghasilkan hidrazobenzena (c).



Gambar 2.10. Struktur dimer anilin

2.3.2.2 Polimerisasi dengan Katalis Enzim

2.3.2.2.1 Katalis

Menurut J.J Berzelius dalam Agus DP (2007) , katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia, tetapi senyawa tersebut tidak mengubah tetapan keseimbangan reaksi dan tidak mengalami perubahan kimia.

Dalam reaksi kimia, katalis berperan untuk menurunkan energi aktivasi (E_a). Katalis dapat menurunkan energi aktivasi reaksi dengan menempuh jalur alternatif untuk menghindari tahap lambat atau tahap penentu laju pada reaksi non-katalitik, sehingga laju reaksi menjadi lebih cepat pada kondisi yang sama. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan campuran reaktan untuk

menghasilkan produk. Masih menurut Agus DP (2007), berdasarkan fasa katalis dan reaktan (substrat), katalis dapat digolongkan menjadi dua jenis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen ialah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan, sedangkan katalis heterogen ialah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Dengan adanya katalis, reaksi akan terbagi menjadi tiga tahap. Tahap pertama adalah adsorpsi reaktan. Tahap kedua adalah pembentukan kompleks teraktivasi. Tahap ketiga adalah desorpsi produk. Masing-masing tahapan memiliki E_a yang tidak terlalu besar, sehingga E_a lebih mudah dilampaui, tetapi nilai ΔH untuk reaksi yang dikatalisis dan tidak dikatalisis tetap sama. (Agus DP, 2007). Aktivitas dan selektivitas suatu katalis heterogen umumnya dapat berubah karena beberapa faktor. Salah satunya, lamanya katalis tersebut digunakan akan menyebabkan keaktifan dan selektivitasnya berkurang sampai suatu saat katalis tersebut harus diganti atau mengalami deaktivasi. Keaktifan katalis pada umumnya akan menurun akibat terjadinya *poisoning* atau keracunan katalis karena adanya *impurities*, *sintering* (pengurangan luas permukaan katalis karena reaksi pada suhu tinggi akibat inti katalis bergabung) dan *fouling* (terbentuknya deposit karbon).

Zat yang dapat menghambat pengaruh katalis disebut inhibitor sedangkan zat yang dapat meningkatkan aktivitas katalis disebut promotor, sebaliknya zat yang mendeaktivasi katalis disebut racun katalitik.

2.3.2.2.2 Enzim

Seperti ditulis Muryati (2011), enzim merupakan katalis biologis yang umumnya berupa senyawa protein yang dapat meningkatkan kecepatan reaksi kimia dengan menurunkan energi aktivasi tanpa habis bereaksi. Molekul awal yang disebut substrat akan dipercepat perubahannya menjadi molekul lain yang disebut produk. Produk yang dihasilkan sangat tergantung suatu kondisi/zat yang disebut promotor. Dengan kata lain, enzim bekerja dengan cara berinteraksi dengan molekul substrat menghasilkan senyawa intermediet dengan keperluan energi aktivasi lebih rendah. Meskipun senyawa katalis dapat berubah pada kondisi awal, pada kondisi akhir senyawa katalis akan kembali ke bentuk semula. Sebagian

besar enzim bekerja secara khas, yang artinya setiap enzim hanya dapat bekerja pada satu macam senyawa atau reaksi kimia tertentu. Hal ini disebabkan karena perbedaan struktur kimia setiap enzim yang bersifat tetap, misalnya peroksidase hanya bisa mengubah hidrogen peroksida menjadi air melalui reaksi oksidasi reduksi. Kerja enzim dipengaruhi oleh beberapa faktor, terutama adalah substrat, suhu, keasaman, kofaktor dan inhibitor. Tiap enzim memerlukan suhu dan pH (tingkat keasaman) optimum yang berbeda-beda karena enzim adalah protein, yang dapat mengalami perubahan bentuk jika suhu dan keasaman berubah. Di luar suhu atau pH yang sesuai, enzim tidak dapat bekerja secara optimal atau strukturnya akan mengalami kerusakan. Hal ini akan menyebabkan enzim kehilangan fungsinya sama sekali. Kerja enzim juga dipengaruhi oleh molekul lain. Inhibitor adalah molekul yang menurunkan aktivitas enzim, sedangkan aktivator adalah yang meningkatkan aktivitas enzim. Banyak obat dan racun adalah inhibitor enzim.

Bagian enzim yang berinteraksi dengan substrat kemudian menjalani reaksi dikenal sebagai sisi aktif. Enzim memiliki struktur yang fleksibel yang dapat mengakibatkan sisi aktif secara terus menerus berubah bentuknya sesuai dengan interaksi antara enzim dan substrat. Selain itu, orientasi rantai samping asam amino berubah sesuai dengan substrat dan mengizinkan enzim untuk menjalankan fungsi katalitiknya. sisi aktif akan terus berubah bentuknya sampai substrat terikat secara sepenuhnya, yang mana produk akhir terbentuk.

Bentuk molekul enzim tidak selalu sama pada suatu spesies. Variasi bentuk dapat muncul pada suatu enzim dengan fungsi yang sama karena mutasi atau "kesalahan" dalam proses transkripsi. Jika variasi terjadi pada bagian enzim yang aktif (gugus aktif), kemungkinan besar enzim tidak berfungsi sama sekali. Sementara itu, jika variasi terjadi pada bagian enzim yang tidak aktif yang terjadi biasanya perubahan pada daya kerja enzim tetapi enzim masih tetap berfungsi. Variasi ini menurut Jeremy dkk (2002) dikenal sebagai isoenzim. Isoenzim merupakan enzim yang berbeda dalam sekuen asam amino dan mengkatalis reaksi yang sama.

Menurut Sumi Hudiyono seperti ditulis Muryati (2011), satuan standar yang digunakan untuk mengukur aktivitas enzim adalah unit aktivitas yang dikenal sebagai unit. Satu unit enzim adalah jumlah enzim yang mampu mengkatalisis perubahan setiap μmol substrat menjadi produk per menit pada kondisi tertentu, sedangkan aktivitas spesifik enzim didefinisikan sebagai jumlah unit enzim yang terdapat pada 1 mg protein enzim. Berdasarkan definisi tersebut maka nilai aktivitas spesifik enzim menunjukkan kemurnian suatu enzim, dengan demikian semakin besar aktivitas spesifiknya maka berarti kemurnian enzim tersebut makin tinggi.

Menurut Sumi Hudiyono dalam Muryati (2011), aktivitas enzim dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain: 1) konsentrasi substrat, 2) pH, 3) temperatur, 4) aktivator dan inhibitor. Konsentrasi substrat dapat mempengaruhi aktivitas enzim, reaksi enzimatik terjadi karena adanya hubungan atau kontak antara enzim dan substratnya. Oleh karena ukuran enzim lebih besar dari substratnya maka tidak seluruh bagian enzim mengadakan kontak dengan substrat. Kontak antara enzim dan substrat terjadi pada sisi aktif enzim. Kontak ini hanya mungkin terjadi apabila sisi aktif enzim mempunyai ruang yang tepat untuk menampung substrat yang sesuai. Substrat yang konformasinya tidak cocok dengan sisi aktif enzim tidak dapat mengadakan kontak dengan enzim. Hal ini mengakibatkan enzim tidak dapat berfungsi terhadap substrat tersebut. Kontak antara enzim dan substrat menyebabkan terjadinya suatu kompleks enzim substrat. Kompleks ini akan terurai kembali menjadi produk dan reaktan. Pengaruh pH, sebagian besar enzim adalah suatu protein, maka perubahan pH akan langsung mempengaruhi sifat ionik dari gugus amino dan gugus karboksilat. Hal ini akan mempengaruhi sisi aktif dan konformasi enzim. pH yang terlalu tinggi atau terlalu rendah akan menyebabkan denaturasi protein, sehingga enzim menjadi tidak aktif lagi. Oleh karena itu perlu dicari pH optimum enzim tersebut. Pengaruh suhu, pada umumnya enzim adalah suatu protein, sehingga temperatur yang tinggi akan menyebabkan hilangnya fungsi enzim karena mengalami denaturasi. Pengaruh aktivator, pada umumnya enzim tidak akan berfungsi optimal atau tidak berfungsi sama sekali jika tidak ada zat aktivator yang berupa ion logam dan senyawa

organik. Terakhir yang mempengaruhi aktivitas enzim adalah inhibitor, inhibitor merupakan suatu senyawa yang cenderung menurunkan laju suatu reaksi enzimatik.

Menurut komisi enzim, International Union of Biochemistry (IUB) dalam Muryati (2011), enzim diklasifikasikan menjadi 6 kelas besar, berdasarkan reaksi total yang dikatalisis seperti ditunjukkan Tabel 2.2 berikut ini (Trevor Palmer, 1991).

Tabel 2.2. Klasifikasi enzim

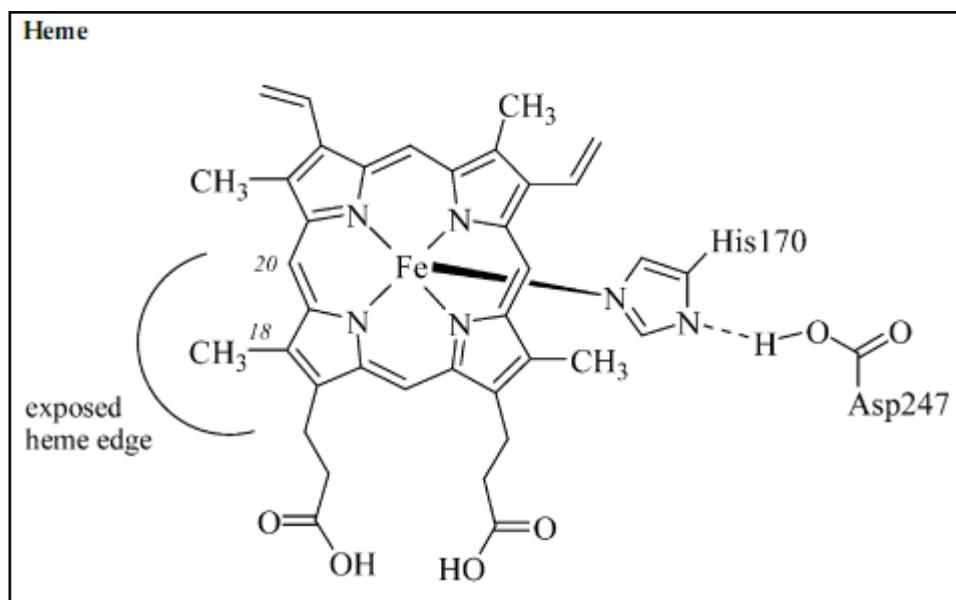
Kelas Enzim	Jenis Reaksi
Oksidoreduktase	Reaksi redoks (transfer elektron atau proton)
Transferase	Transfer atom atau gugus dari suatu substrat ke substrat lainnya
Hidrolase	Reaksi hidrolisis
Liase	Penambahan gugus fungsi pada ikatan rangkap (adisi) atau pemutusan ikatan rangkap dengan pelepasan gugus fungsi
Isomerase	Reaksi isomerisasi
Ligase	Pembentukan ikatan C-C, C-S, C-O dan C-N diikuti dengan pembentukan isofosfat dari ATP

Menurut Fersht (1985), enzim dapat bekerja dengan beberapa cara. Pertama, menurunkan energi aktivasi dengan menciptakan suatu lingkungan yang mana keadaan transisi terstabilisasi contohnya mengubah bentuk substrat menjadi konformasi keadaan transisi ketika ia terikat dengan enzim. Kedua, menurunkan energi keadaan transisi tanpa mengubah bentuk substrat dengan menciptakan lingkungan yang memiliki distribusi muatan yang berlawanan dengan keadaan transisi. Ketiga, menyediakan lintasan reaksi alternatif. Contohnya bereaksi dengan substrat sementara waktu untuk membentuk kompleks Enzim-Substrat antara. Keempat, menurunkan perubahan entropi reaksi dengan menggiring

substrat bersama pada orientasi yang tepat untuk bereaksi. Menariknya, efek entropi ini melibatkan destabilisasi keadaan dasar, dan kontribusinya terhadap katalis relatif kecil.

Enzim Peroksidase (EC 1.11.1.7)

Menurut Veitch (2004), bagian akar tumbuhan horseradish kaya akan peroksidase -suatu heme (gugus yang mengandung Fe terikat pada porfirin)- yang memanfaatkan hidrogen peroksida untuk mengoksidasi berbagai senyawa organik dan anorganik. Karena jenis enzim ini sering ditemukan pada golongan horseradish sehingga sering disebut dengan horseradish peroksidase (HRP). Pada horseradish, peroksidase ditemukan dalam berbagai isoenzim dan yang melimpah adalah HRP C. Gambar 2.11 memperlihatkan anatomi heme peroksidase.



Gambar 2.11. Heme-peroksidase (Nigel 2004)

Atom Fe pada heme berikatan koordinasi dengan atom N dari enzim pada residu histidin 170. Menurut Setala H. (2008), HRP memiliki kofaktor heme yang terdiri dari atom besi yang terikat pada gugus protophorphirin IX. HRP memiliki dua residu asam amino yang berperan penting dalam heme *pocket* yaitu residu His42 dan Arg38. HRP juga memiliki ikatan kovalen antara ion Fe dengan His170

dan ikatan hidrogen dengan Asp247. Ikatan hidrogen ini yang memainkan peranan dalam menjaga kestabilan Fe dalam struktur geometrinya. Residu His42 memiliki peranan dalam mengatur katalisis asam basa. Residu Arg38 dan Asp membantu histidin dalam mengatur katalisis asam basa. Residu Arg38 tidak hanya terlibat dalam mempromosikan pemutusan ikatan O-O peroksida tetapi juga memiliki peranan penting dalam memfasilitasi pengikatan H₂O₂ pada HRP. Beberapa residu asam amino lainnya yang memainkan peranan dalam mengatur keasaman His42, yaitu Asn70 yang memodulasi katalisis asam-basa, melalui ikatan hidrogen antara oksigen rantai samping dan atom nitrogen dari His42.

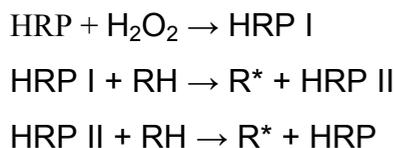
Mekanisme reaksi katalitik oleh HRP dapat dilihat pada persamaan reaksi berikut.



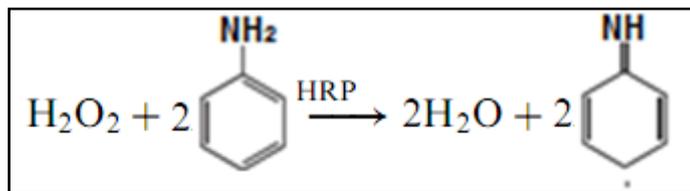
Dimana AH₂ merupakan substrat seperti anilin dan AH* adalah produk berupa radikal.

Mekanisme Reaksi HRP dengan Senyawa Anilin

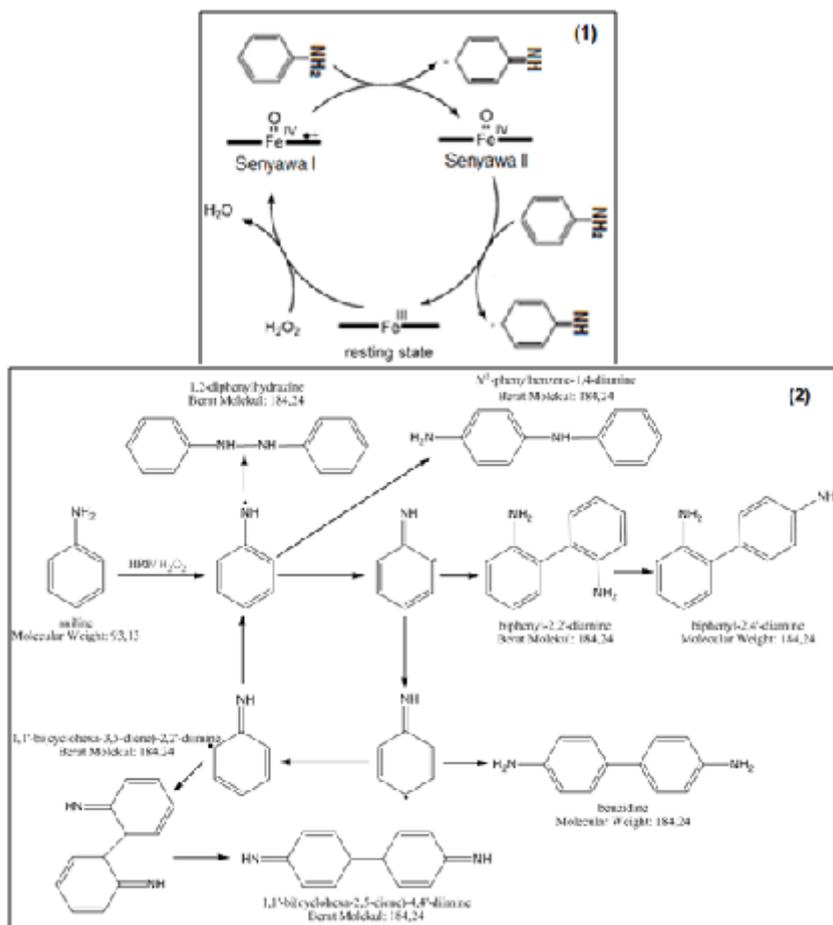
HRP dapat mengkatalis reaksi oksidasi senyawa aromatik amin dan derivatnya dengan adanya hidrogen peroksida untuk menghasilkan radikal bebas. Secara umum, menurut Dunford H.B yang dikutip oleh Wei Liu dkk (1999), mekanisme reaksi katalitik antara HRP, H₂O₂, dan senyawa aromatik amin termasuk anilin yang berperan sebagai substrat dapat dilihat pada skema berikut.



Reaksi katalitik yang melibatkan anilin, H_2O_2 , dan HRP dapat dilihat pada persamaan reaksi berikut:

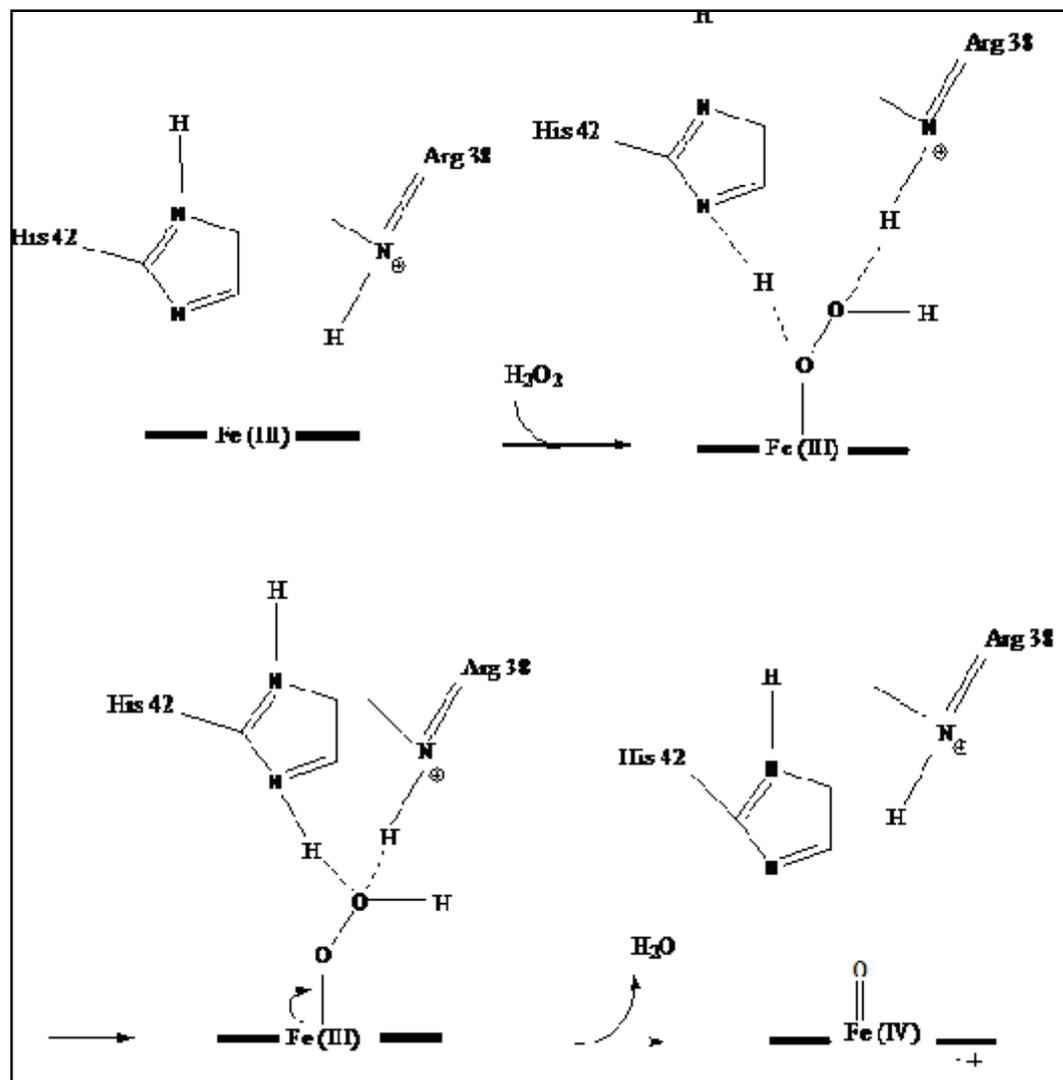


Gambar 2.12 menjelaskan mekanisme reaksi pembentukan polimer anilin dengan lebih terperinci. Oksidasi senyawa aromatik donor oleh HRP terjadi dengan reaksi dua dan satu transfer elektron melalui tahap pembentukan senyawa intermediet yaitu senyawa I dan senyawa II. Senyawa I dan senyawa II merupakan senyawa yang lebih oksidatif dari pada ferioksidase awal. Menurut Subrata A. dkk (1996), senyawa I adalah kation radikal oxoferryl porphyrin yang terbentuk dari reaksi feriperoksidase dengan H_2O_2 . Di dalam sitokrom c peroksidase, senyawa I terbentuk melalui heterosiklik *cleavage* dari O-O dari H_2O_2 dengan bantuan residu His-52 dan Arg-48. Dengan demikian senyawa I memiliki dua elektron, elektron pertama berperan dalam mereduksi substrat dan berperan dalam pembentukan senyawa II, senyawa oxoferryl Fe(IV). Elektron kedua berperan dalam reduksi senyawa II kembali menjadi senyawa enzim awal. Senyawa yang dihasilkan pada reduksi I dan reduksi II adalah senyawa aromatik radikal. Senyawa aromatik radikal ini mengalami reaksi kopling oksidatif menjadi dimer, trimer, oligomer, dan polimer.



