



**PENGEMBANGAN SENSOR ALKOHOL DARI BAHAN  
POLIPIROL KONDUKTIF DENGAN VARIASI  
KONSENTRASI DOPAN FLUOROBORAT**

**SKRIPSI**

Oleh

**Susi Nur Qomariyah  
NIM 051810301021**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS JEMBER  
2011**



**PENGEMBANGAN SENSOR ALKOHOL DARI BAHAN  
POLIPIROL KONDUKTIF DENGAN VARIASI  
KONSENTRASI DOPAN FLUOROBORAT**

**SKRIPSI**

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat  
untuk menyelesaikan Program Studi Kimia (S1)  
dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh

**Susi Nur Qomariyah  
NIM 051810301021**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS JEMBER  
2011**

## **PERSEMBAHAN**

Bismillahirrohmanirrohim...

Syukur Alhamdulillah atas segala rahmat dan Ridhomu Ya Allah.

Shalawat dan Salam selalu tercurahkan untuk Nabi Agung Muhammmad SAW.

Skripsi ini semoga dapat menjadi akhir yang indah dan awal yang lebih baik bagi langkah saya di masa depan.

Skripsi ini Saya Persembahkan Kepada :

1. Ibunda Susilowati dan Bapak H. Miyoso, terimakasih untuk kasih sayang, doa, kesabaran, keikhlasan, bimbingan, didikan, pengorbanan, nasehat, teladan, perjuangan, dan atas segala yang telah diberikan dengan tulus dan ikhlas, sehingga bisa meraih semua ini;
2. Adik A. Wardiyono dan Susilo Slamet Riadi, terimakasih buat doa, dukungan, semangat, dan bantuannya;
3. Guru-guruku sejak SD sampai Perguruan Tinggi terhormat, yang telah memberikan ilmu dan membimbing dengan penuh kesabaran;
4. Almamater Tercinta, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember.

## MOTTO

*Orang yang mengatakan tidak punya waktu adalah orang  
yang pemalas  
(Lich Terberg)*

*Cukuplah bagi kami Allah, menjadi Tuhan kami dan Dialah  
sebaik-baik wakil (yang membereskan semua urusan)  
(Ali-Imran : 173)*

## **PERNYATAAN**

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Susi Nur Qomariyah

NIM : 051810301021

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa karya ilmiah yang berjudul: “Pengembangan Sensor Alkohol dari Bahan Polipirol Konduktif dengan Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat” adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali jika dalam pengutipan substansi disebutkan sumbernya, dan belum pernah diajukan pada institusi manapun, serta bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa adanya tekanan dan paksaan dari pihak manapun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, 15 Juli 2011

Yang menyatakan,

Susi Nur Qomariyah  
NIM 051810301021

**SKRIPSI**

**PENGEMBANGAN SENSOR ALKOHOL DARI BAHAN  
POLIPIROL KONDUKTIF DENGAN VARIASI  
KONSENTRASI DOPAN FLUOROBORAT**

**Oleh**

**Susi Nur Qomariyah  
NIM 051810301021**

**Pembimbing**

**Dosen Pembimbing Utama : Asnawati. S.Si, M.Si.**

**Dosen Pembimbing Anggota : Ir. Neran, M.Kes**

## PENGESAHAN

Skripsi berjudul “Pengembangan Sensor Alkohol dari Bahan Polipirol Konduktif dengan Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat” telah diuji dan disahkan oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember pada:

hari :

tanggal :

tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember

### Tim Penguji

Ketua (DPU),

Sekretaris (DPA),

Asnawati, S.Si, M.Si.  
NIP 196808141999032001

Ir. Neran, M.Kes  
NIP 194808071974121003

### Anggota Tim Penguji

Penguji I,

Penguji II,

Drs. Siswoyo, M.Sc., Ph.D.  
NIP 196605291993031003

Novita Andarini, S.Si., M.Si.  
NIP 197211122000032001

Mengesahkan  
Dekan,

Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D.  
NIP 196101081986021001

## RINGKASAN

**Pengembangan Sensor Alkohol dari Bahan Polipirol Konduktif dengan Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat**; Susi Nur Qomariyah, 051810301021; 2011: 60 halaman; Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Polimer konduktif terkenal sebagai sensor untuk alkohol uap air. Alkohol dapat dideteksi untuk keamanan di lingkungan seperti etanol banyak digunakan sebagai bahan dasar pembuatan minuman keras. Sensor alkohol dengan bahan polimer memiliki keunggulan yaitu ringan dan mudah dalam proses pembuatannya. Salah satu polimer konduktif yang digunakan yaitu polipirol. Kelebihan polipirol ini adalah kemudahan menumbuhkan bentuk film dengan reaksi polimerisasi secara elektrokimia, memiliki konduktivitas listrik yang cukup tinggi, sifat mekanik yang cukup kuat, dan relatif lebih stabil (Subekti, 1993a). Keberadaan dopan dapat meningkatkan konduktivitas listrik polimer dari sintesis polipirol.

Tujuan dari penelitian ini adalah ingin mengetahui: (1) pengaruh variasi konsentrasi dopan fluoroborat pada sintesis polipirol secara voltametri siklik, (2) struktur permukaan film polipirol yang dihasilkan dengan menggunakan mikroskop optik, (3) perubahan nilai resistansi pada respon film polipirol terhadap senyawa alkohol yang berbeda, (4) kerja respon polipirol yang berupa daerah kerja, sensitivitas, dan waktu respon. Hasil penelitian diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai pengembangan sensor untuk analit lainnya, serta dapat menjadi bahan informasi untuk kajian sensor berbasis polimer konduktif.

Penelitian ini dilakukan dalam dua tahap yaitu sintesis polipirol (voltametri siklik) dan karakterisasi sensor polipirol terhadap variasi alkohol. Tahap pertama adalah melakukan sintesis polipirol dengan beberapa perlakuan yaitu pembuatan elektroda kerja dan larutan elektrolit. Pembuatan elektroda berasal dari PCB kosong dengan lapisan tembaga dicetak membentuk huruf U pada permukaan PCB. Lapisan tembaga tersebut dipotong hingga membentuk gap pada ujung elektroda kemudian



disepuh dengan emas. Pembuatan larutan elektrolit terdiri dari pirol, dopan tetrabutylamonium tetrafluoroborat, dan asetonitil sebagai pelarut. Sintesis ada dua proses yang dilakukan yaitu optimasi *scan rate* dan sintesis terhadap variasi konsentrasi dopan (0,15 M; 0,20 M dan 0,25 M).

Tahap kedua adalah karakterisasi sensor polipirol terhadap variasi alkohol. Sensor yang digunakan dari hasil sintesis variasi konsentrasi dopan yang akan diuji pada senyawa alkohol yaitu metanol, etanol, dan propanol dengan masing-masing konsentrasi 0,03 M; 0,04 M dan 0,05 M. Data yang diperoleh akan dilakukan pengukuran respon sensor yang meliputi: daerah kerja, sensitivitas dan waktu respon.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses elektropolimerisasi terhadap pengaruh variasi konsentrasi dopan fluoroborat pada sintesis polipirol secara voltametri siklik pada potensial 0-1200 mV dengan 10 siklik menghasilkan bentuk voltammogram yang berbeda-beda. Konsentrasi dopan fluoroborat yang tinggi bentuk voltammogramnya lebih teratur dibandingkan dengan konsentrasi dopan fluoroborat yang rendah. Struktur permukaan film polipirol yang diperoleh dari mikroskop optik memiliki perbedaan, dimana konsentrasi dopan yang tinggi menghasilkan permukaan film yang rata dan halus, sedangkan konsentrasi dopan yang rendah menghasilkan permukaan film yang tidak rata dan kasar. Karakterisasi larutan metanol PPy/BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,20 M dan etanol PPy/BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,25 M memiliki kelinearitas sebesar 0,989 dan 0,999, sedangkan untuk larutan propanol tidak menunjukkan linear. Nilai sensitivitas untuk PPy/BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,20 M pada larutan metanol sebesar 558.3 dan PPy/BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,25 M pada larutan etanol sebesar 2366. Waktu respon PPy/BF<sub>4</sub><sup>-</sup> untuk larutan metanol dan etanol meningkat dengan bertambahnya konsentrasi dopan dan alkohol.