Gambar 2.12a. Mekanisme reaksi enzimatik anilin (1) dan kopling oksidatif anilin (2)

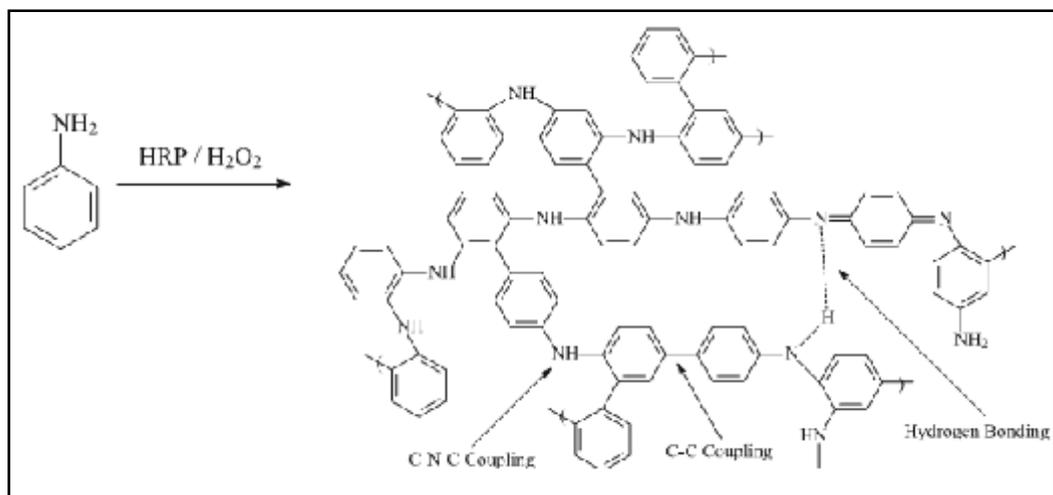
Tahap penting dalam reaksi kopling oksidatif adalah pembentukan senyawa I (Fe(IV) porphyrin radikal). Mekanisme pembentukan reaksi senyawa I dapat dilihat pada Gambar 2.12b.



Gambar. 2.12b. Mekanisme pembentukan senyawa I (Hiner, 2002)

Reaksi dimulai ketika H₂O₂ memasuki heme dan membentuk keadaan transisi. Pada keadaan ini proton dari peroksida ditransfer ke residu Histidin, selanjutnya ikatan O-O pada peroksida putus secara heterolitik dan atom O akan berikatan koordinasi dengan Fe dari Heme. Selanjutnya molekul H₂O akan terlepas dan terbentuk senyawa I. (Hiner, 2002)

Polimerisasi anilin dengan horseradish peroksidase menghasilkan polimer yang bercabang dengan berat molekul yang rendah, struktur polianilin bercabang dapat dilihat pada Gambar 2.13.

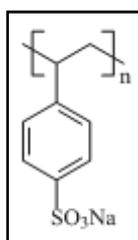


Gambar 2.13. Polimerisasi anilin struktur bercabang
(Peng Xu dkk., 2006)

Poly(sodium-4-styrenesulfonate) *Template*

Adanya *template* sebagai penyedia cetakan pada polimerisasi anilin telah sangat membantu menghasilkan polimer anilin konduktif dan memiliki berat molekul yang tinggi. Salah satu *template* yang sering digunakan adalah sulfonated polystyrene (Gambar 2.14)

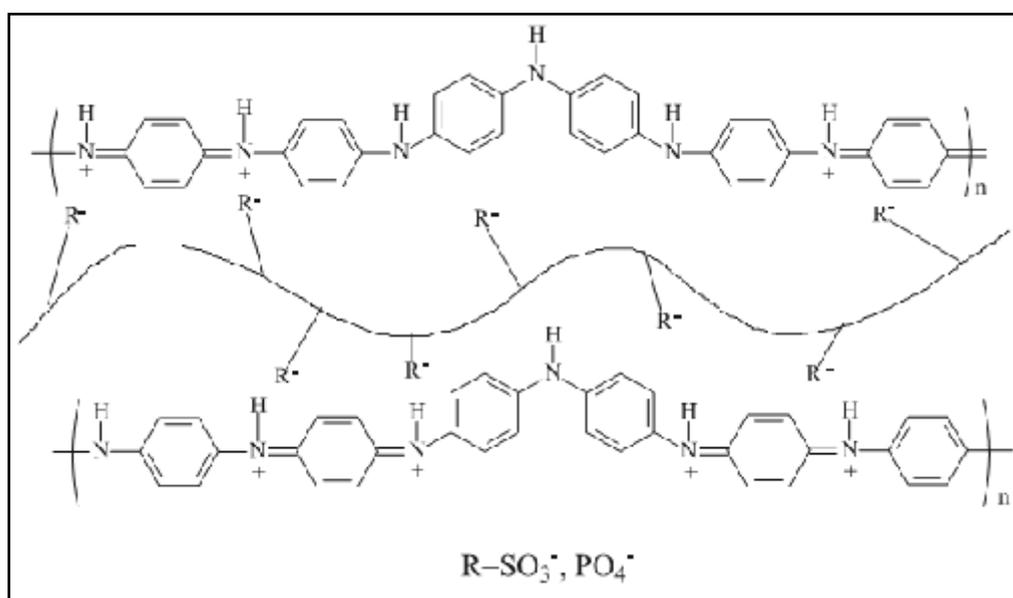
SPS berperan sebagai *template* polianion. Produk akhir polimerisasi berupa kompleks polianilin/SPS konduktif.



Gambar 2.14. Poly(sodium-4-styrenesulfonate)

Polimerisasi anilin dengan HRP dan SPS sangat tergantung pada pH. Dan menurut beberapa hasil penelitian pembentukan polianilin rantai lurus terjadi pada suasana yang sangat asam. SPS menyediakan lingkungan lokal yang sangat penting dimana pH dan densitas muatan berbeda dari larutan bulk dan berperan sebagai nanoreaktor dalam hal *anchoring*, *aligning*, dan reaksi dengan monomer

anilin untuk mengontrol bentuk polianilin yang dihasilkan. SPS merupakan polielektrolit sangat asam sehingga dapat menyebabkan pH menjadi rendah. Pembentukan dan kontrol pH yang rendah memungkinkan reaksi terjadi pada pH bulk yang tinggi dimana hal ini sangat cocok untuk enzim dan memperpanjang aktivitas enzim. SPS juga menyediakan suasana yang meningkatkan kelarutan dan orientasi monomer pada reaksi dan langsung diarahkan oleh struktur SPS. Mekanisme reaksi polimerisasi anilin oleh HRP dengan adanya SPS dapat dilihat pada Gambar 2.15.

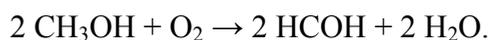


Gambar 2.15. Mekanisme polimerisasi reaksi anilin dengan adanya SPS
(Peng Xu, 2006)

2.4 Formaldehida

Formaldehida adalah senyawa organik golongan aldehyd atau alkanal yang paling sederhana dengan rumus kimianya H_2CO (metanal). Dalam udara bebas kondisi ruang formaldehida berada dalam wujud gas tidak berwarna, tapi bisa larut dalam air biasanya dijual dalam kadar larutan 37% dengan label formalin. Dalam air, formaldehida mengalami polimerisasi dalam jumlah yang sedikit dalam bentuk monomer H_2CO . Untuk membatasi polimerisasinya, larutan ini mengandung beberapa persen metanol.

Secara komersil, formaldehida dibuat dari oksidasi katalitik metanol dengan katalis yang paling sering dipakai yaitu logam perak atau campuran oksida besi dan molibdenum serta vanadium. Reaksi metanol dan oksigen terjadi pada 250 °C dan menghasilkan formaldehida, berdasarkan persamaan reaksi:



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

Menurut Dian Eka (2009) sebagai formalin, larutan senyawa kimia ini sering digunakan sebagai insektisida, serta bahan baku pabrik-pabrik resin plastik dan bahan peledak. Kegunaan lainnya yaitu :

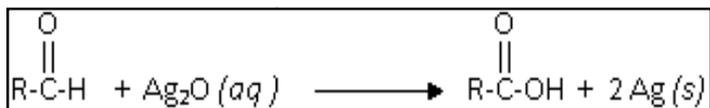
- pengawet mayat;
- pembasmi lalat dan serangga pengganggu lainnya;
- bahan pembuatan sutra sintetis, zat pewarna, cermin, kaca;
- pengeras lapisan gelatin dan kertas dalam dunia fotografi;
- bahan pembuatan pupuk dalam bentuk urea;
- bahan untuk pembuatan produk parfum;
- bahan pengawet produk kosmetika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

2.4.1 Pengujian Formaldehida

2.4.1.1 Dengan Pereaksi Fehling dan Tollens

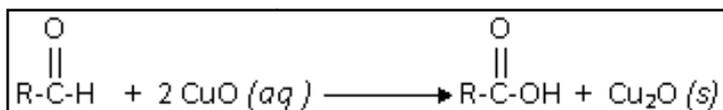
Pengujian formalin yang cukup dikenal yaitu menggunakan pereaksi Tollens dan Fehling yakni larutan perak nitrat dalam amonia dengan demikian pereaksi Tollens dapat dianggap sebagai larutan perak oksida (Ag_2O). Aldehida termasuk

formaldehida dapat mereduksi pereaksi Tollens sehingga membebaskan unsur perak (Ag). Reaksi aldehida dengan pereaksi Tollens dapat ditulis sebagai berikut:



Bila reaksi dilangsungkan pada bejana gelas, endapan perak yang terbentuk akan melapisi bejana, membentuk cermin. Oleh karena itu, reaksi ini disebut reaksi cermin perak.

Pereaksi Fehling terdiri dari dua bagian, yaitu Fehling A (larutan CuSO_4) dan Fehling B merupakan campuran larutan NaOH dan kalium natrium tartrat. Pereaksi Fehling dibuat dengan mencampurkan kedua larutan tersebut, sehingga diperoleh suatu larutan yang berwarna biru tua. Dalam pereaksi Fehling, ion Cu^{2+} terdapat sebagai ion kompleks. Pereaksi Fehling dapat dianggap sebagai larutan CuO . Reaksi Aldehida dengan pereaksi Fehling menghasilkan endapan merah bata dari Cu_2O .



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

2.4.1.2 Dengan Pereaksi KMnO_4

Semua aldehid dapat teroksidasi menjadi asam karboksilat dengan pereaksi KMnO_4 . Dengan melarutkan serbuk kalium permanganat dengan air hingga berwarna merah muda, jika warna segera memudar/ hilang berarti bahan makanan mengandung aldehid yang bersifat mereduksi kalium permanganat.

2.5. Spektrofotometer UV-Visibel

Spektrofotometer merupakan alat yang digunakan untuk mengukur absorbansi dengan cara melewatkan cahaya dengan panjang gelombang tertentu pada suatu obyek kaca atau kuarsa yang disebut kuvet. Sebagian dari cahaya tersebut akan diserap dan sisanya akan dilewatkan. Nilai absorbansi dari cahaya yang

dilewatkan akan sebanding dengan konsentrasi larutan di dalam kuvet. 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 absorbansi diperoleh berdasarkan transmittan tersebut, yaitu $A = -\log \%T$. Terdapat dua jenis spektrofotometer UV-Vis, yaitu single beam dan double beam. Pada instrumen double beam, sinar membelah sebelum mencapai sampel. Satu sinar digunakan sebagai referensi, sedangkan sinar yang lain dilewatkan melalui sampel. Grafik UV-Vis menggambarkan absorbansi pada tiap panjang gelombang. Panjang gelombang yang menjadi tempat absorbansi maksimum disebut λ_{maks} . Spektrofotometri UV-Vis dapat diterapkan pada penetapan kualitatif dan kuantitatif dari banyak senyawa organik dan beberapa senyawa anorganik.

Pada spektroskopi, panjang gelombang ultra violet dekat antara 190-380 nm, sinar tampak 380-780 nm, dan IR 2,5-50 μm (pertengahan) atau sekitar 4000-200 cm^{-1} . Jenis transisi pada UV-Vis adalah elektronik sedangkan pada IR adalah vibrasi molekul. Menurut Harjono dalam Nurlita (2012), semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Vis karena mereka memiliki elektron, baik elektron berpasangan ataupun elektron bebas yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Panjang gelombang pada saat absorpsi bergantung pada kuatnya elektron terikat dalam molekul. Elektron dalam ikatan kovalen tunggal terikat kuat sehingga memerlukan radiasi berenergi tinggi atau panjang gelombang yang pendek untuk mengeksitasinya. Transisi elektron $\sigma \rightarrow \sigma^*$ biasanya pada senyawa ikatan kovalen tunggal terjadi pada daerah panjang gelombang di bawah 200 nm, $n \rightarrow \sigma^*$ terjadi pada senyawa jenuh pada panjang gelombang sekitar 150-250 nm, $\mu \rightarrow \mu^*$ dan $n \rightarrow \mu^*$ pada panjang gelombang UV sampai Visibel, dan panjang gelombang di atas *visible (near IR)* terjadi transisi polaron.

Warna dalam spektrum tampak pada panjang gelombang 400-424 nm ungu dengan warna komplementer hijau-kuning; 424-491 biru dengan warna komplementer kuning; 491-570 nm hijau warna komplementer merah; 570-585 kuning warna komplementer biru; 585-647 jingga warna komplementer hijau

biru; 647- di atas 700 merah warna komplementer hijau.

2.6 Spektrofotometer FT-IR

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

Spektrofotometer FTIR dapat mengidentifikasi ikatan kimia dalam sebuah molekul dengan menghasilkan spektrum serapan sinar infra merah. FTIR meneruskan scan spektrum infra merah dari suatu sampel yang menyerap sinar infra merah. Ikatan kimia dapat bervibrasi pada berbagai frekuensi bergantung pada unsur dan jenis ikatannya. Pada ikatan tertentu, terdapat beberapa frekuensi spesifik yang dapat bervibrasi. Berdasarkan mekanika kuantum, frekuensi ini berhubungan dengan keadaan dasar (frekuensi paling rendah) dan keadaan tereksitasi (frekuensi lebih tinggi). Salah satu yang menghasilkan frekuensi vibrasi molekul adalah dengan mengeksitasi ikatan kimia dengan cara menyerap energi cahaya infra merah. Energi yang berhubungan dengan tingkat vibrasi molekul ini umumnya 1-10 kkal/mol yang akan menghasilkan spektrum elektromagnetik pada sinar inframerah. Kalau gerakan vibrasi aktif, dapat menyebabkan terjadinya polarisasi, adanya muatan positif dan negatif yang hanya akan menghasilkan pita serapan.

2.7 Spektrofotometer GC-MS

GC-MS adalah metode yang menggabungkan kromatografi gas dan spektroskopi massa, untuk mengidentifikasi zat dalam sampel. Metode analisis dilakukan dengan membandingkan konsentrasi massa atom dari spektrum yang dihasilkan. Prinsip kerja GC-MS, dimulai dari sampel dipanaskan atau diuapkan, kemudian dilewatkan pada kolom. Campuran senyawa ini dipisahkan berdasarkan kekuatan absorpsi atau elusi dalam fasa diam dari kolom. Selanjutnya senyawa yang sudah terpisah akan ditembak oleh arus elektron, dan menyebabkan senyawa terpisah menjadi fragmen. Fragmen ini dapat lebih besar atau lebih kecil dari molekul aslinya. Fragmen sebenarnya adalah muatan ion dengan massa tertentu. Massa fragmen jika dibagi muatan disebut perbandingan massa per muatan (m/z), dimana nilai m/z biasanya mewakili berat molekul fragmen.

2.8 Spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$

Spektrum infra merah suatu senyawa memberikan gambaran mengenai berbagai informasi gugus fungsional dalam senyawa organik dan $^1\text{H-NMR}$ memberikan gambaran mengenai atom-atom hidrogen dalam senyawa. $^1\text{H-NMR}$ didasarkan pada penyerapan gelombang radio oleh inti-inti tertentu dalam molekul organik apabila molekul tersebut berada dalam medan magnet yang kuat. Adanya atom elektronegatif menyebabkan berkurangnya rapatannya elektron di sekitar sebuah proton oleh efek induktif. Dalam senyawa aromatik sebuah elektron yang terikat pada karbon sp^2 akan tak terperisai oleh efek anisotropik dan menyerap lebih jauh di bawah medan. Daerah pergeseran kimia (δ) H alkana pada 0,8-1,7 ppm; H alkena pada 5-6 ppm; dan H aromatik pada 6-7,5 ppm.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini sebagai berikut : peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium, neraca timbang analisis, termometer mikro 0-200 °C, heating mantel, kondensor, pipet mikro, oven, pencatat waktu, magnetic stirrer, pH meter, *hotplate*, dialisis tubing, kaca, kertas saring, dan KLT. Sedangkan untuk peralatan karakterisasi digunakan FT-IR, spektrofotometri UV-Vis, GC-MS, dan ¹H NMR.

Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain : anilin, sulfonated polystyrene (SPS), horseradish peroksidase (HRP), DMSO, asam klorida pekat, formalin, aseton, etil asetat, metanol, larutan NaOH, bubuk seng, aseton teknis, eter, n-heksana, metanol teknis, aquades, hidrogen peroksida 30%, buffer, dan aquabides.

3.2 Cara Kerja

3.2.1 Pemurnian Anilin

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

3.2.2 Penyiapan Larutan HRP

Larutan HRP yang akan digunakan dibuat dalam keadaan segar dengan cara melarutkan 1 mg HRP dalam 1 mL buffer 0,1 M pH 6.

3.2.3 Uji Aktivitas HRP

Untuk mengetahui secara kualitatif kemampuan HRP dalam mengkatalisis reaksi polimerisasi anilin, terlebih dahulu dilakukan uji kualitatif aktivitas HRP. Ke dalam gelas kimia yang pertama yang berisi buffer pH 4,3 dimasukkan anilin,

HRP dan H₂O₂. Sedangkan pada gelas kimia yang kedua yang berisi buffer pH 4,3 dimasukkan anilin, dan H₂O₂ tanpa penambahan HRP.

3.2.4 Polimerisasi Anilin pada Pelarut tanpa SPS

Untuk mengetahui perbedaan polimerisasi anilin pada berbagai pelarut, pada penelitian ini dilakukan polimerisasi anilin dengan campuran pelarut etil asetat 85% dan buffer pH 4,3 15% tanpa SPS dan pelarut buffer tanpa SPS. Ke dalam dua labu reaksi yang berisi 30 mL campuran etil asetat dengan buffer dan 30 mL buffer ditambahkan masing-masing anilin 16,27 μ L; 0,2 mL HRP, dan H₂O₂ 30% dalam keadaan distirer. Penambahan H₂O₂ dilakukan secara perlahan dan sedikit demi sedikit dalam interval waktu sekitar 1,5 jam. Kemudian reaksi dilanjutkan satu jam. Untuk polimerisasi pada pelarut buffer p dilakukan pada pH 4,3; pH 6; dan pH7. Hasil polimerisasi pada buffer pH 6 selanjutnya diekstraksi dengan menggunakan etil asetat sehingga didapatkan fase etil asetat dan fase air. Fasa etil asetat dipisahkan dari fasa air, sisa air yang terdapat dalam fasa organik dihilangkan dengan menambahkan Na₂SO₄ anhidrat 5 gram. Ekstrak yang diperoleh kemudian dipekatkan dengan cara menguapkan pelarutnya. Untuk mengetahui jumlah komponen yang terdapat dalam hasil reaksi dilakukan dengan Uji Kromatografi Lapisan Tipis, dimana sebagai pembanding digunakan larutan anilin. Kemudian dilakukan Uji KLT untuk mengetahui banyaknya komponen yang terdapat dalam senyawa hasil reaksi. Uji KLT dilakukan dengan menggunakan larutan pengembang n heksan dan etil asetat dengan perbandingan 4:1. Selanjutnya dilakukan pemisahan dengan menggunakan KLT preparatif. Spot yang diduga produk utama kemudian diambil, disaring, dan dilarutkan dengan etil asetat. Hasil pemisahan berupa endapan merah bata kemudian dianalisa lebih lanjut menggunakan GCMS.

3.2.5 Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS

Ke dalam labu reaksi yang berisi 30 mL, 0,1 M buffer pH 4,3, ditambahkan 37,08 mg SPS, 16,27 μ L anilin dan 0,2 mL HRP dalam keadaan diaduk. Kemudian ditambahkan H₂O₂ 30% 0,02 M secara perlahan-lahan sambil tetap distirer dalam

interval waktu sekitar 1,5 jam serta dicatat perubahan suhunya. Lalu larutan dibiarkan diaduk sekitar 1 jam. Kemudian larutan didialisis dengan dialysis tubing MWCO 3000 dengan buffer pH 4,3 semalaman untuk menghilangkan monomer, oligomer, dan garam fosfat yang tidak bereaksi. Kemudian dikarakterisasi dengan spektro UV-Vis. Untuk mengetahui pengaruh pH pada polimerisasi, cara yang sama juga dilakukan pada buffer pH 2; pH 3; pH 4; pH 4,5; pH 6; dan pH 7. Selanjutnya untuk mengetahui pengaruh perbandingan konsentrasi anilin dengan SPS, polimerisasi dilakukan pada pH 4,3 dengan cara sama dengan penambahan anilin 8,14 μL ; 24,40 μL ; dan 32,54 μL . Untuk mengetahui pengaruh HRP, polimerisasi dilakukan pada 0,1 mL; 0,2 mL; 0,3 mL; 0,4 mL; dan 0,5 mL. Sedangkan untuk mengetahui pengaruh H_2O_2 , polimerisasi dilakukan pada penambahabahan 5 mL; 7,5 mL; 10 mL; 12,5 mL; dan 15 mL.