## PRAKATA

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul *Pengembangan Sensor Alkohol dari Bahan Polipirol Konduktif dengan Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat*. Skripsi ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan strata satu (S1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika Ilmu dan Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada :

1. Drs. Kusno, DEA, Ph.D, selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Jember;
2. Bapak Drs. Achmad Sjaifullah, M.Sc., Ph.D., selaku ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember;
3. Bapak Ir. Neran, M.Kes, Ibu Asnawati S.Si, M.Si, Bapak Drs. Siswoyo. MSc. PhD dan Ibu Novita Andarini, S.Si., M.Si selaku dosen Pembimbing dan penguji yang telah meluangkan waktu, pikiran, dan perhatian selama penyusunan skripsi demi terselesainya penulisan skripsi ini;
4. Drh. Wuriyanti Handayani, M.Si, selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah membimbing selama menjadi mahasiswa;
5. teman-teman seangkatan terimakasih atas motivasi, semangat, dukungan, perhatian, bantuan, dan nasehatnya;
6. semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu yang telah banyak membantu terselesainya penulisan skripsi ini, saya ucapkan terima kasih.

Penulis juga menerima segala kritik dan saran dari semua pihak demi kesempurnaan skripsi ini. Akhir penulis berharap, semoga skripsi ini dapat bermanfaat.

Jember, Juli 2011

Susi Nur Qomariyah

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	i
<b>HALAMAN PERSEMBAHAN</b> .....	ii
<b>HALAMAN MOTTO</b> .....	iii
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	iv
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	vi
<b>RINGKASAN</b> .....	vii
<b>PRAKATA</b> .....	ix
<b>DAFTAR ISI</b> .....	xi
<b>BAB 1. PENDAHULUAN</b> .....	1
<b>1.1 Latar Belakang</b> .....	1
<b>1.2 Rumusan Masalah</b> .....	3
<b>1.3 Batasan Masalah</b> .....	3
<b>1.4 Tujuan Penelitian</b> .....	3
<b>1.5 Manfaat Penelitian</b> .....	4
<b>BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	5
<b>2.1 Sintesis Polimer Konduktif Polipirol</b> .....	5
2.1.1 Monomer Pirol.....	8
<b>2.2 Elektropolimerisasi Pirol</b> .....	9
2.2.1 Metode Elektropolimerisasi.....	9
2.2.2 Faktor yang Mempengaruhi Elektropolimerisasi .....	10
2.2.3 Pelarut.....	13
2.2.4 Dopan Tetrabutylamonium Tetrafluoroborat( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ).....	15
2.2.5 Metoda Voltametri.....	17
2.2.6 Elektroda Kerja .....	18
<b>2.3 Sensor Gas Berbasis Polimer Konduktif</b> .....	18
<b>2.4 Polimer konduktif Polipirol sebagai Sensor Alkohol</b> .....	19