3.2.6 Pembuatan Endapan Polianilin/SPS

Ke dalam labu reaksi yang berisi 30 mL, 0,1 M buffer fosfat pH 4,3, ditambahkan 37,08 mg SPS, 65,08 μL anilin dan 0,2 mL HRP dalam keadaan diaduk. Kemudian ditambahkan H_2O_2 30% 0,02 M secara perlahan-lahan sambil tetap distirer dalam interval waktu sekitar 1,5 jam. Lalu larutan dibiarkan diaduk sekitar 1 jam. Endapan kemudian dikumpulkan dalam Buchner funnel dicuci dengan aquabides dan dikeringkan selama 24 jam. Kompleks polianilin/SPS yang dihasilkan kemudian diukur dengan FT-IR dilakukan dengan menumbuk bubuk tersebut bersama bubuk KBr kemudian dibuat pelet dan diukur persen transmittannya dan diukur dengan ^1H NMR.

3.2.7 Uji Sensitivitas Polianilin/SPS dengan NaOH

Larutan NaOH 1 M dibuat dengan menimbang 2 g NaOH dan dilarutkan ke dalam labu ukur 50 mL hingga tanda batas. Larutan NaOH segar tersebut langsung direaksikan dengan polianilin/SPS dan diukur absorbansinya dengan spektrofotometri UV-Vis.

3.2.8 Uji Sensitivitas Polianilin/SPS dengan Formalin

Kompleks polianilin/SPS yang dihasilkan direaksikan dengan formalin pada konsentrasi 5 ppm; 1 ppm; 0,5 ppm; dan 0,05 ppm dan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis.

3.2.9 Uji Konduktivitas Polianilin/SPS

Kompleks polianilin/SPS yang dihasilkan diukur konduktivitasnya dengan konduktometer digital. Sebelum senyawa produk diukur, terlebih dahulu ditentukan konduktivitas pelarut buffer.

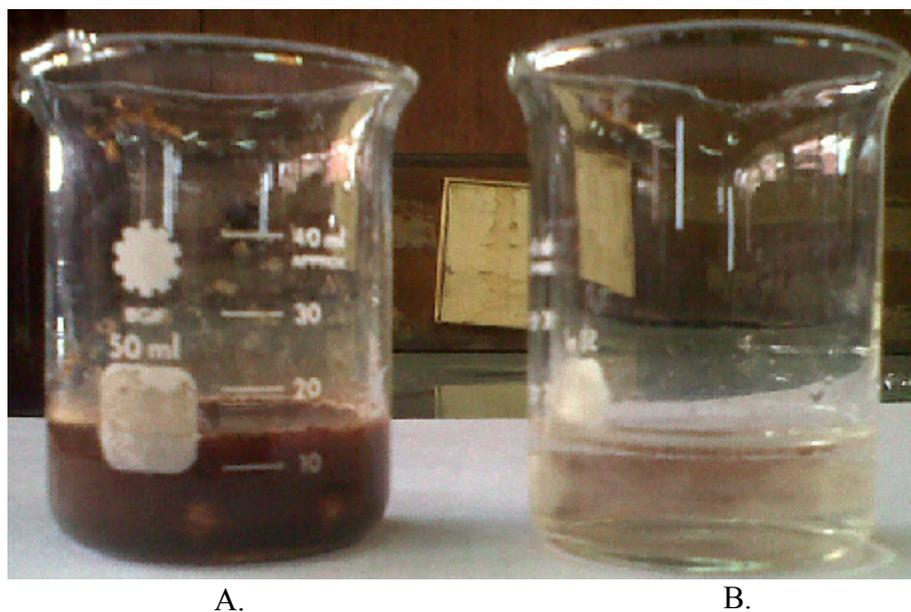
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pemurnian Anilin

Sebelum dilakukan polimerisasi, anilin terlebih dahulu dimurnikan dengan cara destilasi yaitu dengan memasukkan 12 g serbuk seng (Zn) dan 20 mL anilin ke dalam labu destilasi kemudian labu tersebut dipanaskan dalam heating mantel dan proses destilasi dilakukan dalam kondisi vakum sampai diperoleh anilin yang jernih, tidak berwarna, dan bau menyengat.

4.2 Uji Aktivitas HRP

Untuk mengetahui secara kualitatif kemampuan HRP dalam mengkatalisis reaksi polimerisasi anilin, terlebih dahulu dilakukan uji kualitatif pada skala kecil. Campuran yang terdiri dari anilin dan H_2O_2 dalam buffer pH 4,3 tampak pada Tabung B, sedangkan Tabung A berisi campuran anilin dan H_2O_2 dalam buffer pH 4,3 dengan penambahan HRP. Hasil uji kualitatif aktivitas enzim dapat dilihat pada Gambar 4.1.

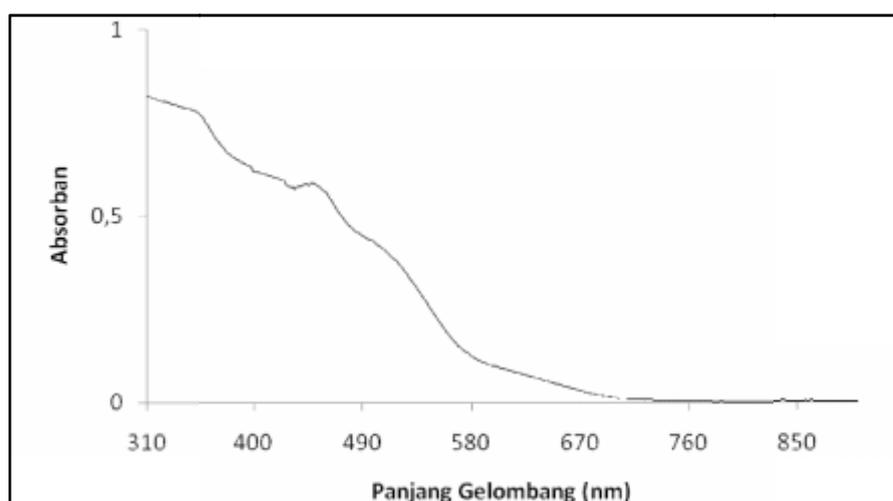


Gambar 4.1. Hasil uji kualitatif aktivitas enzim

Pada Tabung A terjadi perubahan warna sesaat setelah penambahan HRP, sedangkan pada Tabung B tidak terjadi perubahan warna. Hasil uji kualitatif ini menunjukkan bahwa HRP berperan sebagai katalis pada polimerisasi anilin. Fakta ini sesuai dengan yang disimpulkan Liu dkk (1999) bahwa katalis HRP berperan penting dalam polimerisasi anilin, menurut Liu dkk, saat dilakukan penambahan H_2O_2 pada larutan anilin yang tidak mengandung HRP tidak terjadi perubahan warna larutan.

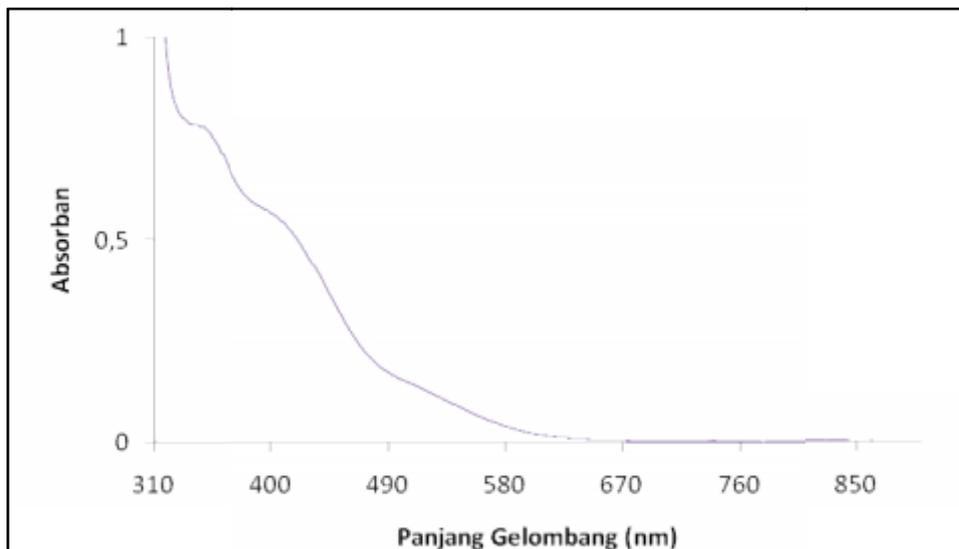
4.3 Polimerisasi Anilin pada Pelarut tanpa SPS

Untuk mengetahui perbedaan polimerisasi anilin pada berbagai pelarut, pada penelitian ini dilakukan polimerisasi anilin dengan campuran pelarut etil asetat dan buffer tanpa SPS dan pelarut buffer tanpa SPS. Etil asetat dipilih karena merupakan salah satu pelarut yang umum digunakan untuk polimerisasi dengan enzim. Pada polimerisasi anilin tanpa SPS, setelah penambahan H_2O_2 , langsung terbentuk larutan yang berwarna ungu, larutan tersebut kemudian menjadi gelap dan dapat diamati adanya endapan kecoklatan. Hasil spektrum UV-Vis polimerisasi anilin tanpa SPS menunjukkan adanya pita serapan pada panjang gelombang sekitar 460 nm, hal ini menurut Alva dkk (1997) mengindikasikan adanya polimer struktur bercabang. Hal itu dapat dilihat pada Gambar 4.2 dan Gambar 4.3.



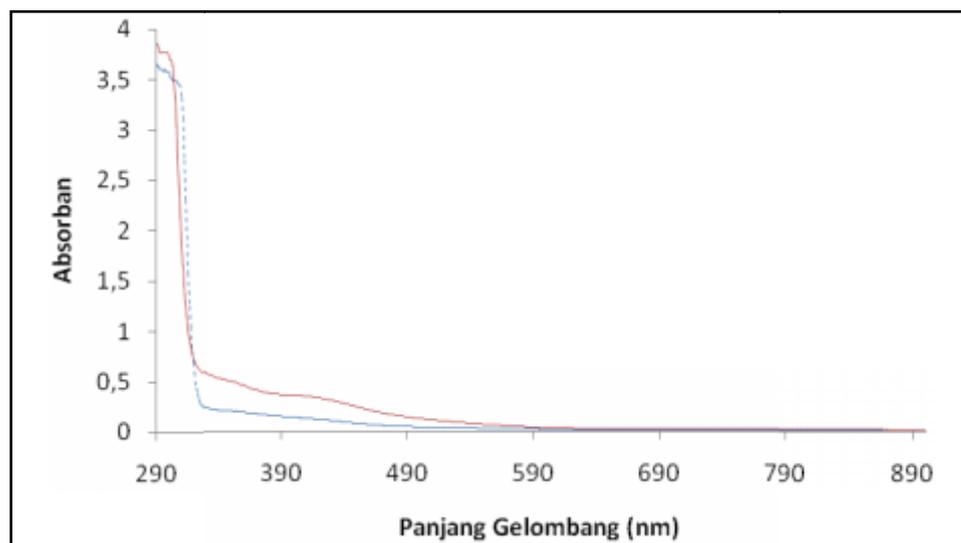
Gambar 4.2. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada campuran 85% etil asetat dengan 15% buffer

Hasil spektrum polimerisasi anilin dengan pelarut buffer tanpa SPS dapat dilihat pada Gambar 4.3.



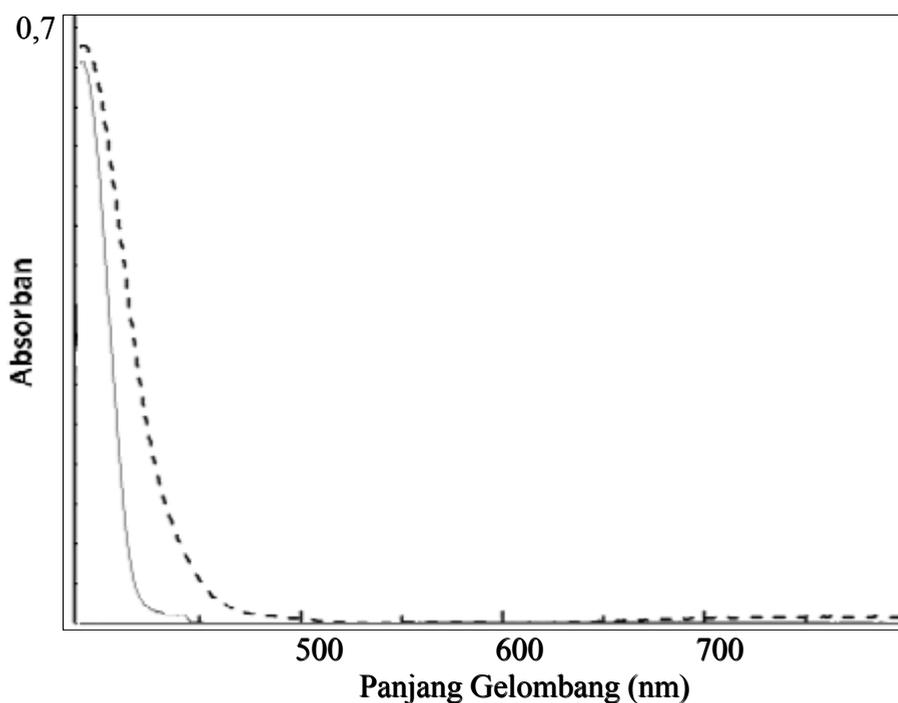
Gambar 4.3. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada buffer pH 6

Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada buffer hampir sama dengan spektrum anilin seperti ditunjukkan pada Gambar 4.4.



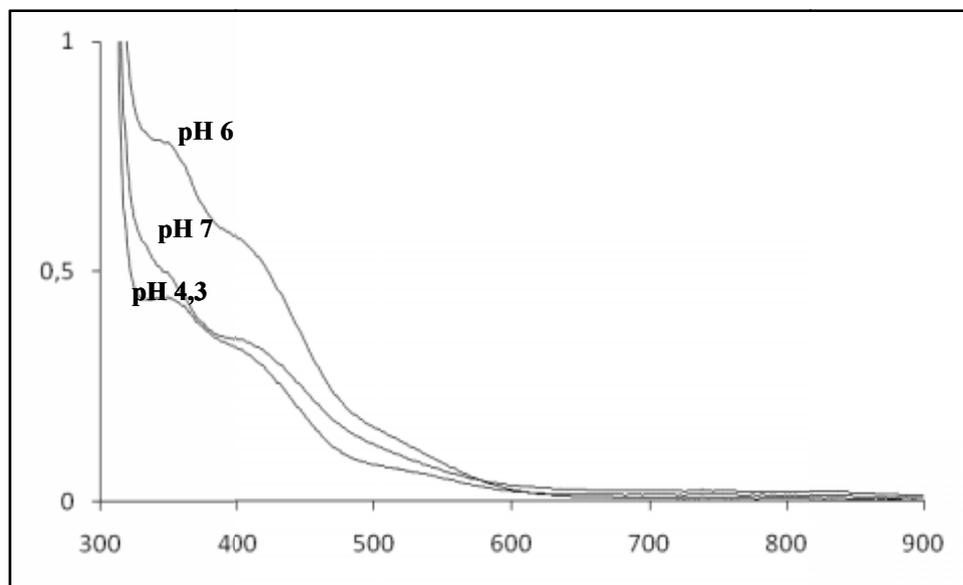
Gambar 4.4. Spektrum UV-Vis anilin (- - -) dan polimerisasi anilin pada buffer (—)

Panjang gelombang maksimum anilin terjadi pada 292 nm dan senyawa hasil sintesis pada 295 nm. Kenyataan ini sesuai dengan hasil penelitian yang dikemukakan oleh Valle dkk (2012), menurut Valle, spektrum UV-Vis anilin dan dianilin (Gambar 4.5) menunjukkan bahwa kedua senyawa saling berbagi pita serapan pada panjang gelombang 293 nm yang mengindikasikan terjadi suatu transisi elektron $\mu \rightarrow \mu^*$ dari struktur benzenoid tanpa perbedaan panjang gelombang yang cukup, dengan demikian anilin dan dimer anilin memiliki karakteristik elektronik yang mirip.



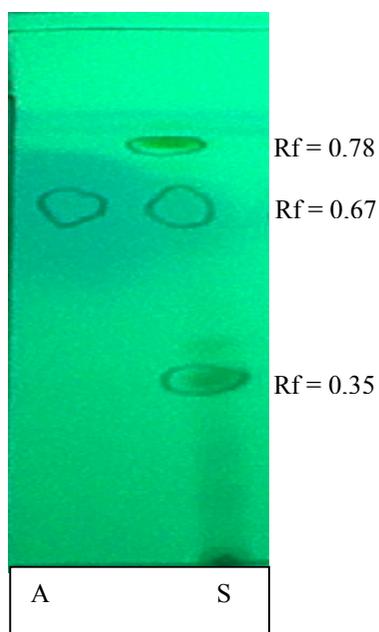
Gambar 4.5. Spektrum UV-Vis dianilin (- - -) dan anilin (—) menurut Valle dkk. (2012)

Selanjutnya, pada Gambar 4.6 menunjukkan spektrum polimerisasi anilin pada pelarut buffer pH 4,3; pH 6; dan pH 7.



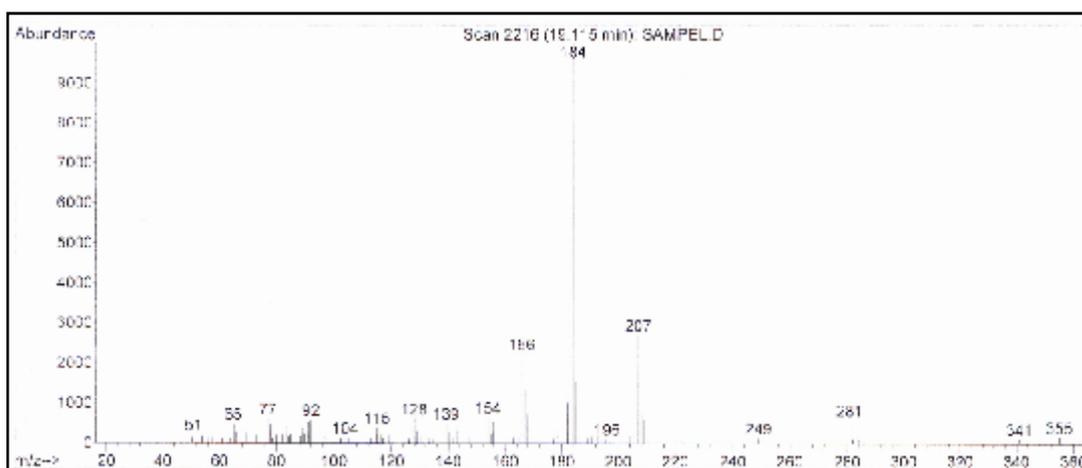
Gambar 4.6. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pada buffer pH 4,3; pH 6; dan pH 7

Dari Gambar 4.6 tampak bahwa polimerisasi pada suasana asam berbeda dengan polimerisasi pada suasana netral (pH 7) dan pada pH 6 merupakan absorbansi maksimum. Absorbansi maksimum pada pH 6 terjadi karena aktivitas horseradish peroksidase optimum pada pH 6 (Liu 1999). Absorbansi menurun sejalan dengan berkurangnya pH. Untuk mengetahui struktur senyawa yang terbentuk pada sintesis senyawa turunan anilin dilakukan ekstraksi dan pemisahan dengan kromatografi lapis tipis. Sintesis dilakukan pada pH 6 dengan bantuan horseradish peroksidase sebagai biokatalis untuk reaksi polimerisasi senyawa amina. Anilin pada penelitian ini berperan sebagai donor hidrogen dan H_2O_2 sebagai substrat akseptor hidrogen. Hasil sintesis menghasilkan larutan berwarna coklat pekat. Larutan tersebut kemudian diekstraksi dengan etil asetat untuk memisahkan produk dari fasa air. Hasil ekstrak kemudian diuapkan pelarutnya dan diperoleh ekstrak pekat berwarna coklat kehitam-hitaman. Untuk mengetahui senyawa yang terdapat dalam ekstrak pekat dilakukan pemisahan dengan KLT dengan menggunakan perbandingan eluen n-heksana: etil asetat 4:1.



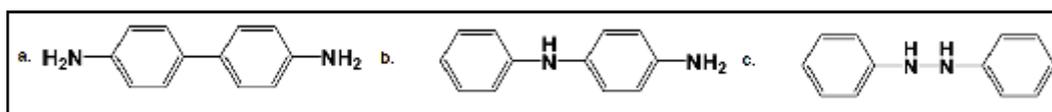
Gambar 4.7. Hasil analisis KLT senyawa produk

Selanjutnya, senyawa produk diambil dan disaring dengan penambahan etil asetat, lalu diuapkan sehingga diperoleh senyawa produk berwarna coklat kemerahan. Senyawa tersebut kemudian dianalisis dengan GCMS untuk mengetahui kemungkinan rumus molekulnya. Hasil analisis GCMS dapat dilihat pada Gambar 4.8.



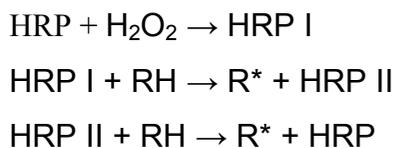
Gambar 4.8. Spektrum GCMS senyawa produk

Dari kromatogram tampak ada puncak tertinggi dengan waktu retensi 19,115 menit dan m/z 184. Nilai m/z yang genap ini menunjukkan adanya jumlah atom nitrogen genap. Hal ini sesuai dengan aturan nitrogen yang menyatakan apabila jumlah nitrogen ganjil akan memberikan M^+ yang ganjil juga, sedangkan jumlah nitrogen genap akan memberikan M^+ yang genap. Menurut Sun-Young Hong dkk (2004) dimer anilin dapat terbentuk melalui mekanisme kopling ekor dan ekor menghasilkan, kopling kepala dengan ekor, kopling dan kepala ke kepala. Dengan demikian menurut Sun-Young Hong (2004) kemungkinan dimer tersebut adalah senyawa benzidin (a), N-fenil-p-fenilen diamin (b), atau hidrazobenzena (c).

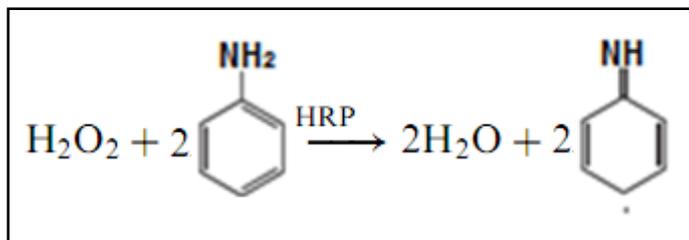


Gambar 4.9. Struktur molekul dimer anilin

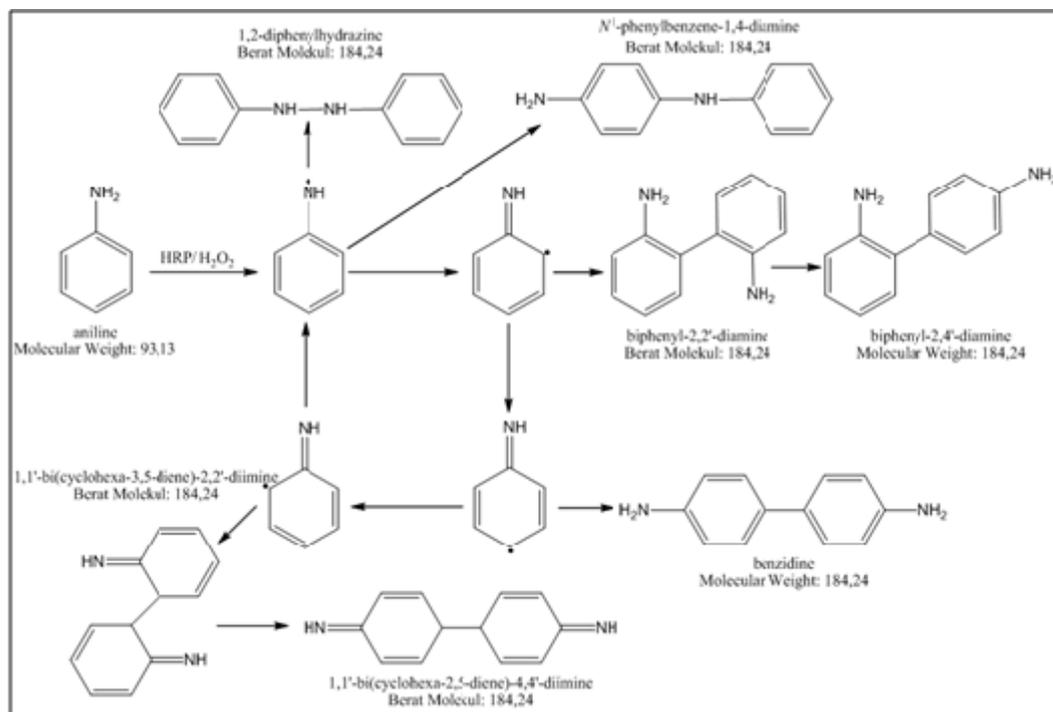
Kemungkinan mekanisme reaksi pembentukan dimer anilin yang dapat dilihat pada Gambar 4.10 sangat ditentukan oleh peranan HRP dan H_2O_2 . HRP dapat mengkatalis reaksi oksidasi senyawa aromatik amin dan derivatnya dengan adanya hidrogen peroksida untuk menghasilkan radikal bebas. Secara umum, menurut Dunford H.B yang dikutip oleh Liu dkk (1999), mekanisme reaksi katalitik antara HRP, H_2O_2 , dan senyawa aromatik amin termasuk anilin yang berperan sebagai substrat dapat dilihat pada skema berikut.



Reaksi katalitik yang melibatkan anilin, H_2O_2 , dan HRP dapat dilihat pada persamaan reaksi berikut:



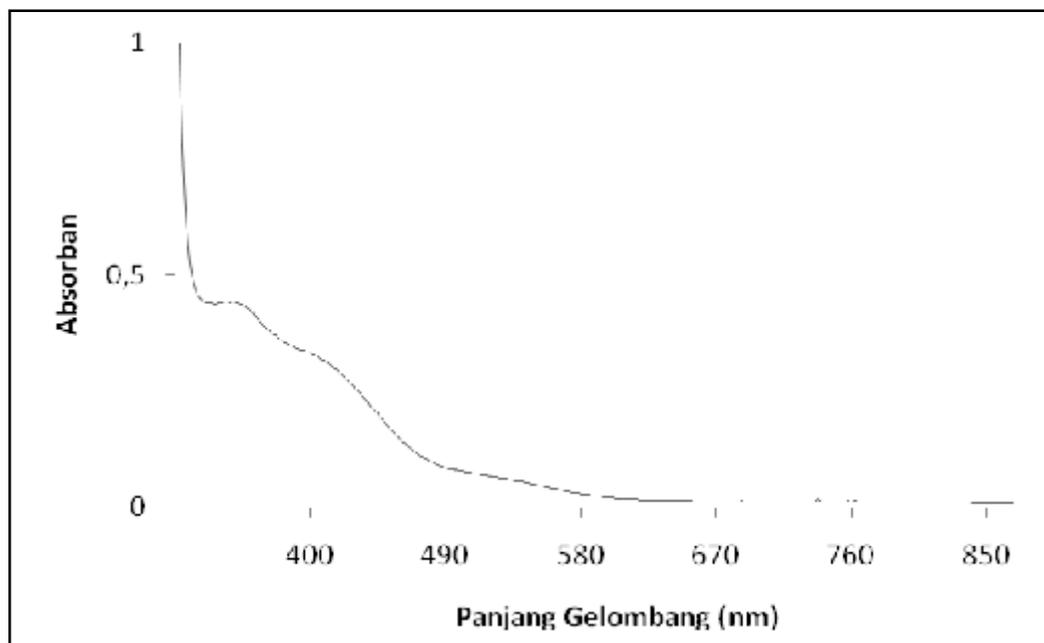
Gambar 4.10 menjelaskan mekanisme reaksi pembentukan dimer anilin dengan lebih terperinci. Oksidasi senyawa aromatik donor oleh HRP terjadi dengan reaksi dua dan satu transfer elektron melalui tahap pembentukan senyawa intermediet yaitu senyawa I dan senyawa II. Senyawa I dan senyawa II merupakan senyawa yang lebih oksidatif dari pada ferrioksidase awal. Menurut Subrata A. dkk (1996), senyawa I adalah kation radikal oxoferryl porphyrin yang terbentuk dari reaksi ferriperoksidase dengan H_2O_2 . Di dalam sitokrom c peroksidase, senyawa I terbentuk melalui heterosiklik *cleavage* dari O-O dari H_2O_2 dengan bantuan residu His-52 dan Arg-48. Dengan demikian senyawa I memiliki dua elektron, elektron pertama berperan dalam mereduksi substrat dan berperan dalam pembentukan senyawa II, senyawa oxoferryl Fe(IV). Elektron kedua berperan dalam reduksi senyawa II kembali menjadi senyawa enzim awal. Senyawa yang dihasilkan pada reduksi I dan reduksi II adalah senyawa aromatik radikal. Senyawa aromatik radikal ini mengalami reaksi kopling oksidatif menjadi dimer, trimer, oligomer, dan polimer.



Gambar 4.10. Mekanisme reaksi kopling oksidatif pembentukan dimer anilin

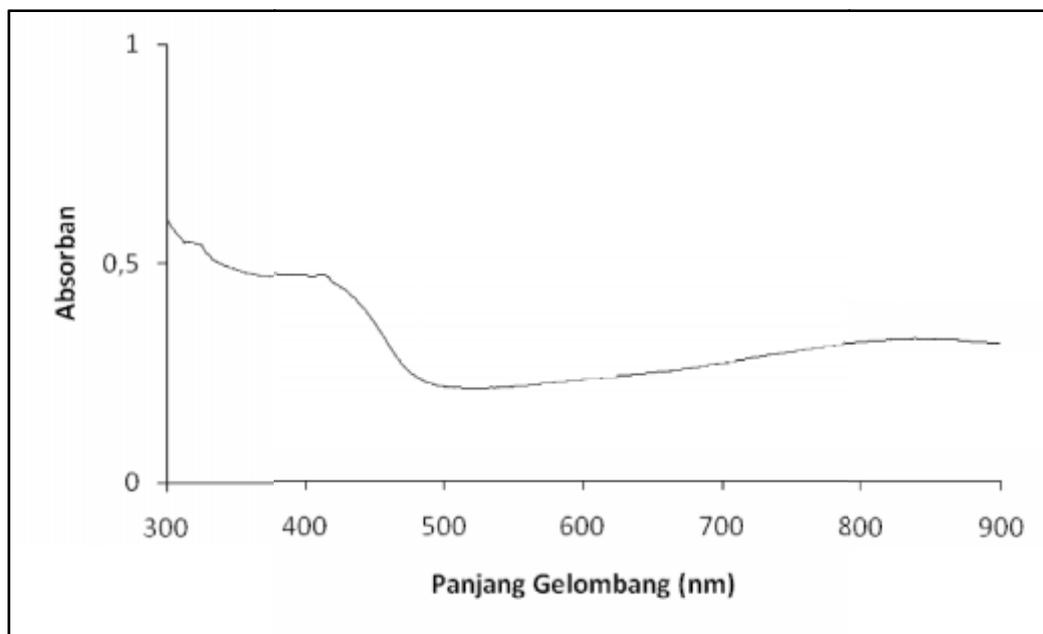
4.4 Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS

Untuk mengetahui peranan SPS dalam polimerisasi anilin dilakukan percobaan polimerisasi anilin dengan penambahan SPS dan tanpa penambahan SPS. Polimerisasi anilin dilakukan pada larutan buffer pH 4,3. Mula-mula SPS ditambahkan ke dalam buffer, diikuti dengan penambahan anilin, HRP dan H₂O₂. Prosedur yang sama juga dilakukan pada polimerisasi anilin tanpa SPS. Pada polimerisasi tanpa penambahan SPS sesaat setelah penambahan H₂O₂, larutan berwarna ungu, sedangkan pada polimerisasi dengan penambahan SPS terbentuk larutan hijau gelap. Setelah reaksi dilanjutkan, ternyata larutan tanpa SPS menjadi gelap dan terbentuk endapan coklat sedangkan larutan SPS tetap berwarna hijau gelap dan tidak teramati adanya endapan. Serapan spektrum UV-VIS pada polimerisasi tanpa SPS dapat dilihat pada Gambar 4.11 dan polimerisasi dengan SPS dapat dilihat pada Gambar 4.12.



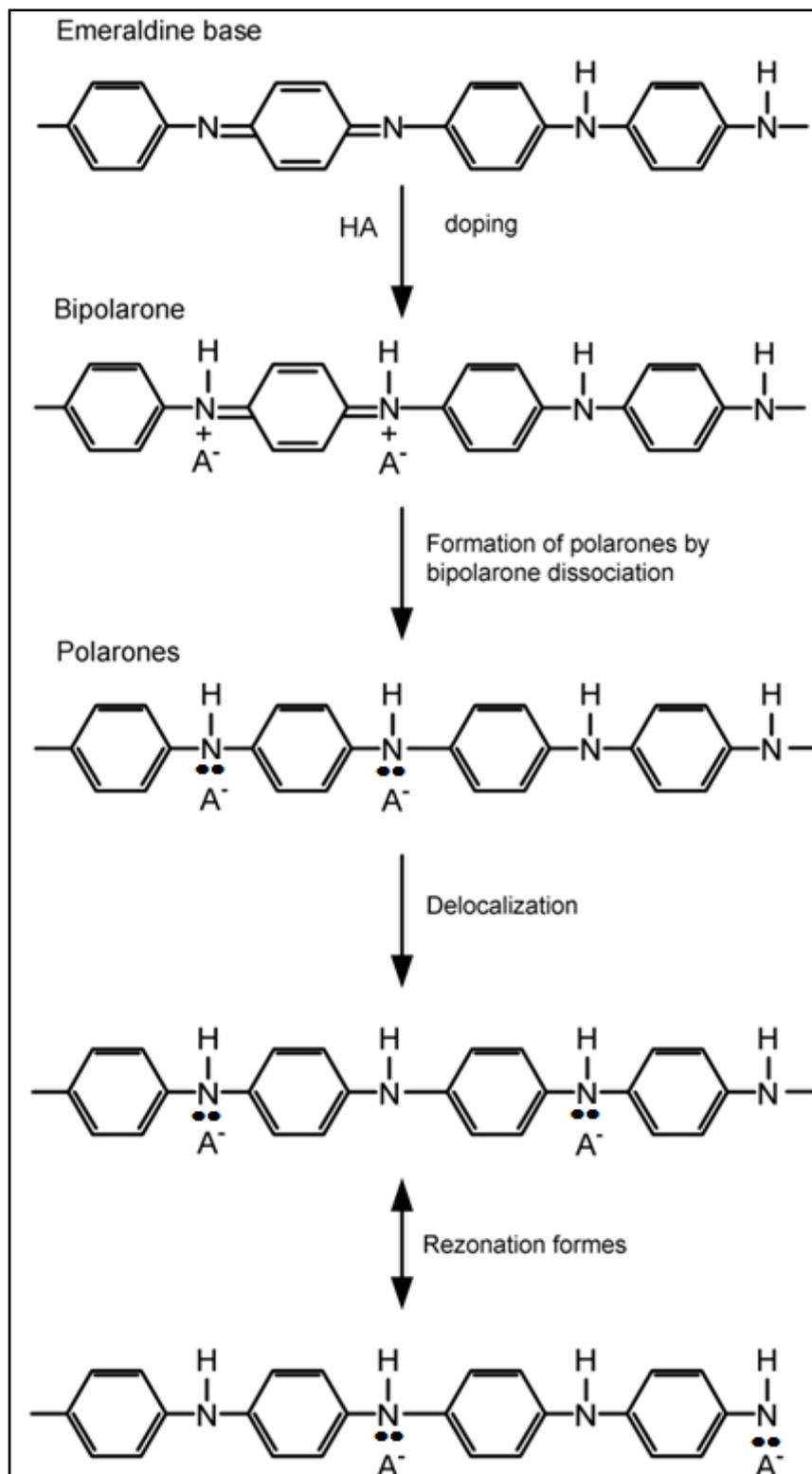
Gambar 4.11. Spektrum polimerisasi anilin tanpa penambahan SPS

Spektrum senyawa yang terbentuk dengan adanya penambahan SPS sangat berbeda dengan senyawa yang terbentuk tanpa penambahan SPS. Pada Gambar 4.12 dapat diamati adanya tiga pita serapan pada panjang gelombang sekitar 325 nm, 410 nm, dan 850 nm yang hampir sama dengan pita serapan garam polianilin emeraldin seperti yang dikemukakan Stafstorm dkk (1987) dan Wei Liu dkk (1998). Puncak serapan polimerisasi anilin dengan penambahan SPS mirip dengan sintesis polianilin secara kimia maupun elektrokimia.



Gambar 4.12. Spektrum polimerisasi anilin dengan penambahan SPS

Spektrum UV-Vis polianilin yang terbentuk dengan adanya SPS sangat berbeda dengan spektrum UV-Vis polimerisasi tanpa penambahan SPS. Tiga pita serapan yang teramati pada sekitar panjang gelombang 325 nm, 410 nm, dan 850 nm identik dengan pita serapan pada garam emeraldin. Menurut Ginder dalam Dian Eka (2009) pita serapan pada sekitar 325 nm dikarenakan transisi $\mu\text{-}\mu^*$ cincin benzenoid, sedangkan serapan pada sekitar 410 nm dan 850 nm terjadi karena transisi polaron. Serapan-serapan tersebut mengindikasikan terbentuknya konduktif polianilin, yang secara spektroskopi sama dengan sintesis secara kimia atau elektrokimia. Peranan polaron dalam pembentukan polianilin dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 4.13a. Polaron dalam mekanisme pembentukan konduktif polianilin (Peng Xu, 2006 dan Gvozdenović, 2011)

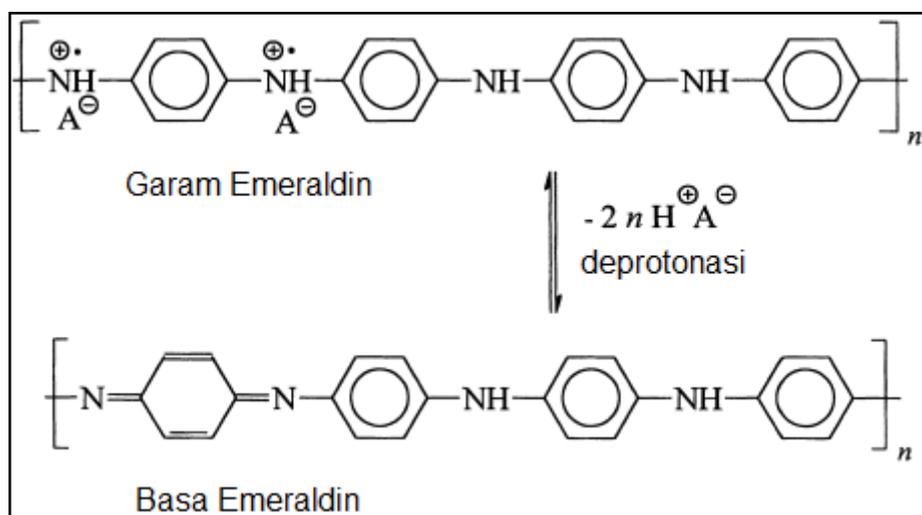
Mekanisme konduktivitas polianilin berbeda dari polimer konduktif lain, perbedaan mekanisme ini didasarkan pada fakta bahwa pada polianilin yang terlibat dalam pembentukan kation radikal adalah atom nitrogen sedangkan pada polimer lain radikal kation terbentuk pada atom karbon. Di sisi lain, nitrogen juga terlibat dalam sistem terkonjugasi ikatan rangkap dua. Oleh karena itu, menurut Fedorko (2010) dalam Gvozdenovic (2011) konduktivitas listrik polianilin tergantung pada derajat oksidasi dan protonasi. Seperti disebutkan sebelumnya, polianilin dapat berada pada beberapa bentuk oksidasi. Polianilin dalam bentuk emeraldine basa dapat berubah menjadi garam emeraldin dengan mengalami protonasi. Emeraldine basa-polianilin setengah teroksidasi, memiliki jumlah gugus amin (-NH-) dan imin (=NH-) yang sama. Gugus imin dapat terprotonasi membentuk bipolaron atau dikation dan membentuk garam emeraldin. Bipolaron lebih jauh dapat mengalami disosiasi polaron karena mendapatkan dua elektron dari pasangan elektron dua gugus imin, ke dalam ring quinodiimin, dan terbentuklah cincin benzenoid baru.

Elektron pada atom nitrogen tidak berpasangan adalah radikal kation, tapi pada dasarnya mereka mewakili polaron. Kisi polaron, bertanggung jawab dalam pembentukan konduktivitas polianilin dalam bentuk emeraldine garam yang dibentuk oleh redistribusi polaron sepanjang rantai polimer.

Seperti disebutkan sebelumnya, sifat konduktivitas polianilin tergantung pada tingkat protonasi atau doping. Menurut Tanaka (1989) dalam Gvozdenovic (2011), konduktivitas maksimal polianilin dicapai pada tingkat doping 50%, yang sesuai dengan polianilin dalam bentuk garam emeraldin. Untuk derajat doping lebih tinggi beberapa gugus amin yang terprotonasi, sedangkan derajat doping yang lebih rendah berarti bahwa beberapa situs imin yang tersisa terdeprotonasi. Hal ini menjelaskan mengapa, reduksi garam emeraldine menjadi leukomeraldin dan oksidasi menjadi perningranilin dapat menurunkan nilai konduktivitas.

Pita absorpsi polianilin ini juga bersesuaian dengan warna hijau polianilin terdoping (terprotonasi), yaitu bentuk garam emeraldin, sehingga tidak menyerap spektrum hijau namun menyerap dengan kuat spektrum biru dan merah hingga inframerah dekat.

Secara teoritis, polianilin bentuk terprotonasi (garam emeraldin) dapat berubah menjadi emeraldin basa dengan penambahan suatu basa misalnya NaOH. Ketika garam emeraldin dilarutkan dalam NaOH, garam emeraldin mengalami deprotonasi dengan melepaskan proton (H^+) yang diikuti pengikatan OH^- dari larutan NaOH, akibatnya garam emeraldin berubah menjadi emeraldin basa yang berwarna biru. Sebaliknya, emeraldin basa dapat juga berubah kembali menjadi emeraldin terprotonasi dengan penambahan asam-asam protonik seperti HCl. Kedua proses disebut juga proses protonasi-deprotonasi atau doping-dedoping. Mekanisme reaksi doping-dedoping menurut J. Stejskal (2002) yang disajikan pada Gambar 4.15 menunjukkan bahwa polianilin dalam bentuk garam emeraldin yang secara fisik berwarna hijau kegelapan dapat berubah menjadi polimer nonkonduktif basa emeraldin yang secara fisik berwarna biru dengan penambahan basa.