<b>BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN</b> .....	21
<b>3.1 Tempat dan Waktu Penelitian</b> .....	21
<b>3.2 Alat dan Bahan Penelitian</b> .....	21
3.2.1 Alat Penelitian.....	21
3.2.2 Bahan Penelitian .....	22
<b>3.3 Rancangan Penelitian</b> .....	22
<b>3.4 Prosedur Penelitian</b> .....	23
3.4.1 Pembuatan Elektroda Kerja .....	23
3.4.2 Pembuatan Larutan Elektrolit .....	24
3.4.3 Proses Elektropolimerisasi Pirol.....	25
3.4.4 Karakterisasi Polipirol terhadap Variasi Senyawa alkohol	27
<b>3.5 Respon Sensor terhadap Senyawa Alkohol</b> .....	29
3.5.1 Penentuan Daerah Kerja .....	29
3.5.2 Sensitivitas .....	30
3.5.3 Waktu Respon.....	30
<b>BAB 4. PEMBAHASAN</b> .....	31
<b>4.1 Elektropolimerisasi Pirol</b> .....	31
4.1.1 Optimasi <i>Scan Rate</i> .....	31
4.1.2 Sintesis Polipirol Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat	36
<b>4.2 Karakterisasi Polipirol Terhadap Uap Senyawa Alkohol</b> .....	42
<b>4.3 Respon Sensor</b> .....	50
4.3.1 Penentuan Daerah Kerja .....	50
4.3.2 Sensitivitas .....	51
4.3.3 Waktu Respon .....	52
<b>BAB 5. PENUTUP</b> .....	54
<b>5.1 Kesimpulan</b> .....	54
<b>5.2 Saran</b> .....	55
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	56
<b>LAMPIRAN</b> .....	61

## DAFTAR TABEL

	Halaman
2.1 Sifat Fisik Pirol.....	8
2.2 Sifat Fisik Asetonitril.....	13
2.3 Sifat – Sifat Beberapa Pelarut.....	14
2.4 Efek Pelarut pada Kualitas Film Polipirol.....	15
2.5 Film Polipirol dengan Dopan Berbeda .....	15
4.1 Data Hasil Karakterisasi Larutan Metanol .....	43
4.2 Data Hasil Karakterisasi Larutan Etanol .....	45
4.3 Data Hasil Karakterisasi Larutan Propanol .....	46

## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Struktur Elektronik Polipirol; (a) isolator ; (b) konduktor.....	6
2.2 Struktur pirol berdasarkan teori Lewis .....	8
2.3 Struktur Dopan Tetrabutylamonium Tetrafluoroborat ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) .....	16
2.4 Polipirol dengan dopan tetrafluoroborat.....	16
2.5 Siklik Voltammogram.....	17
2.6 Proses Elektropolimerisasi Pirol.....	19
3.1 Kerangka pemikiran umum penelitian.....	22
3.2 Bentuk elektroda kerja tembaga berlapis emas.....	24
3.3 Diagram sel elektrokimia untuk polimerisasi, CE = <i>counter elektrode</i> , WE = <i>working elektrode</i> : tempat dimana polipirol akan terbentuk, RE = <i>reference elektrode</i> .....	28
3.4 Diagram Alir Elektropolimerisasi Polipirol.....	27
3.5 Diagram susunan alat untuk pengujian sensor polipirol.....	28
4.1 Bentuk Film polipirol dan Pola Voltammogram (a) <i>Scan rate</i> 200 mV/s, (b) <i>Scan rate</i> 100 mV/s, (c) <i>Scan rate</i> 50 mV/s, (d) <i>Scan rate</i> 30 mV/s, dengan 10 siklik pada potensial 0-1200 mV.....	33
4.2 Kurva Karakterisasi Optimasi <i>Scan Rate</i> Terhadap Larutan Metanol 0,05 M (a) 200 mV/s, (b) 100 mV/s, (c) 50 mV/s, dan (d) 30 mV/s .....	35
4.3 Sintesis Film Polipirol dengan Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ) pada beda potensial 200 mV/s dan siklik 10, (1) PPy/ $\text{BF}_4^-$ 0,25 M (2) PPy/ $\text{BF}_4^-$ 0,20 M (3) PPy/ $\text{BF}_4^-$ 0,15 M.....	37
4.4 Proses Elektropolimerisasi Polipirol .....	39
4.5 Data Voltammogram Dopan PPy/ $\text{BF}_4^-$ (a) 0,25 M; (b) 0,20 M; (c) 0,15 M pada <i>Scan Rate</i> 200 mV/s dengan 10 siklik .....	40