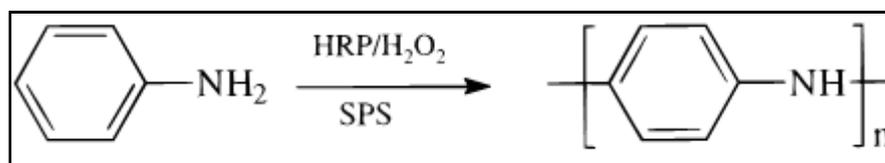


Gambar 4.13b. Protonasi-deprotonasi polianilin (Stejskal, 2002)

Demikian juga sebaliknya basa emeraldin bisa berubah menjadi emeraldin terprotonasi dengan penambahan suatu asam.

Hasil ini juga menunjukkan peranan yang sangat penting dari SPS sebagai *template* pengarah polimerisasi para dan menyediakan konterion untuk doping serta meningkatkan kelarutan dalam air. Meskipun HRP dapat digunakan sebagai enzim untuk mengoksidasi senyawa aromatik pada polimerisasi anilin, namun

masih terdapat beberapa kelemahan, antara lain hasil polimerisasi tidak sempurna karena langsung terbentuk endapan, produk yang dihasilkan memiliki berat molekul rendah dan kelarutan polimer dalam beberapa pelarut rendah. Berbagai modifikasi polimerisasi dengan enzim telah dilakukan untuk memperbaiki kualitas produk, antara lain dengan penggunaan campuran pelarut, modifikasi monomer dalam pelarut air. Meski terobosan ini telah menghasilkan produk dengan berat molekul lebih tinggi, namun polimer yang dihasilkan masih memperlihatkan kopling orto dan para sehingga struktur polimer bercabang. Padahal pada polianilin, adanya cabang substitusi orto dan para mengurangi derajat konjugasi yang berdampak pada properti elektrik dan optis dari polimer yang dihasilkan. Dengan demikian, sintesis enzimatik polianilin dengan menggunakan SPS dapat dijadikan alternatif sintesis yang dapat mengatasi berbagai kelemahan tersebut dengan skema reaksi berikut.



Gambar 4.14. Skema reaksi sintesis polianilin dengan SPS

Pendekatan ini didasarkan pada keselarasan elektrostatik preferensial monomer anilin ke template anionik untuk meminimalkan percabangan dan mempromosikan pertumbuhan polianilin rantai linier.

SPS merupakan template yang dapat mengontrol polimerisasi anilin sehingga menghasilkan polianilin bentuk garam emeraldin. Pada sintesis polianilin, SPS berperan penting dalam tiga hal. Pertama, SPS menyediakan konter ion untuk doping pada sintesis polianilin sehingga menghasilkan polimer konduktif. Kedua, SPS berperan pada peningkatan kelarutan kompleks polianilin/SPS dalam pelarut umum. Ketiga, SPS berperan sebagai template yang mengorganisasi secara preferensial anilin menjadi polianilin dan mempromosikan reaksi kopling kepala-ekor. SPS sebagai template polianionik dapat membentuk kompleks dengan polianilin sehingga menjadi polianilin/SPS konduktif. pH

reaktan larutan sangat penting dalam mengontrol pembentukan kompleks anilin-SPS dan aktivitas listrik *backbone* yang dihasilkan. Nilai pKa rendah (benzenasulfonat memiliki pKa 0,7) memberikan muatan kationik dan anionik yang diperlukan untuk penyetaraan monomer preferensial dan pembentukan garam sepanjang *backbone* SPS. Menurut Peng Xu (2006) kompleks polianilin/SPS yang dipelajari oleh model komputer memperlihatkan SPS lebih stabil dalam konfigurasi sindiotaktik yang dapat berinteraksi dengan dua polianilin membentuk pola yang teratur dari kontak antarmolekul, daripada membentuk kompleks kurang stabil dengan satu SPS untuk satu molekul PANI.

Untuk memahami peran mekanistik dari template dalam sintesis enzimatik polianilin. Beberapa studi seperti ditulis Peng Xu (2006) menyimpulkan bahwa media sangat asam diperlukan untuk pertumbuhan rantai linear dalam polimerisasi anilin. Polimerisasi juga tergantung pH. Template menyediakan "lokal" lingkungan yang diperlukan dimana memiliki pH dan densitas muatan yang berbeda dengan bulk dan template juga berperan sebagai nanoreaktor yang penting dalam *anchoring*, menyelaraskan, dan bereaksi dengan monomer anilin untuk mengontrol bentuk polianilin yang dihasilkan dalam reaksi. SPS merupakan polielektrolit asam kuat yang menyediakan pH lokal lebih rendah. Pembentukan dan kontrol pH lokal lebih rendah memungkinkan reaksi untuk dilakukan pada pH bulk yang lebih tinggi sehingga menguntungkan untuk enzim dan memperpanjang aktivitas katalitik. Template juga menyediakan domain elektrostatik yang dapat mengorientasi monomer sebelum reaksi sehingga diarahkan pada posisi penggabungan kepala ekor. Mekanisme reaksi polimerisasi anilin dengan bantuan enzim dan SPS dapat dilihat pada gambar berikut.

memiliki tiga fungsi penting. Salah satunya adalah untuk memberikan konterion yang diperlukan untuk doping polianilin konduktif. Yang kedua adalah untuk mempertahankan dan meningkatkan kelarutan polianilin/ SPS dalam pelarut umum. Fungsi ketiga adalah SPS berperan sebagai template yang mengatur monomer anilin secara preferensial sebelum dan selama polimerisasi dan mempromosikan kopling kepala-ekor. Mekanisme polimerisasi oksidatif anilin (baik kimia dan elektrokimia) telah dipelajari secara ekstensif. Meskipun mekanisme rinci polimerisasi masih kontroversial karena kesulitan mengidentifikasi intermediet reaksi, secara umum diterima bahwa media sangat asam diperlukan untuk sintesis polianilin konduktif. Hal ini sangat didukung oleh temuan terbaru dari Gospodinova (1998) yang menunjukkan bahwa tahap awal pembentukan N-fenil-1,4-benzoquinonediimine terjadi pada rentang pH keseluruhan, sedangkan pertumbuhan rantai linear polianilin terjadi hanya dalam media asam kuat. Penelitian lain juga menegaskan bahwa sifat yang dihasilkan dari polianilin yang disintesis secara kimia atau elektrokimia sangat tergantung pada pH media. Sampai saat ini, polimerisasi anilin secara kimia dan elektrokimia harus dilakukan dalam media asam kuat untuk mendapatkan bentuk melakukan polianilin konduktif.

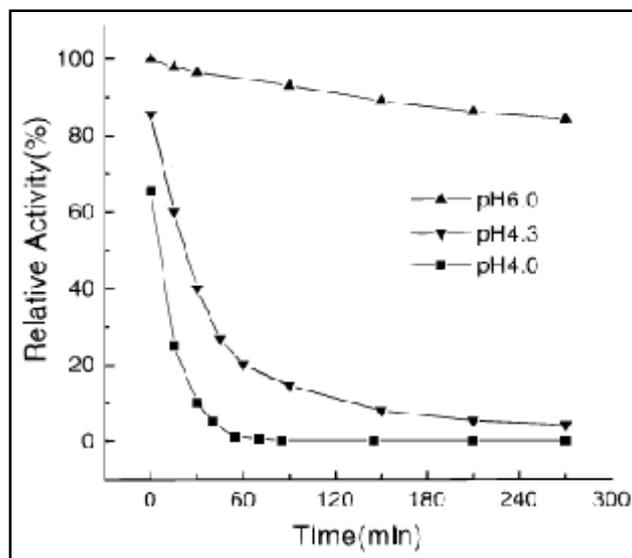
Menurut Liu (1999) telah diketahui bahwa dalam polimerisasi enzimatik anilin, hanya tahap inisiasi yang menghasilkan radikal anilin yang tergantung enzim. Tahap selanjutnya dari polimerisasi anilin dikendalikan secara eksklusif oleh sifat kimia radikal dan larutan.

Oleh karena itu, media pH rendah juga diperlukan untuk tahap propagasi dan terminasi pada sintesis polianilin. Zemel (1995) dalam Liu (1999) telah menunjukkan bahwa pH media reaksi untuk polimerisasi enzimatik anilin harus cukup asam sehingga dapat menyebabkan protonasi dari monomer anilin, Zemel menemukan bahwa sintesis polianilin secara enzimatik paling efektif disintesis pada pH sekitar 3,0. Namun, menurut Liu (1999) kondisi pH 3 masih cukup rendah dan menyebabkan hilangnya aktivitas anzim. Dengan demikian, perlu sintesis yang dapat memberikan baik lingkungan pH yang cukup tinggi untuk meningkatkan efisien radikal enzimatik dan cukup rendah untuk protonasi

monomer anilin dan mempromosikan kopling radikal kepala – ekor, salah satunya dengan bantuan template SPS. Teori kondensasi konterion yang dikembangkan oleh Manning (1997) mengasumsikan bahwa kepadatan muatan polielektrolit memiliki maksimum yang pasti. Kepadatan muatan yang lebih tinggi dikurangi secara maksimal oleh konter ion atau "kondensasi" pada polielektrolit tersebut. Oleh karena itu, polielektrolit asam secara elektrostatis akan menarik ion hidrogen (sementara polielektrolit basa akan menjauhi ion hidrogen), dan pH pada permukaan polielektrolit asam akan lebih rendah dibandingkan dengan media air massal/bulk. Situasi sebaliknya berlaku untuk polielektrolit basa dimana pH permukaan akan lebih tinggi dibandingkan dengan solusi bulk sekitarnya. Dengan demikian teori Manning menunjukkan bahwa polielektrolit asam kuat dapat menyediakan lingkungan lokal pH yang cukup rendah untuk protonasi kopling kepala-ke-ekor. Pada saat yang sama, pH larutan bulk akan tetap pada pH yang lebih tinggi untuk memperpanjang aktivitas enzim.

Dihasilkannya polianilin rantai lurus dan konduktif bisa dilihat pada hasil spektrum UV-Vis, yakni munculnya pita serapan yang kuat pada 800 nm ke atas dan serapan minimal pada sekitar panjang gelombang 400 sd 600 nm.

Pemilihan pH 4,3 pada penelitian ini didasarkan pada harga pKa anilin 4,63, hal ini berarti pada pH 4,3 dominan bermuatan positif, sedangkan gugus sulfonat pada SPS bermuatan negatif. Selain itu, menurut Liu (1999), aktivitas HRP tergantung pada pH. Aktivitas enzim optimum pada pH 6, dan aktivitasnya menurun sejalan dengan penurunan pH. Seperti tampak pada Gambar 4.16 pada pH 6, setelah 4,5 jam aktivitas HRP masih di atas 80%. Namun aktivitas enzim terus menurun saat pH diturunkan. Misalnya pada pH 4, hanya 20% aktivitas enzim yang tersisa setelah 20 menit dan mendekati nol sejalan dengan bertambahnya waktu. Namun, menurut Liu (1999), pada pH 4,3 aktivitas enzim masih cukup untuk membentuk polianilin bentuk garam emeraldin.

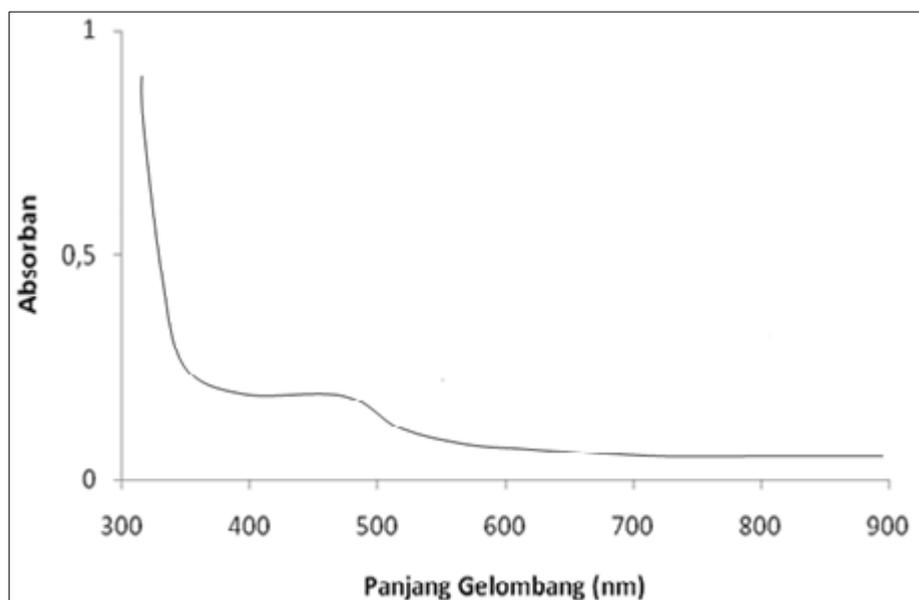


Gambar 4.16. Persen aktivitas HRP terhadap waktu (Liu, 1999)

4.5 Pengaruh Variabel pada Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS

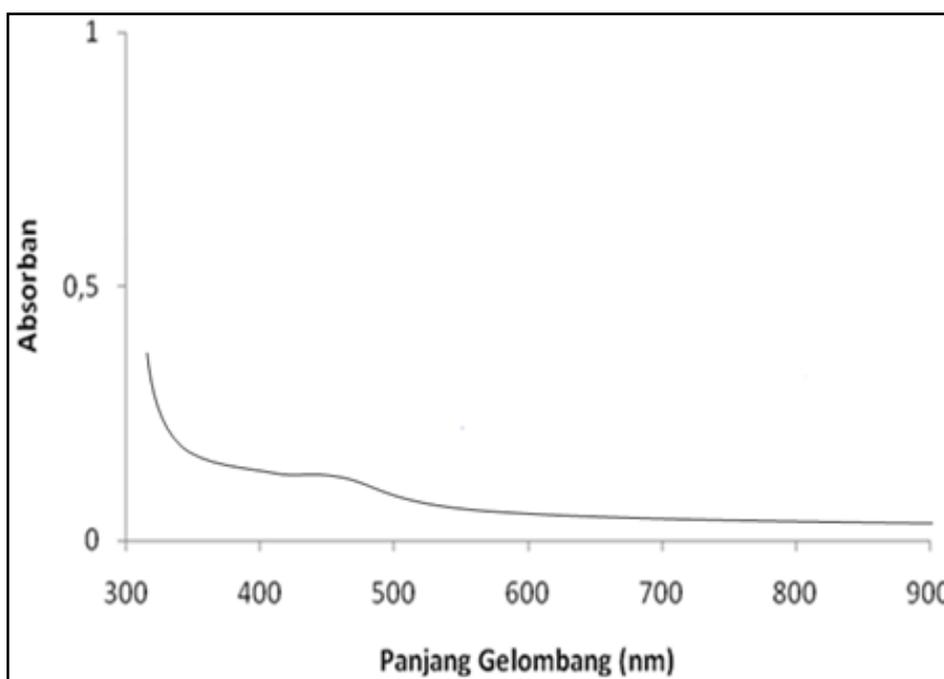
4.5.1 Pengaruh pH

pH pada polimerisasi anilin dengan HRP memegang peranan penting dalam menentukan bentuk polianilin yang diperoleh. Pada polimerisasi dengan kondisi pelarut sangat asam yakni pada pH 2 (Gambar 4.17) dan pH 3 (Gambar 4.18) ternyata tidak terbentuk pita serapan pada panjang gelombang di atas 740 nm.



Gambar 4.17. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 2

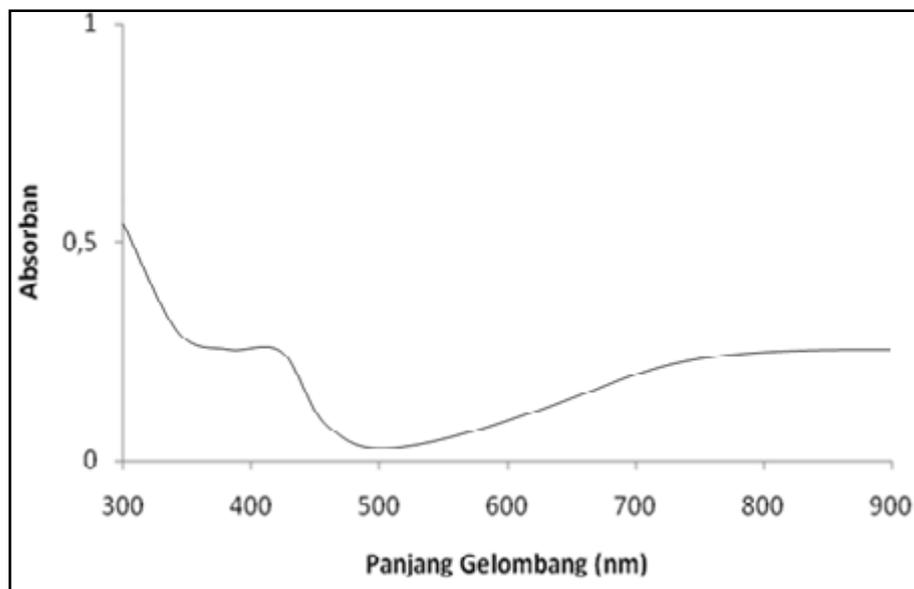
Menurut Reza Nabid (2003), pita serapan yang muncul di atas panjang gelombang 740 nm mengindikasikan terjadinya transisi polaron yang berhubungan erat dengan pembentukan polianilin bentuk garam emeraldin.



Gambar 4.18. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 3

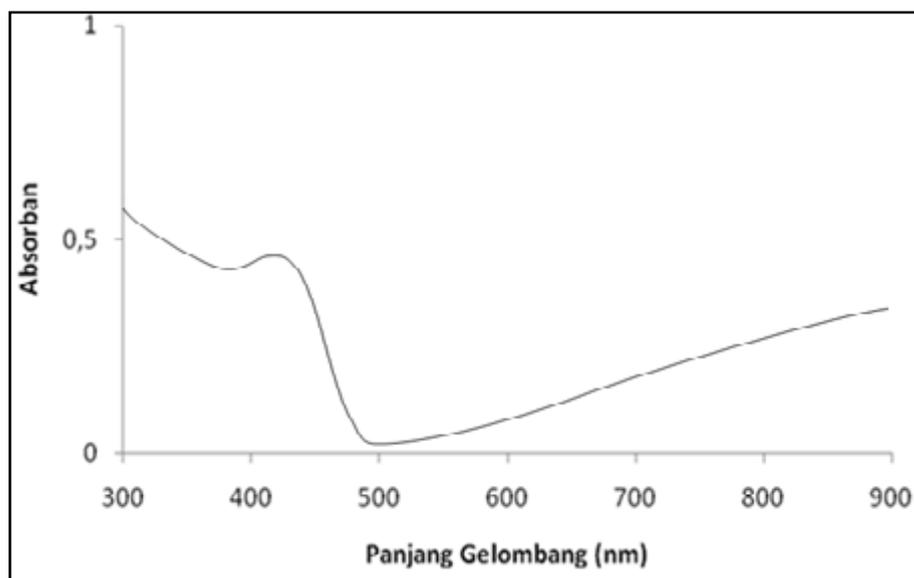
Tidak terbentuknya pita serapan pada panjang gelombang khas garam emeraldin dikarenakan pada pH 2 dan pH 3 horseradish peroksidase memiliki aktivitas yang sangat lemah sehingga tidak sanggup menginisiasi polimerisasi anilin dengan adanya H_2O_2 .

Pada kondisi asam yakni pada pH 4 (Gambar 4.19) dan pH 4,5 (Gambar 4.20), polimer memperlihatkan pita serapan yang kuat pada panjang gelombang antar 400 nm dan 420 nm dan pada panjang gelombang di atas 700 nm. Pita serapan yang kuat pada panjang gelombang ini sesuai dengan yang disimpulkan Stafstrom dkk (1987) bahwa karakteristik pita serapan polianilin bentuk garam emeraldin yaitu munculnya pita serapan pada sekitar 400 nm dan 800 nm.



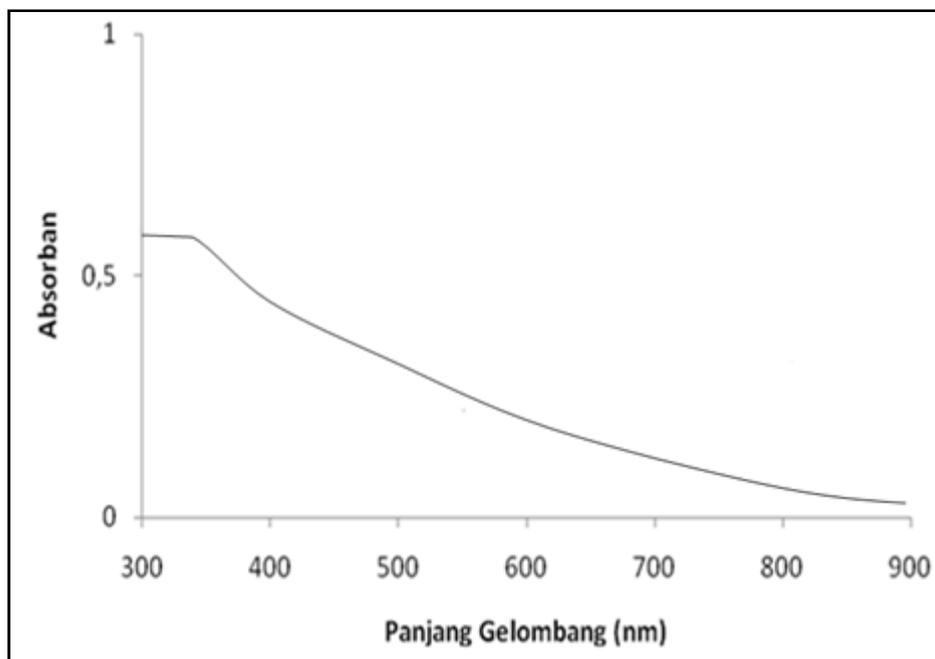
Gambar 4.19. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 4

Pita serapan pada panjang gelombang tersebut disebabkan terjadinya transisi polaron.



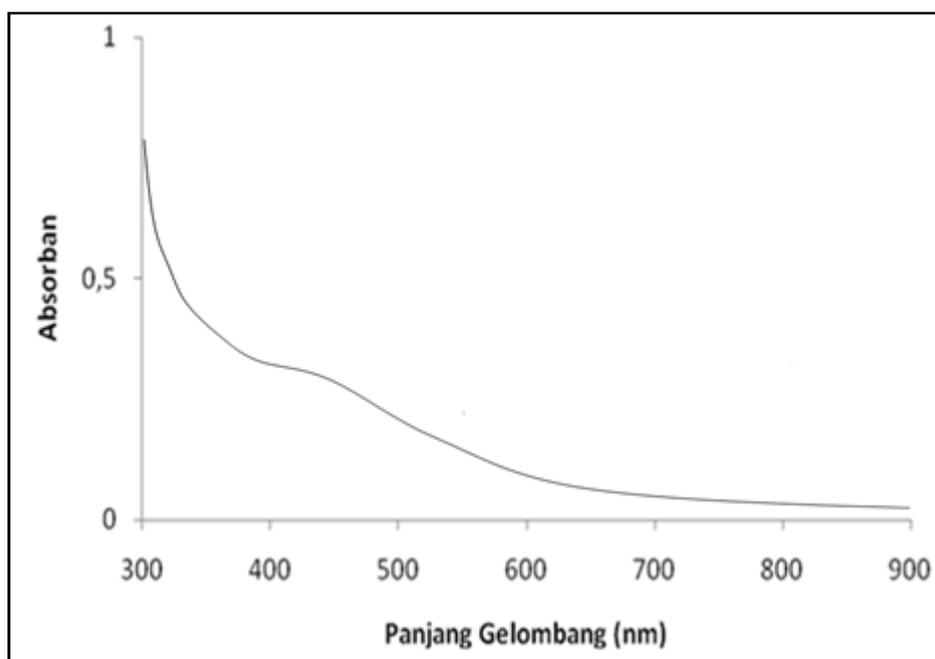
Gambar 4.20. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 4,5

Intensitas pita serapan polaron pada 800 nm sampai dengan 900 nm berkurang sejalan dengan bertambahnya pH dan pada pH 6 (Gambar 4.21) dan pH 7 (Gambar 4.22) pita serapan tersebut tidak tampak lagi.



Gambar 4.21. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 6

Tidak munculnya pita serapan pada pH 6 dan pH 7 mengindikasikan terbentuknya polianilin bercabang dan nonkonduktif.



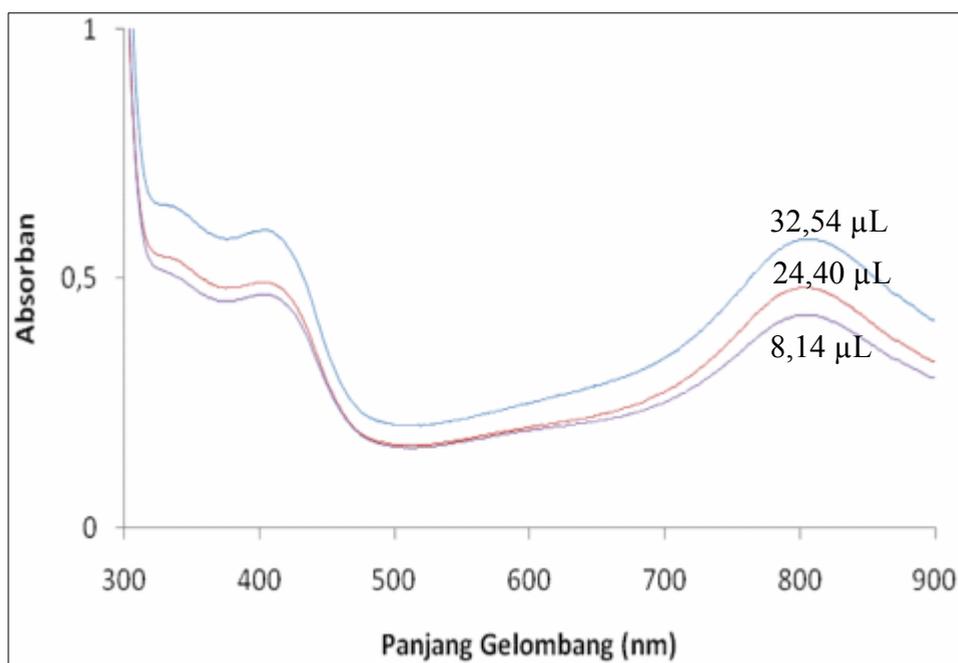
Gambar 4.22. Spektrum UV-Vis polimerisasi anilin pH 7

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa polimerisasi anilin dengan horseradish peroksidase dan bantuan template SPS sangat tergantung pH. pH yang rendah yakni 4 sampai dengan 4,5 diperlukan untuk membentuk konduktif polianilin, sedangkan pH 6 dan pH 7 menghasilkan polianilin bercabang dan nonkonduktif. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan efek elektrostatik anilin yang berikatan dengan polielektrolit dan sangat dipengaruhi oleh dinamika dan pH. Gerakan-gerakan monomer-monomer anilin cukup untuk berinteraksi dengan enzim dalam bulk.

Pada saat polianilin dalam suasana asam, atom nitrogen pada bagian quinoid mengalami protonasi yang menyebabkan muatan positif dapat beresonansi diantara cincin quinoid terprotonasi dan nitrogen. Unit berulang imin terprotonasi lalu terdeaktivasi untuk reaksi substitusi. Atom nitrogen pada bagian benzenoid juga terprotonasi bersamaan dengan bagian quinoid yang terprotonasi. Unit berulang amina terprotonasi membentuk ikatan N-H yang baru tipe sp^3 yang mengakibatkan terjadinya lokalisasi muatan positif pada bagian nitrogen, sehingga resonansi muatan positif kedalam cincin benzena (pada bagian benzenoid) menjadi berkurang. Oleh karena muatan positif dalam cincin benzena (pada bagian benzenoid) berkurang, maka densitas elektron dalam cincin benzena menjadi bertambah sehingga substitusi pada cincin benzena (pada bagian benzenoid) terjadi lebih mudah dibandingkan pada bagian quinoid. Terjadinya serapan pada panjang gelombang sekitar 800 nm dan munculnya puncak serapan pada 400 nm menunjukkan adanya perubahan transisi π pada bagian quinoid menjadi keadaan polaron.

4.5.2 Pengaruh Perbandingan Konsentrasi Anilin dengan SPS

Selain pH, perbandingan konsentrasi anilin dengan SPS juga memengaruhi polimerisasi anilin. Gambar 4.23 memperlihatkan spektrum polimerisasi pada berbagai konsentrasi anilin dengan konsentrasi SPS 37 mg.

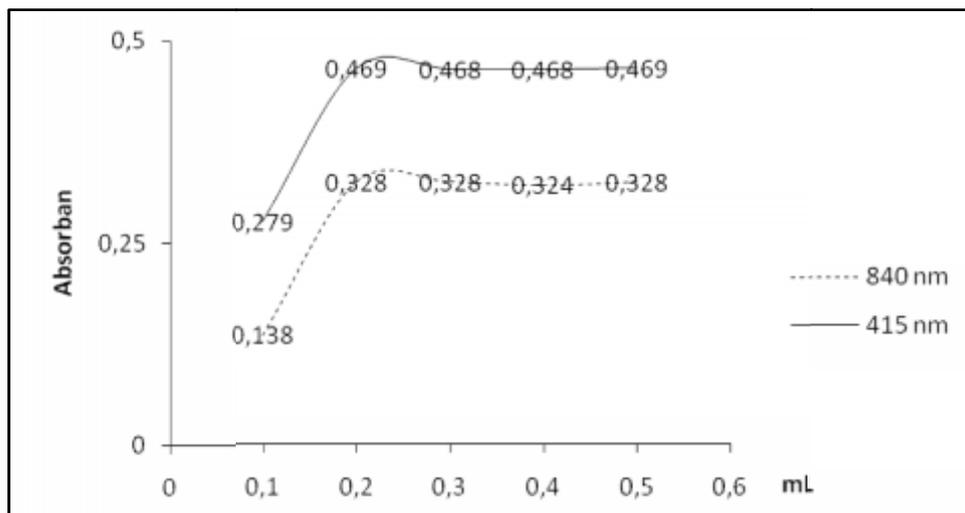


Gambar 4.23. Spektrum UV-Vis polimerisasi pada berbagai konsentrasi anilin

Berdasarkan Gambar 4.23, peningkatan volume anilin menyebabkan meningkatnya puncak serapan pada panjang gelombang polaron yakni sekitar 800 nm. Fakta ini, menurut Cao dkk seperti dikutip Wei Liu dkk (1999) mengindikasikan konsentrasi anilin memengaruhi berat molekul polimer yang terbentuk. Selain itu, kelarutan kompleks polianilin/SPS sangat tergantung pada komposisi polianilin dan SPS dalam larutan. Seperti telah disebutkan sebelumnya, kelarutan kompleks disebabkan oleh muatan anionik pada SPS. Oleh karena itu, apabila muatan pada SPS ini dapat dinetralkan oleh polianilin akan terjadi pengendapan kompleks polianilin/SPS, menurut Wei Liu (1999) pengendapan kompleks polianilin/SPS terjadi pada rasio anilin dan SPS 4:1.

4.5.3 Pengaruh Konsentrasi HRP

Polimerisasi anilin pada berbagai konsentrasi HRP dilakukan pada panjang gelombang 415 nm dan 840 nm. Panjang gelombang tersebut dipilih sebagai standar karena pada panjang gelombang sekitar 415 nm dan 840 nm merupakan pita serapan khas emeraldin terprotonasi.



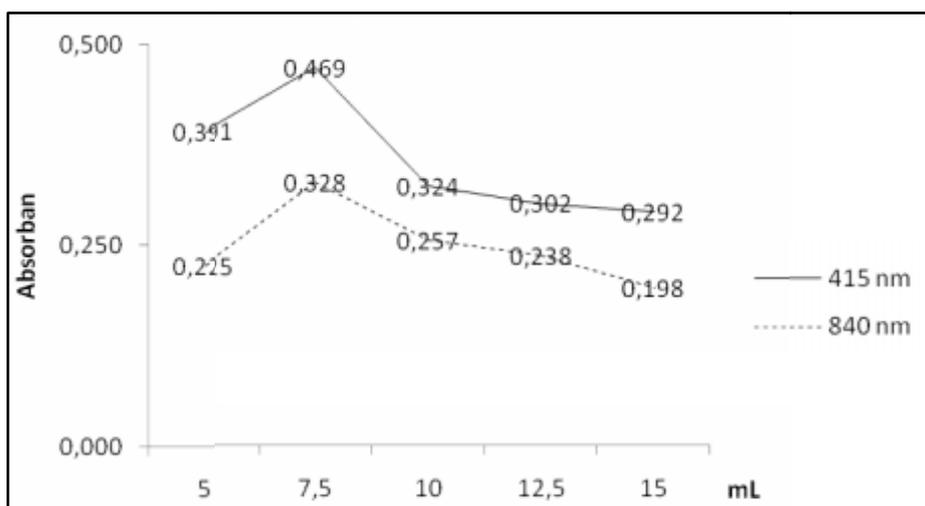
Gambar. 4.24. Absorban polianilin pada berbagai volume HRP

Absorbansi polianilin naik pada absorban 0,469 untuk panjang gelombang 415 nm dan 0,328 untuk panjang gelombang 840 nm. Absorbansi optimum tersebut terjadi saat penambahan horseradish peroksidase 0,2 mL (Gambar 4.24). Pada panjang gelombang 415 nm, saat penambahan 0,1 mL horseradish peroksidase diperoleh absorban sebesar 0,279, nilai absorban mengalami peningkatan maksimum saat penambahan 0,2 mL enzim, nilai absorban kemudian cenderung sama pada penambahan 0,3 mL; 0,4 mL; dan 0,5 mL dengan nilai absorban berturut-turut 0,468; 0,468; dan 0,469. Demikian juga pada panjang gelombang 840 nm, mula-mula saat penambahan 0,1 mL enzim nilai absorban mencapai 0,138, nilai absorban naik pada 0,2 mL horseradish peroksidase menjadi 0,328, setelah itu, nilai absorban hampir sama pada penambahan 0,3 ml; 0,4 mL; dan 0,5 mL enzim dengan nilai absorban berturut-turut 0,328; 0,324; dan 0,328.

4.5.4 Pengaruh Konsentrasi H₂O₂

Polimerisasi anilin pada berbagai konsentrasi H₂O₂ dilakukan pada panjang gelombang 415 nm dan 840 nm. Panjang gelombang tersebut dipilih sebagai standar karena pada panjang gelombang 415 nm dan 840 nm merupakan pita serapan khas emeraldin terprotonasi. Absorbansi polianilin maksimum terjadi pada absorban 0,469 untuk panjang gelombang 415 nm dan 0,328 untuk panjang gelombang 840 nm.

Absorbansi polimerisasi anilin pada berbagai mL H₂O₂ disajikan pada Gambar 4.25.



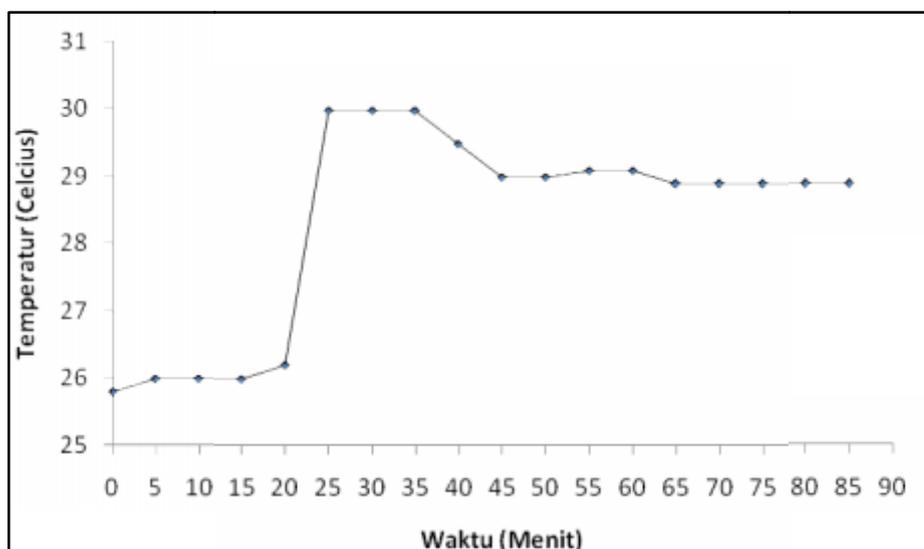
Gambar 4.25. Absorban polianilin pada berbagai volume H₂O₂

Baik pada panjang gelombang 415 nm maupun 840 nm, volume optimum H₂O₂ terjadi pada 7,5 mL dengan nilai absorban berturut-turut 0,469 dan 0,328. Pada panjang gelombang 415 nm, saat penambahan 5 mL H₂O₂ nilai absorban sebesar 0,391, nilai absorban maksimum terjadi pada 7,5 mL dengan nilai 0,469. Absorban terus menurun dengan bertambahnya H₂O₂, pada penambahan H₂O₂ 10 mL nilai absorban 0,324, pada H₂O₂ 12,5 mL nilai absorban 0,302, dan pada volume H₂O₂ 15 mL nilai absorbannya sebesar 0,292. Sedangkan pada panjang gelombang 840 nm, saat penambahan 5 mL H₂O₂ nilai absorban sebesar 0,225, nilai absorban maksimum terjadi pada 7,5 mL dengan nilai 0,328. Absorban terus menurun dengan bertambahnya H₂O₂, pada H₂O₂ 10 mL nilai absorban 0,257,

pada penambahan H_2O_2 12,5 mL nilai absorban 0,238, dan pada konsentrasi H_2O_2 15 mL nilai absorbannya sebesar 0,198. Penurunan nilai absorban pada konsentrasi H_2O_2 10 mL; 12,5 mL; dan 15 mL dikarenakan kelebihan H_2O_2 dapat menghambat kerja enzim. Menurut Frank Hollmann dkk (2012), apabila H_2O_2 terlalu banyak dapat menghambat polimerisasi anilin karena kelebihan H_2O_2 dapat bereaksi dengan senyawa II dan dapat mengembalikan heme ke kondisi resting state. Akibatnya senyawa III terdekomposisi menimbulkan inaktivasi enzim secara ireversibel.

4.6 Profil Suhu pada Polimerisasi Anilin dengan Penambahan SPS

Polimerisasi anilin merupakan proses eksotermal, oleh karena itu umumnya reaksi polimerisasi dengan enzim dilakukan pada suhu kamar dengan penambahan H_2O_2 secara perlahan disertai dengan pengadukan. Karena polimerisasi anilin merupakan proses eksoterm sehingga perubahan profil temperatur selama reaksi polimerisasi dapat digunakan untuk memonitor perkembangan reaksi polimerisasi. Pemantauan profil suhu polimerisasi digunakan sebagai dasar pemantauan berbagai tahap pada reaksi polimerisasi karena tahap-tahap reaksi polimerisasi anilin pada tahap yang berbeda memiliki profil suhu yang berbeda pula. Profil suhu reaksi polimerisasi dapat dilihat pada Gambar 4.26.

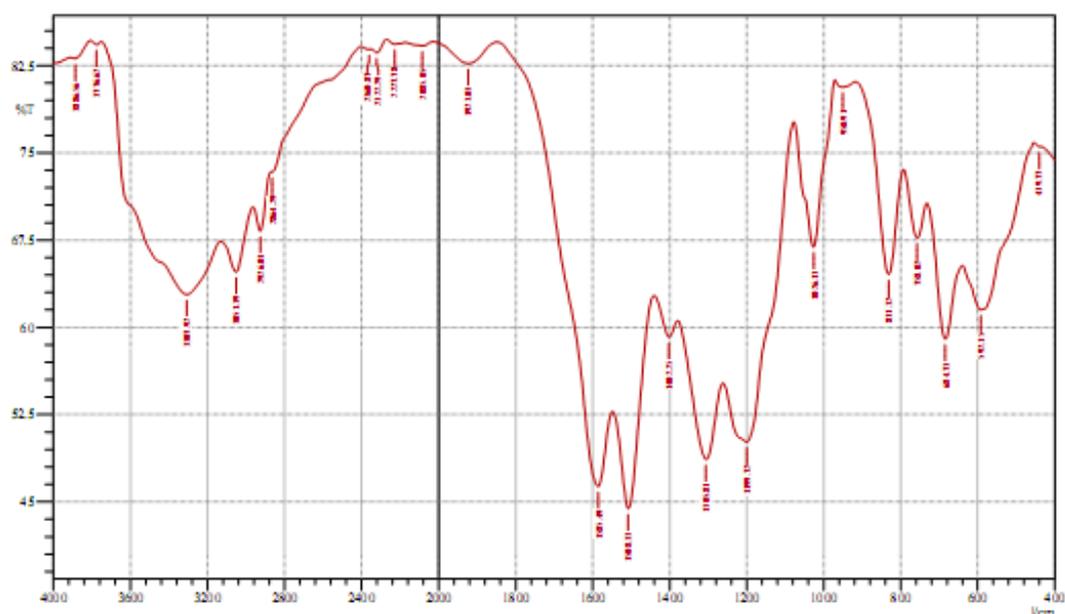


Gambar 4.26. Profil temperatur pada polimerisasi anilin

Kurva temperatur tersebut terdiri dari tiga tahap reaksi, yakni tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi. Tahap inisiasi berlangsung dari menit ke-0 sampai menit ke-15. Pada tahap ini terjadi interaksi horseradish peroksidase dengan anilin dan mulai terbentuknya radikal bebas dari anilin. Selanjutnya tahap propagasi berlangsung dari menit ke-15 sampai menit ke-40. Terminasi reaksi polimerisasi terjadi sangat cepat setelah menit ke-40. Pengamatan terhadap lamanya durasi setiap tahap ternyata menunjukkan kesamaan dengan kurva yang ditampilkan pada laporan teknis yang dikeluarkan oleh *IUPAC* (Stejskal, J. 2002).

4.7 Spektrum FTIR Polianilin/SPS

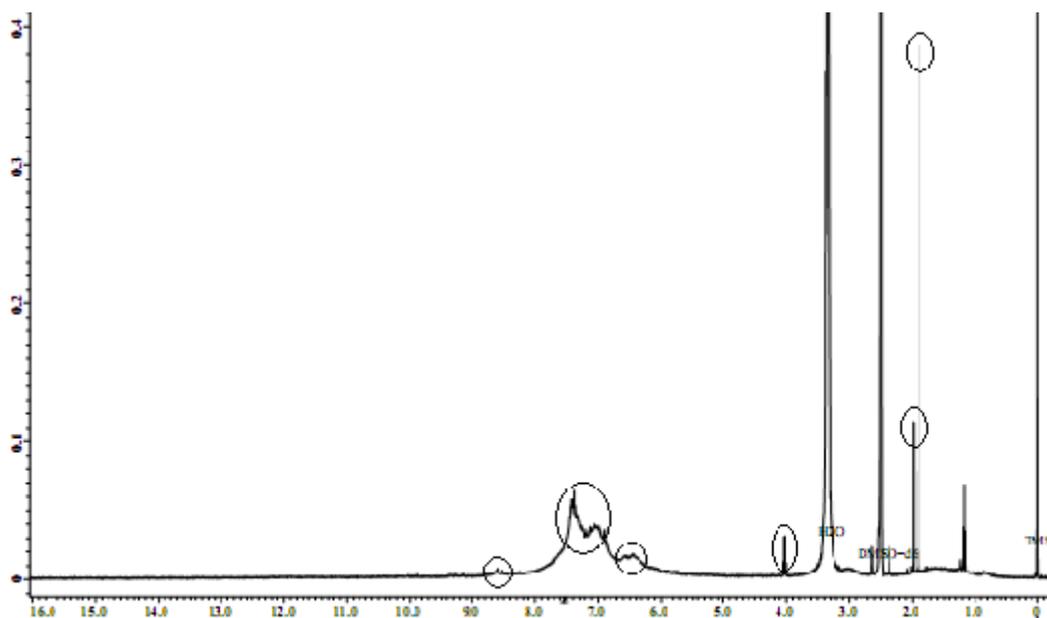
Polianilin yang terbentuk ditumbuk dengan bubuk KBr, lalu dibuat pelet dan dilakukan pengukuran. Spektrum FTIR polianilin/SPS dapat dilihat pada Gambar 4.27.