4.6	Kurva Karakterisasi Dopan PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (a) 0,25 M; (b) 0,20 M; (c) 0,15 M pada <i>Scan Rate</i> 200 mV/s dengan Larutan Metanol 0,05 M .....	42
4.7	Interaksi PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> dan Metanol.....	48
4.8	Kurva Kenaikan dan Kestabilan Resistansi .....	49
4.9	Kurva Daerah Kerja PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 0,20 M pada Larutan Metanol .....	50
4.10	Kurva Daerah Kerja PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 0,25 M pada Larutan Etanol .....	50
4.11	Kurva waktu Reson PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 0,20 M pada Larutan Metanol.....	52
4.12	Kurva waktu Reson PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 0,25 M pada Larutan Etanol.....	53

## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
A. Perhitungan Larutan Sintesis Polipirol.....	61
B. Voltammogram Elektropolimerisasi Optimasi <i>Scan Rate</i> .....	64
C. Gambar Permukaan Film Polipirol Elektropolimerisasi Optimasi <i>Scan Rate</i> dengan Perbesaran 4x .....	65
D. Kurva Karakterisasi Optimasi <i>Scan Rate</i> Terhadap Larutan Metanol 0,05 M.....	68
E. Gambar Film Polipirol Elektropolimerisasi Ppy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> Terhadap Variasi Konsentrasi Dopan.....	70
F. Voltammogram Elektropolimerisasi PPy/BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> Terhadap Variasi Konsentrasi Dopan.....	71
G. Karakterisasi Sensor Polipirol Terhadap Variasi Alkohol.....	75
H. Data Karakterisasi Sensor Polipirol Terhadap Variasi Alkohol .....	78
I. Kurva Karakterisasi Sensor Polipirol Terhadap Variasi Alkohol.....	81
J. Data dan Kurva Daerah Kerja dan Sensitivitas Sensor Polipirol Terhadap Variasi Alkohol.....	83
K. Data Karakterisasi Waktu Respon Sensor Polipirol Terhadap VariasiAlkohol.....	88
L. Perhitungan Volume Larutan Alkohol.....	89



## **BAB 1. PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Polimer konduktif merupakan material baru hasil kombinasi dari sifat mekanik dan sifat kimia polimer isolator yang kemudian menjadi bahan semikonduktor dan logam dengan sifat listrik dan optisnya (Turcu *et al.*, 2001). Salah satu aplikasi polimer konduktif organik dari sifat-sifat yang dimilikinya adalah dapat digunakan sebagai sensor kimia, dimana akibat interaksinya dengan analit (terutama dalam fasa gas dan uap) memberikan perubahan sifat yang dapat diukur sebagai representasi dari konsentrasi dan jenis analit. Saat ini cukup banyak aplikasi sensor menggunakan polimer konduktif karena memberikan kemudahan mengenai desainnya yang fleksibel. Polimer konduktif dapat dibentuk menjadi lapisan tipis (film) yang dapat berinteraksi dengan analit gas dan uap menghasilkan output sinyal dalam proses transduksinya (Janata dan Josowicz, 2003).

Polimer konduktif terkenal sebagai sensor untuk alkohol uap air. Alkohol dapat dideteksi untuk keamanan di lingkungan seperti etanol banyak digunakan sebagai bahan dasar pembuatan minuman keras, juga banyak sebagai bahan pembuat plastik, bahan peledak, dan kosmetik. Sensor alkohol dengan bahan polimer memiliki keunggulan yaitu ringan dan mudah dalam proses pembuatannya. Semua polimer merespon terhadap uap air alkohol yang berpengaruh pada perubahan resistansi yang mengalami peningkatan pada rantai alkohol yang pendek (metanol, etanol, dan propanol). Hal ini mengakibatkan perubahan resistansi tergantung dari panjang pendeknya rantai alkohol (Kumar *et al.*, 2006).