Gambar 4.27. Spektrum FTIR polianilin/SPS (%T)

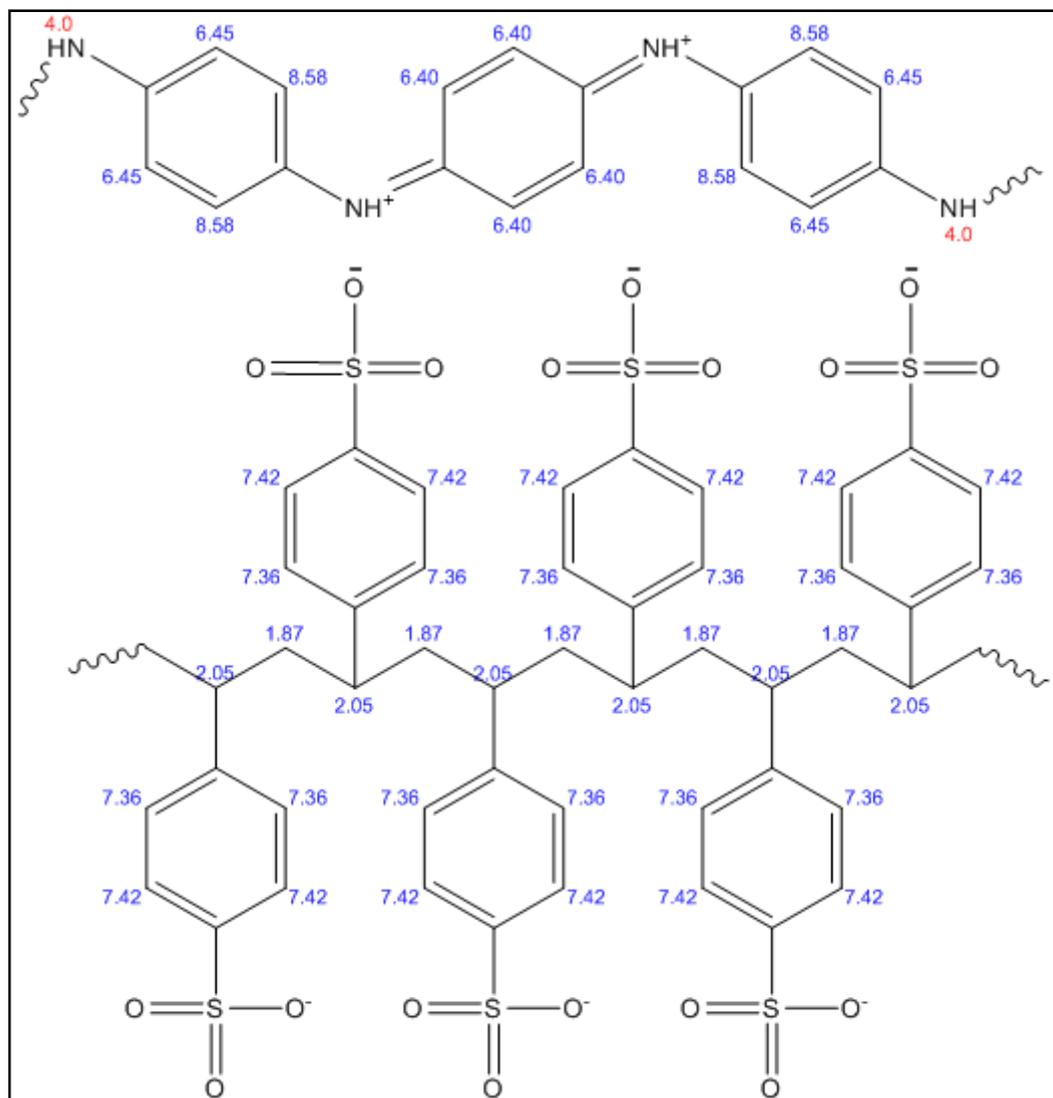
Spektrum FTIR polianilin disajikan pada daerah 400 cm^{-1} sampai dengan 4000 cm^{-1} . Berdasarkan data FT-IR tersebut, terlihat bahwa adanya serapan yang muncul pada 1508 cm^{-1} dengan intensitas 44,4% menurut Furukawa dkk (1988) dikarenakan terjadinya deformasi benzena dan munculnya puncak serapan pada

benzena dari polianilin dan H pada cincin benzena SPS serta H pada quinoid. Peak spektrum pada pergeseran sekitar 4 ppm kemungkinan berasal dari H pada N-H polianilin. Sedangkan peak pada sekitar 2 ppm berasal dari $-CH-$ dan $-CH_2-$ SPS.



Gambar 4.29. Spektrum ^1H NMR polianilin/SPS pada pergeseran kimia 0 sd 16 ppm

Hasil spektrum ^1H NMR polianilin/SPS juga diperkuat oleh hasil penelitian yang dikemukakan Mohammad Reza (2002) yang menyimpulkan bahwa pergeseran kimia pada sekitar puncak serapan 2 ppm berasal dari $-CH-$ dan $-CH_2-$ pada sulfonat polistirena, sedangkan puncak pada 6,7 ppm berasal dari struktur quinoid polianilin, dan puncak pada sekitar 8,5 ppm berasal dari benzenoid polianilin. Kemungkinan struktur kompleks polianilin/SPS dapat dilihat pada Gambar 4.30.

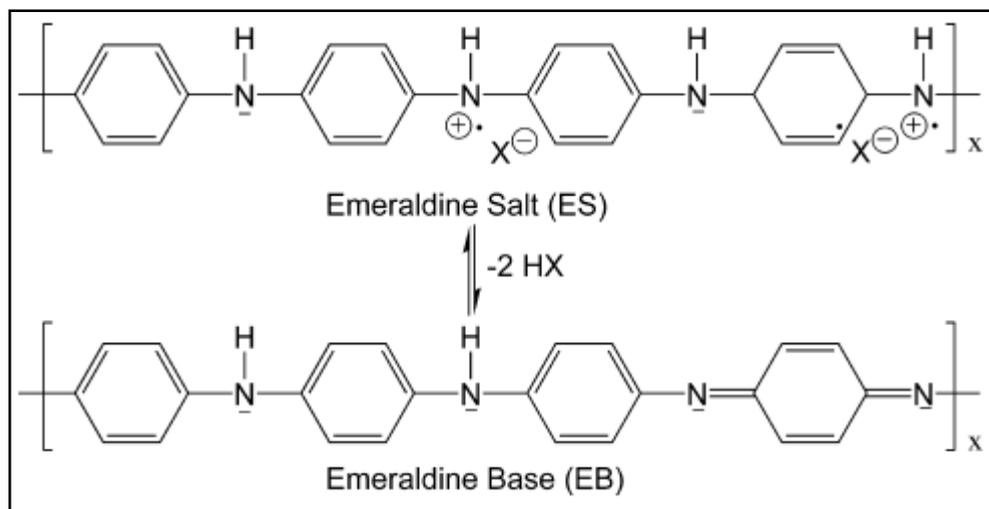


Gambar 4.30. Proposal struktur polianilin/SPS

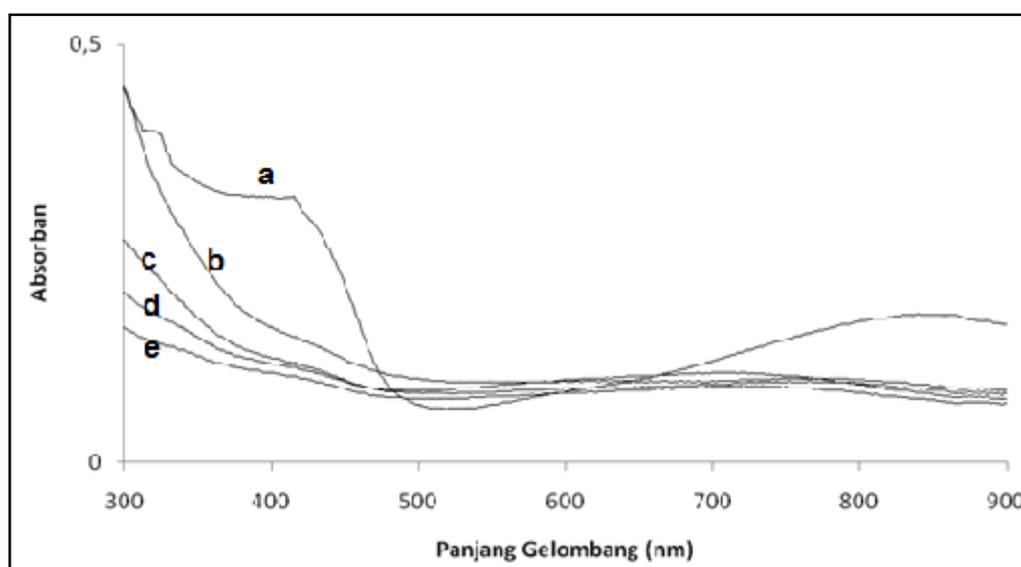
4.9. Pengujian Polianilin/SPS

4.9.1 Pengujian Polianilin/SPS terhadap NaOH

Polianilin/SPS yang dihasilkan merupakan garam emeraldin yang dapat diamati dari warna hijau gelap dan spektrum UV-Vis yang memperlihatkan serapan khas polaron pada panjang gelombang 800 nm. Menurut Taylor (2009), garam emeraldin dapat dirubah menjadi basa emeraldin menurut persamaan reaksi berikut.



Dari persamaan reaksi tersebut, emeraldin terprotonasi dapat berubah menjadi emeraldin basa dengan penambahan basa, misalnya NaOH. Spektrum uji sensitivitas polianilin/SPS terhadap basa NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.31.



Gambar 4.31. Spektrum polianilin (a) dan polianilin yang ditambah NaOH 0,5 μL (b); 1 μL (c); 10 μL (d); dan 20 μL (e)

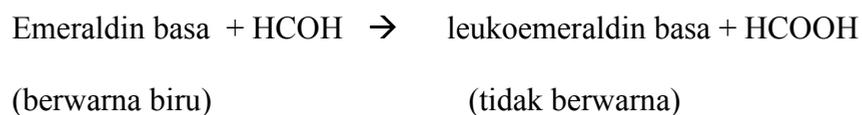
Dari gambar terlihat bahwa spektrum absorpsinya bergeser ke arah panjang gelombang lebih pendek yakni sekitar 600. Hal ini menunjukkan bahwa polianilin mengalami deprotonasi dengan penambahan suatu basa sehingga panjang gelombang bergeser ke panjang gelombang lebih pendek. Selain itu, akibat deprotonasi atau dedoping dengan NaOH melalui pelepasan proton (H^+) dan

pengikatan OH^- , struktur elektronik polianilin berubah yang mengakibatkan celah pita energinya melebar. Akibatnya, spektrum absorpsinya bergeser ke daerah panjang gelombang lebih pendek, artinya celah pita energi optiknya berkurang ketika didoping. Tampak bahwa spektrum absorpsi menurun pada pita sekitar 300 nm dan 600 nm, yaitu pada sekitar 300 nm menunjukkan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari bagian benzenoid dan pada sekitar 600 nm menunjukkan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari bagian quinoid. Apabila pH reaksi terus ditambah, menurut Liu (1999) sampai mendekati pH 11 pita serapan akan terus bergeser ke kiri dan larutan menjadi berwarna biru, mengindikasikan polianilin terdedoping seluruhnya sehingga menghasilkan basa emeraldin. Polianilin yang terdedoping selanjutnya bisa kembali terdoping dengan penambahan HCl diikuti dengan perubahan warna larutan menjadi hijau gelap.

4.9.2. Pengujian Polianilin/SPS terhadap Formalin

Pengujian terhadap formalin dilakukan dengan terlebih dahulu mereaksikan garam emeraldin dengan NaOH 1 M sehingga terbentuk emeraldin basa yang ditandai dengan berubahnya warna larutan dari hijau menjadi biru.

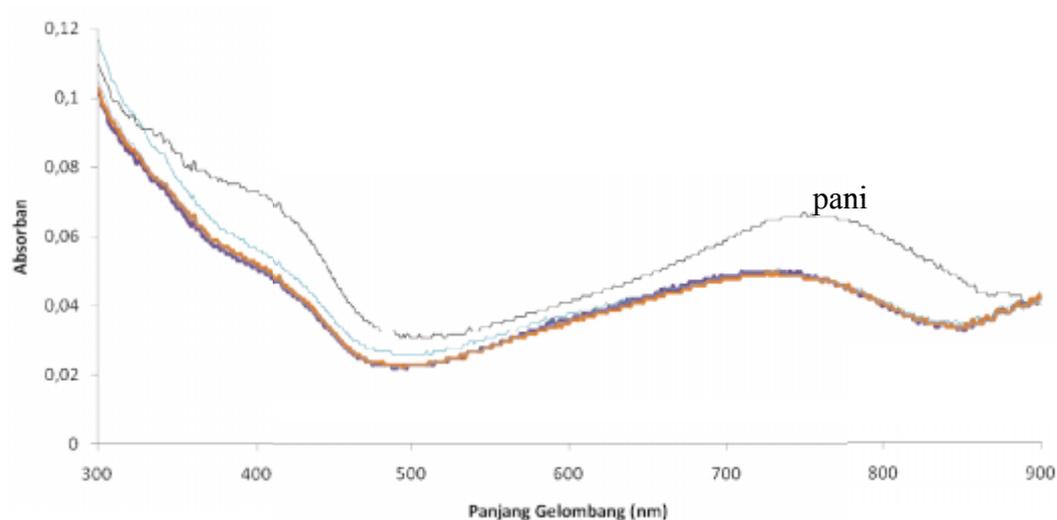
Menurut Dian Eka (1999), berdasarkan nilai potensial reaksi berbagai bentuk polianilin, polianilin dapat mengoksidasi formalin, sebagai contoh reaksi emeraldin basa dengan formalin.



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

Berdasarkan data tersebut reaksi emeraldin basa dengan formalin dapat berlangsung spontan. Sesuai persamaan reaksi, emeraldin basa akan tereduksi menjadi leukoemeraldin dan formalin akan teroksidasi menjadi asam format. Perubahan warna yang dapat diamati adalah dari warna biru sebagai warna khas emeraldin basa menjadi tidak berwarna yang merupakan ciri leukoemeraldin.

Spektrum serapan reaksi emeraldin basa dengan formalin dapat dilihat pada gambar 4.32.

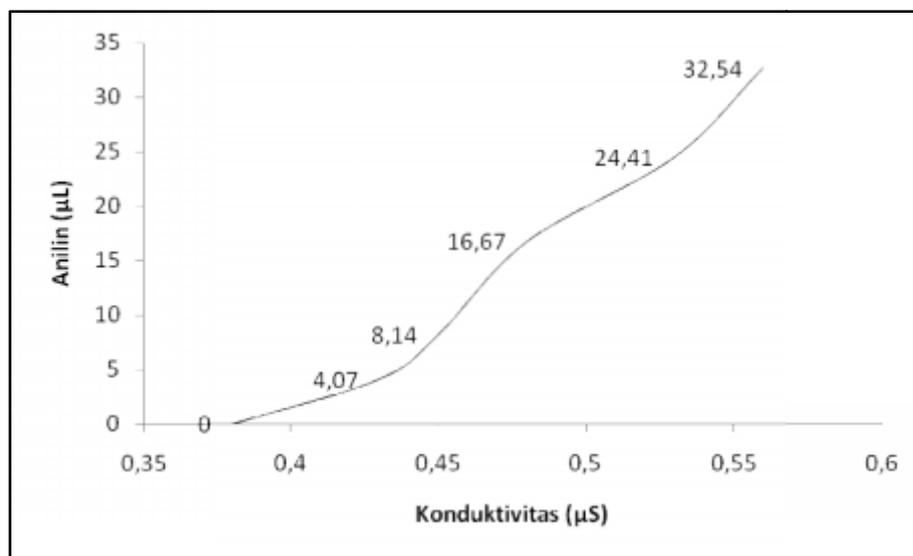


Gambar 4.32. Spektrum polianilin pada uji sensitivitas terhadap formalin

Gambar tersebut menunjukkan bahwa emeraldin basa yang direaksikan dengan formalin cukup sensitive terhadap konsentrasi formalin 5 ppm; 1 ppm; 0,5 ppm dan 0,05 ppm. Tampak terjadi penurunan absorban setelah ditambahkan formalin.

4.9.3. Pengujian Konduktivitas Polianilin/SPS

Pengujian konduktivitas polianilin/SPS dilakukan dengan paktor pengali 1999 μS .



Gambar 4.33. Nilai konduktivitas polianilin/sps pada berbagai μL anilin

Dari Gambar terlihat bahwa penambahan anilin sampai 32,54 μL dapat meningkatkan konduktivitas larutan polianilin sampai 0,56 μS . Peningkatan konduktivitas larutan yang terus meningkat jika dibandingkan dengan konduktivitas larutan buffer mengindikasikan larutan polianilin lebih elektrolit. Dengan demikian larutan polianilin dapat meningkatkan nilai konduktivitas.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Reaksi oksidasi anilin dengan katalis horseradish peroksidase dapat menghasilkan dimer anilin dan polianilin. Dimer anilin diperoleh pada pH 6, 0,2 mL horseradish peroksidase dan 0,02 M H₂O₂. Berdasarkan hasil uji dengan GCMS dimer anilin yang diperoleh dapat dilihat pada puncak tertinggi dengan waktu retensi 19,115 menit dengan m/z 184. Sedangkan polianilin yang dihasilkan berupa kompleks polianilin/SPS diperoleh pada pH 4,3, 0,2 mL horseradish peroksidase, 0,02 M H₂O₂, dan 0,037 mgram SPS. Bentuk polianilin yang diperoleh berupa kompleks garam emeraldin/SPS.
2. Karakteristik polianilin berdasarkan data spektrum UV-Vis dan FTIR sesuai dengan data spektrum polianilin yang disintesis secara oksidasi kimia. Karakteristik berdasarkan data spektrum ¹H-NMR kompleks polianilin/SPS memperlihatkan puncak serapan yang menumpuk (polimer) pada wilayah H aromatik (H aril) pada daerah pergeseran kimia 6 sampai dengan sekitar 8,5 ppm yang berasal dari H pada cincin benzena dari polianilin dan H pada cincin benzena SPS serta H pada quinoid. Peak spektrum pada pergeseran sekitar 4 ppm kemungkinan berasal dari H pada N-H polianilin. Sedangkan peak pada sekitar 2 ppm berasal dari –CH- dan –CH₂- pada SPS.
3. Kompleks polianilin/SPS yang dihasilkan dapat digunakan untuk uji adanya formalin dan basa. Saat polianilin/SPS yang dihasilkan direaksikan dengan basa NaOH terjadi pergeseran pita serapan ke arah panjang gelombang lebih pendek. Sedangkan saat pengujian dengan formalin, terjadi penurunan absorban pada berbagai konsentrasi formalin.
4. Kompleks polianilin/SPS yang dihasilkan merupakan larutan elektrolit yang mempunyai nilai konduktivitas yang semakin meningkat dengan

bertambahnya volume anilin jika dibandingkan terhadap larutan buffer sebagai pelarut pada polimerisasi anilin.

5.2 Saran

Perlu diteliti lebih jauh mengenai sifat konduktivitas polianilin yang dihasilkan dengan menggunakan elektroda film polianilin agar dapat ditentukan dengan pasti karakteristik konduktivitasnya. Berkaitan dengan dimer yang dihasilkan, perlu diteliti lebih mendalam dalam hal optimasi variabel dan elusidasi struktur senyawa sehingga dapat ditentukan dengan pasti struktur dimer anilin yang diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

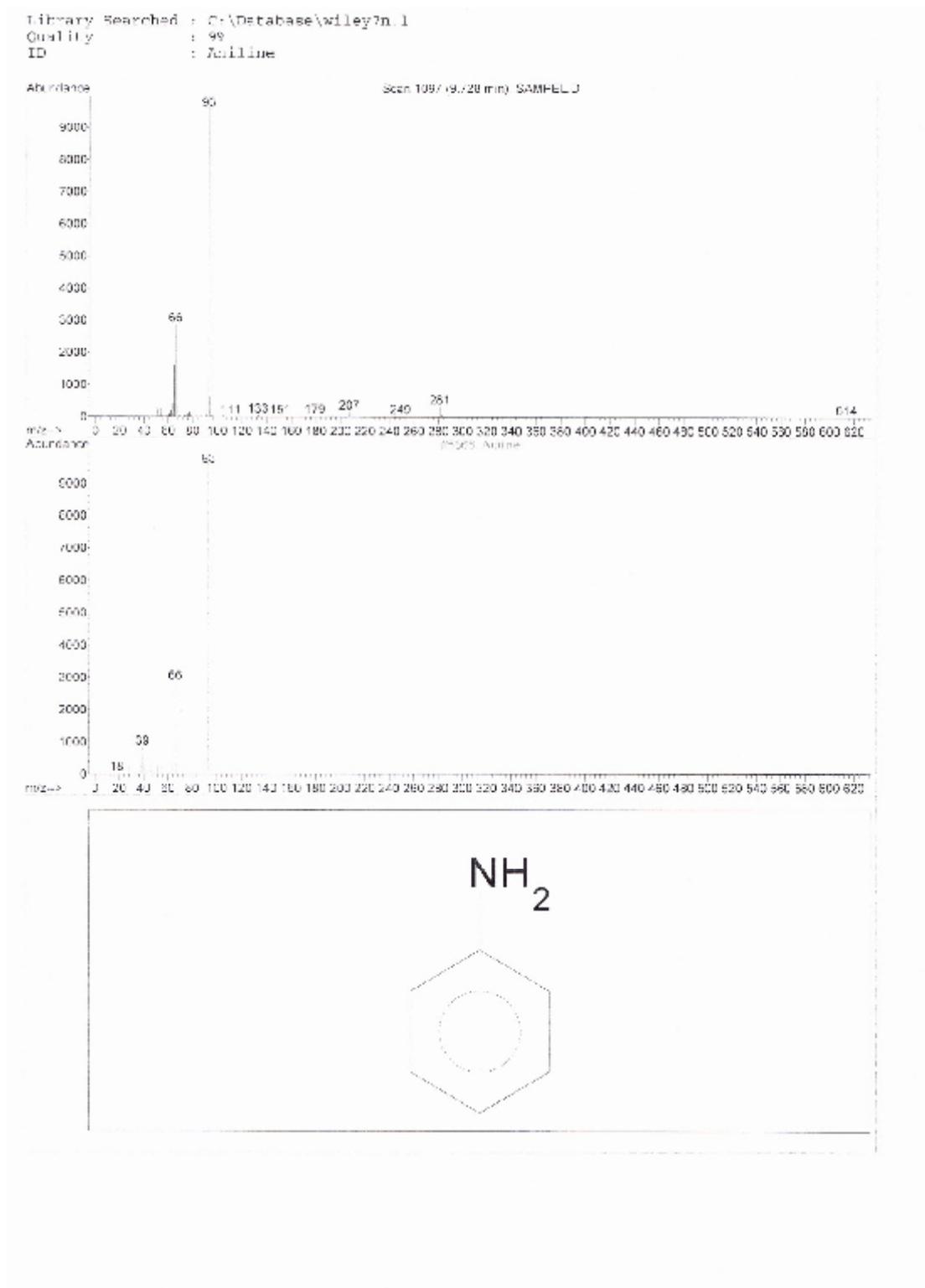
- Acevedo, Diego F., Horacio J., Salavagione, M. C., Miras and César A. Barbero. 2005. *Synthesis, Properties and Applications of Functionalized Polyanilines*. J. Braz. Chem. Soc. Vol:16, No.2.
- Alva, K. Shridhara. Kumar, Jayant. A. Marx, Kenneth. and Sukant Tripathy, K. 1997. *Enzymatic Synthesis and Characterization of a Novel Water-Soluble Polyaniline: Poly(2,5-diaminobenzenesulfonate)*.
- Bo'I, Mojca, Lucija Crepinsek Lipus, and Vanja Kokol. 2007. *Magnetic Field Effects on Redox Potential of Reduction and Oxidation Agents*. Croatica Cemica Acta, Vol: 81, 431-421.
- Dian, Putrianti, Eka. 2009. *Pemanfaatan Polianilin Dan Berbagai Modifikasinya Dengan H₂SO₄ Pekat Untuk Uji Formalin*. Depok. Universitas Indonesia.
- D.P., Agus. 2007. *Preparasi Katalis Ni/A-MnO₂ dan Aplikasinya untuk Hidrogenasi Benzena Menjadi Sikloheksana*. Depok. Universitas Indonesia.
- Fesenden, Ralp J and Fesenden Joan S. 1982. *Kimia Organik Jilid I*. Erlangga Jakarta
- Fesenden, Ralp J and Fesenden Joan S. 1982. *Kimia Organik Jilid II*. Erlangga Jakarta
- Fersht, Alan. 1985. *Enzyme Structure and Mechanism*. San Francisco: W.H. Freeman. pp. 50–2.
- Konaka Ryusei, Kuruma Kazuo, and Terabe Shigeru. 1968. *Mechanisms of Oxidation of Aniline and Related Compounds in Basic Solution*. J. Am. Chem. Soc., 90 (7), pp 1801–1806
- Gospodinova, L., Terlemezyan. *Conducting Polymers Prepared By Oxidative Polymerization: Polyaniline*. *Polym. Sci.* 1998. Elsevier Science Ltd, Vol: 23, Issue 8, 1443-1484.
- Gvozdencovic, Milica M. Et all. 2011. *Electrochemical Polymerization of Aniline*. *Electropolymerization*. 77-96.

- Halim, S. T. 2006. *Pembentukan Senyawa Bioaktif dari Amina Aromatis oleh Enzim Peroksidase dan Uji In Vitro Terhadap Sel Leukemia L1210*. Depok. Universitas Indonesia
- Hagiwara, T. Demura, K. Iwata. 1987. *Synthesis and Properties of Electrically Conducting Polymers from Aromatic Amines*. Synthetic Metals. Synth. Met. 18 317-322.
- Hiner, Alexander N.P, et al. 2002. *Mechanisms of Compound I Formation In Heme Peroxidases*. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 91, 27–3
- Hollmann, Frank. and Arends, Isabel W. C. E. (2012). *Enzyme Initiated Radical Polymerizations*. *Polymers*, 4, 759-793
- Hong, Sun-Young. Jung, Young Mee. Seung, Bin Kim. and Su-Moon Park. 2005. *Electrochemistry of Conductive Polymers*. 34. *Two-Dimensional Correlation Analysis of Real-Time Spectroelectrochemical Data for Aniline Polymerization*. *J. Phys. Chem. B* 109, 3844-3850
- Jeremy M Berg, John L Tymoczko, and Lubert Stryer 2002 . *Biochemistry, 5th edition*. New York: W H Freeman.
- Liu, W., Kumar, Jayant,. 1999. *Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline*. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 71-78
- Liu, W. dkk. 1999. *The Role of Template in the Enzymatic Synthesis of Conducting Polyaniline*. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11345-11355
- Liu, Gang and Michael, S. F. 1998. *New Approach for the Controlled Cross-Linking of Polyaniline: Synthesis and Characterization*. *Macromolecules*, Vol: 30, 5660-5665.
- Maddu, A., Wahyudi, S., dan Kurniati, M. 2008. *Sintesis dan Karakterisasi Nanoserat Polianilin*. Bogor: Bagian Biofisika, Departemen Fisika FMIPA Institut Pertanian Bogor.
- Muryati. 2011. *Optimasi Dimerisasi Eugenol dan Isoeugenol Menggunakan Enzim Horseradish Peroksidase Serta Uji Aktivitas Anti Kanker*. Depok. Universitas Indonesia.
- Nigel C.V. 2004. *Horseradish peroxidase: a Modern View of a Classic Enzyme*. *Phytochemistry* 65. 249–259

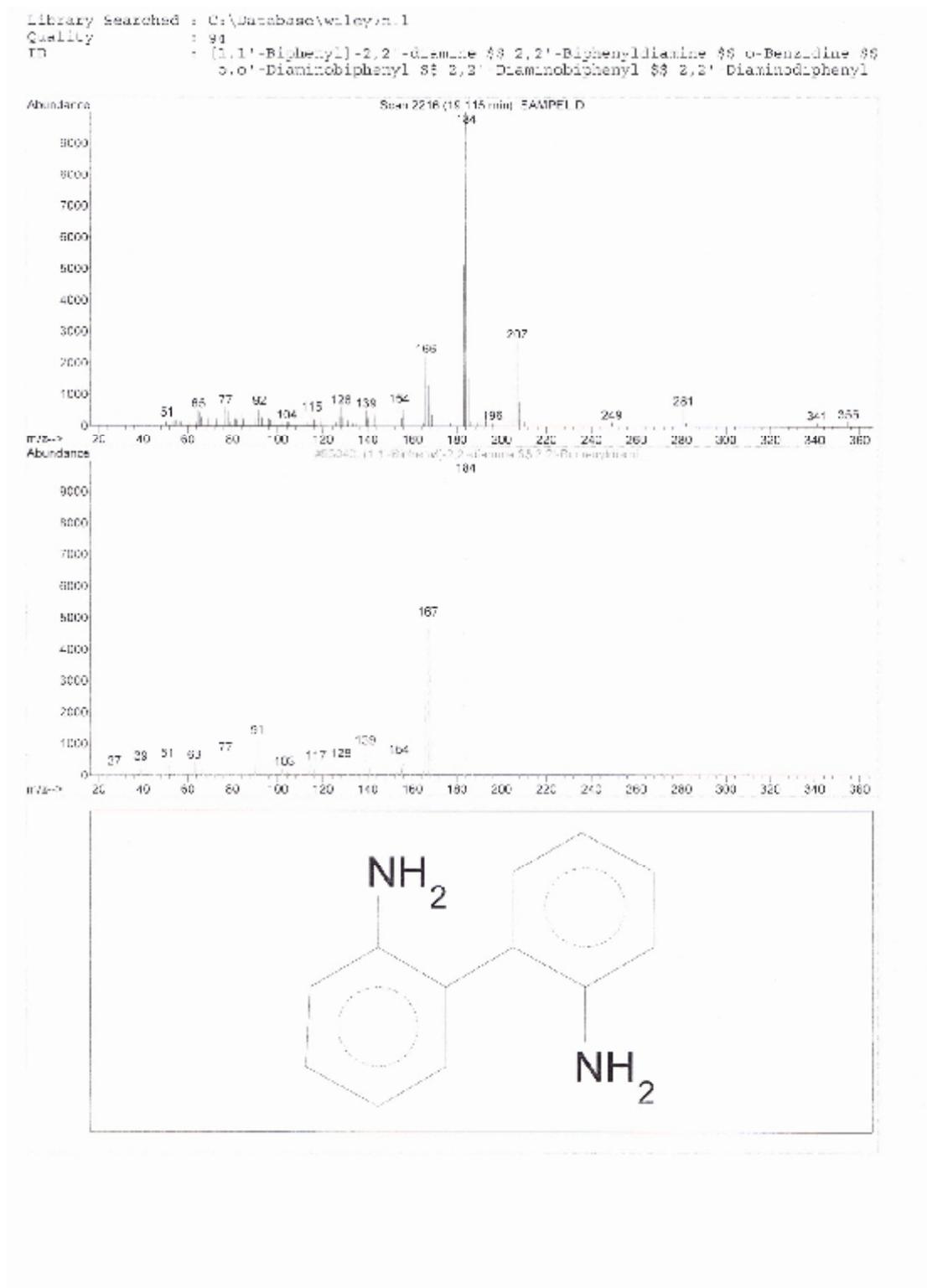
- Nurlita. 2012. *Polimerisasi Anilin pada Permukaan Nanopartikel Ag sebagai Pendeteksi Ion Logam Berat dalam Sistem Koloid*. Depok. Universitas Indonesia
- Palmer, Trevor. 1991. *Understanding Enzyme*, Ed.3. Ellis Horwood Limited.England.
- Peng Xu, Amarjit Singh, David L.Kaplan. 2006. *Enzymatic Catalysis in the Synthesis of Polyanilines and Derivatives of Polyanilines*. Adv Polym Sci 194: 69–94
- Pisesa, M. 2009. *Sintesis Polianilin dan Modifikasinya dengan H₂SO₄ pekat untuk Identifikasi Formalin*. Depok: Kimia FMIPA UI.
- Radeva, Tsetska. 2001. *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. Marcel Dekker, Inc. USA
- Ray J, Manning GS. 1997. *Effect of Counterion Valence and Polymer Charge Density on The Pair Potential of Two Polyions*. Macromolecules; 30:5739–5744.
- Reza, Nabid Mohammad. Entezami, Ali Akbar.2003. *Enzymatic Synthesis and Characterization of a Water-Soluble, Conducting Poly(o-Toluidine)*. European Polymer Journal 39;1169–1175.
- Supratman, Endang. 2010. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik*. Widya Padjadjaran. Bandung
- Saho, K., Sangrama. 2004. *An Enzymatically Synthesized Polyaniline: A Solid-State NMR Study*. Macromolecule, 37, 4130-4138
- Sapurina, Y. I. and Stejskal, J. 2010. *The Effect of pH on the Oxidative Polymerization of Aniline and The Morphology and Properties of Product*. Russian Chemical Reviews 79 (12), 1123-1143
- Sapurina, Irina and Svetlana Fedorova. 2003. *Surface Polymerization and Precipitation Polymerization of Aniline in the Presence of Sodium Tungstate*. Langmuir, Vol: 19, 7413-7416.
- Setala, H. 2008. *Regio- and Stereoselectivity of Oxidative Coupling Reactions of Phenol*,. VTT Publication 689.

- Stafström, S. (1987). *Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline: Theoretical and Optical Studies*. Phys. Rev. Lett. 59, 1464–1467
- Stejskal, J. 1999. *n-situ Polymerized Polyaniline Films, Synthetic Metals*. Elsevier, Vol: 105, 195-202.
- Stejskal, J. 2002. *Polyaniline: Preparation of A Conducting Polymer*. (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol: 74, No. 5, 857-867.
- Stevens, Malcom P. 2007. *Kimia Polimer*. PT. Pradnya Paramita. Jakarta
- Subrata, Mazumder and Ranajit K. Banerjee. 1996. *Probing the active site residues in aromatic donor oxidation in horseradish peroxidase: involvement of an arginine and a tyrosine residue in aromatic donor binding*. The Biochemical Society, London
- Taylor. 2009. *Conductive Electroactive Polymers*. Francis Group, LLC. Francis
- Valle, A.M, etc. 2012. *Electro-synthesis and Characterization of Aniline and oAnisidine Oligomers*. Int. J. Electrochem. Sci., 7: 2552 - 2565
- Vogel. 1979. *Textbook of Macro and Semi-micro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman Group Limited.
- Xiaomiao, F., Mao, C., Yang, G., Hou, W. 2006. *Polyaniline/Au Composite Hollow Spheres: Synthesis, Characterization, and Application to the Detection of Dopamine*. Langmuir, Vol: 22, 4384-4389.

Lampiran 1. Spektrum GCMS Anilin

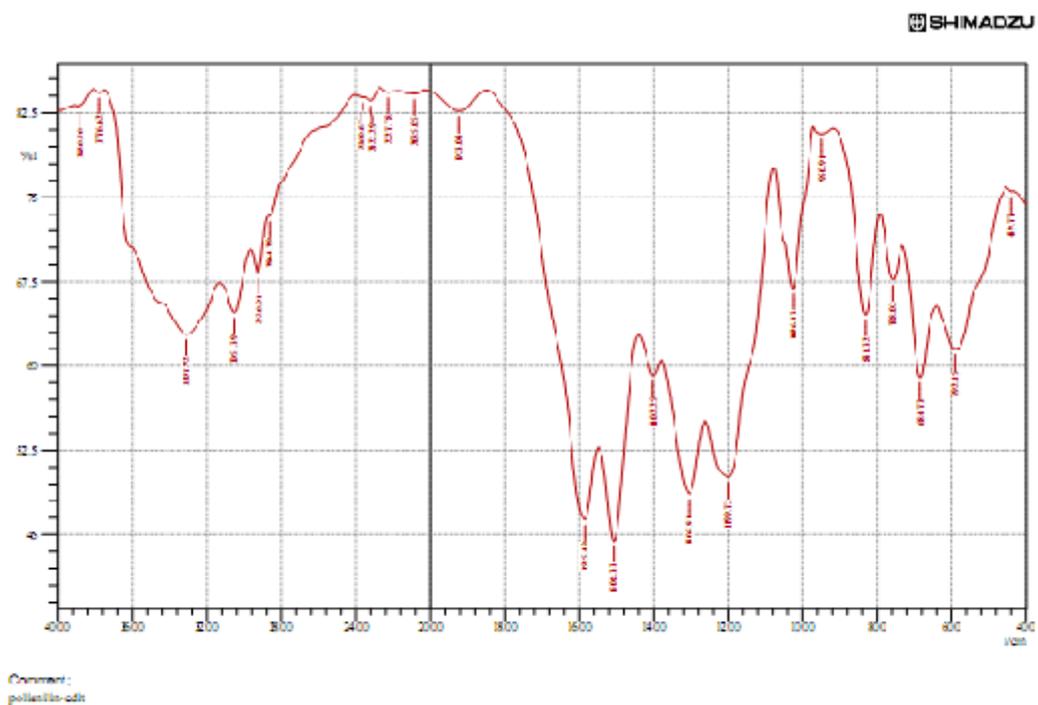


Lampiran 2. Spektrum GCMS Hasil Polimerisasi Anilin



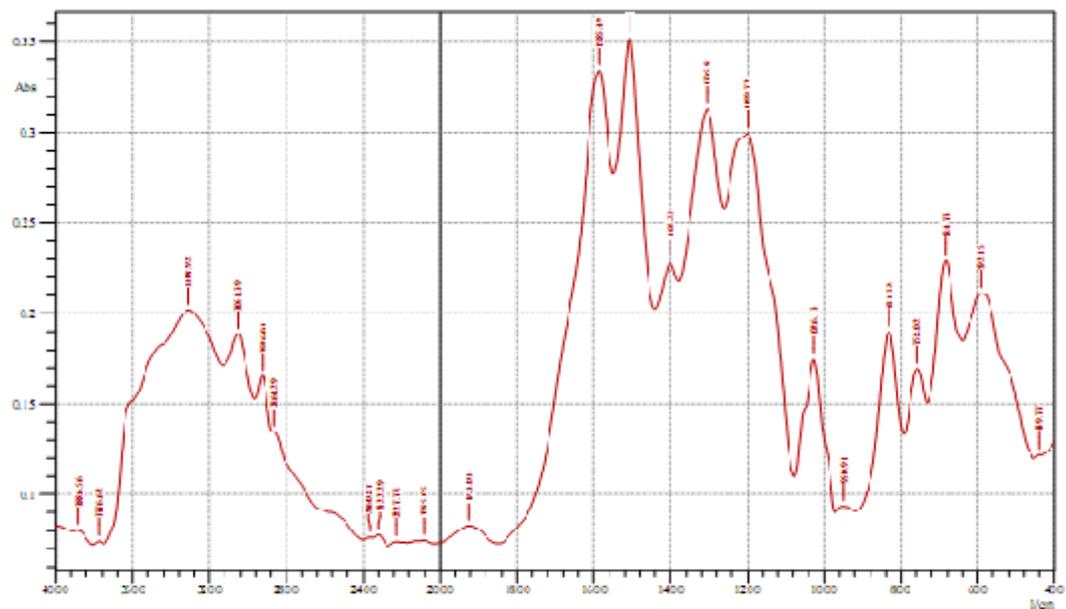
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS	
8001121-MP-190-01	
OVEN Inlet Temp: 45.00 (Cn) Maximum Temp: 330.00 Initial time: 0.00 min Equilibration time: 0.00 min Ramp: # Rule: Final time: Final time 1 15.00 200 30.00 2 0.00CR Heat Temp: 75.00 Post time: 0.00 min Run time: 01.07 min	Average velocity: 30 cm/sec Inlet: 1.00 ml/min Fluid: N2 Outlet pressure: vacuum FRONT INLET (INLET INLET) BACK INLET (INLET INLET) Temperature: 230.00 (Cn) Flow: 40.00 ml/min (UL) Flow: 40.00 ml/min (UL) Mode: Constant makeup flow Flow: 45.00 ml/min (UL) Makeup Gas Type: Helium Flow: Off Electrometer: Off Filtered: 0.0
FRONT INLET (INLET INLET) BACK INLET (INLET INLET) Mode: Split Initial Temp: 230.00 (Cn) Process: 6 (Type: UL) Split ratio: 80:1 Split flow: 10.00 ml/min Initial flow: 20.00 ml/min Gas source: On Carrier flow: 200.00 ml/min Carrier time: 0.00 min Gas type: Helium	SIGNAL 1 SIGNAL 2 Data rate: 20 Hz Data rate: 20 Hz Type: Analog Type: Analog Save Data: Off Save Data: Off Area: 10 (UL) Area: 10 (UL) Range: 0 Range: 0 Test Peaks: Off Test Peaks: Off Measurement: 11 Measurement: 11
COLUMN 1 COLUMN 2 1. capillary Column (not installed) Model Number: Agilent 19021-433 I.D.: 0.25mm * 20m * 0.25um Max temperature: 320.00 Normal length: 30.0m Normal diameter: 250.00 um Normal film thickness: 0.25 um Make: Janssen Initial flow: 1.00 ml/min Normal inlet pressure: 0.70 psi	COLUMN COMP 1 COLUMN COMP 2 (No detection installed) (No detection installed) THERMAL AUX 2 Use: MFC Transfer Line Heater Description: MFC interface Initial temp: 230.00 (Cn) Initial time: 0.00 min # Rule: Final time: Final time 1 0.00CR
MS INLET Rest Time: 0.00 min MS INLET Type: Splitter Parameter & Subunit MS Injector Front Injector: Injector not configured, use these parameters if it becomes configured Sample Volume: 0 Ramp: None R Injector Volume: 1.0 microliters Syringe Time: 0.10 microliters 1. Solvent A Wash: 0 2. Solvent B Wash: 0 Velocity Delay: 0 seconds 1. Sample Delay: None Back Injector: No parameters specified Column 1 Inventory Number: 28002 Column 2 Inventory Number:	(Scan Parameters) Low Mass: 50.0 High Mass: 250.0 Threshold: 1.00 Sample #: 2 All Samples: 1 (MS/MS) MS Scan: 150.0 maximum 250.00 MS Source: 1.250.0 maximum 300.0 END OF MS ACQUISITION PARAMETERS TUNE PARAMETERS EMISSION: 54.010 ENERGY: 69.923 ION SOURCE: 227.527 IONFOCUS: 60.157 DISTANCE LC: 30.000 ION OPT: 2504.016 AMPLIFIER: 3577.001 AMPLIFIER: 120.000 ION LAMP: 2.050 ION SOURCE: 0.001 EXTENSION: 16.063 MAGSCAN: 0.71.000 MASS OFFSET: 4.001 END OF TUNE PARAMETERS
MS ACQUISITION PARAMETERS General Information Tune File: .mln Acquisition Mode: Scan MR Information Solvent Delay: 1.10 min IN Abort: None EM Offset: 0 Heating LM Voltage: 227.7	

Lampiran 3. Spektrum FTIR (% T) Polianilin/SPS



Lampiran 4. Spektrum FTIR (Absorban) Polianilin/SPS

SHIMADZU



Comment:
polianilin-adit

Lampiran 5. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ Polianilin/SPS