Kelebihan polipirol ini adalah kemudahan menumbuhkan bentuk film dengan reaksi polimerisasi secara elektrokimia, memiliki konduktivitas listrik yang cukup tinggi, sifat mekanik yang cukup kuat serta relatif lebih stabil (Subekti, 1993a). Salah satu cara memanfaatkan polipirol sebagai sensor adalah dengan memanfaatkan sifat

konduktansi atau resistansi yang merupakan sifat intrinsik polipirol yang sangat dipengaruhi oleh proses sintesis dan keterlibatan senyawa lain yang dikenal dengan dopan atau pengotor dalam proses sintesisnya, serta gugus fungsional polipirol atau struktur rantai utama polipirol. Salah satu dopan yang digunakan yaitu fluoroborat. Keberadaan dopan dapat meningkatkan konduktivitas listrik polimer dari sintesis polipirol. Dopan polipirol seperti perklorat, tetrafluoroborat, dan heksafluorofosfat memiliki konduktivitas yang rendah dan memisah pada suhu  $> 150^{\circ}\text{C}$  dalam udara dan dopan polimer dengan toluen sulfonat tidak dapat memisah pada suhu sampai  $280^{\circ}\text{C}$  (Ansari, 2006).

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya (Nugroho, 2006) melaporkan bahwa film polipirol dengan  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{Br}^-$  yang dihasilkan memiliki sifat mekanik yang kurang bagus. Sintesis film polipirol yang berlangsung menggunakan dopan  $\text{ClO}_4^-$  ( $\text{NaClO}_4^-$ ) sebagian kecil dari film pada elektroda ada yang rontok. Hal ini terjadi karena ion  $\text{ClO}_4^-$  merupakan pengoksidasi yang sangat kuat. Film polipirol yang dihasilkan tidak memiliki respon yang stabil terhadap uji kelembaban dalam jangka waktu  $3 \times 24$  jam. Namun film polipirol dengan dopan  $\text{BF}_4^-$  ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) memiliki sifat mekanik yang lebih bagus.

Proses elektropolimerisasi merupakan metode yang paling banyak diterapkan untuk menumbuhkan film pada permukaan elektroda logam karena proses ini dapat mengontrol ketebalan film dan didapatkan polimer yang bersih daripada menggunakan proses polimerisasi secara kimia. Metode ini dipilih untuk mempelajari kesetimbangan transfer elektron karena proses oksidasi dan reduksi dapat dilihat melalui diagram arus dan potensial (Sadki *et al.*, 2000).

Penelitian ini menekankan pada pengembangan sensor alkohol dari bahan polipirol dengan menggunakan metode sintesis elektrokimia voltametri dan mengontrol parameter sintesis dengan variasi konsentrasi dopan fluoroborat. Film polipirol yang dihasilkan dikarakterisasi permukaan filmnya dengan menggunakan mikroskop optik. Selain itu dilakukan karakterisasi terhadap respon polipirol hasil

sintesis (perubahan resistansi) dengan cara mengekspos setiap polipirol dengan uap beberapa senyawa alkohol yang berbeda strukturnya, serta mengevaluasi respon polipirol yaitu daerah kerja, sensitivitas dan waktu respon.

### **1.2 Rumusan Masalah**

- 1) Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi dopan fluoroborat pada sintesis polipirol secara voltametri siklik,
- 2) Bagaimana struktur permukaan film polipirol yang dihasilkan dengan menggunakan mikroskop optik,
- 3) Bagaimana perubahan nilai resistansi pada respon film polipirol terhadap senyawa alkohol yang berbeda,
- 4) Bagaimana kerja respon polipirol yang berupa daerah kerja, sensitivitas dan waktu respon.

### **1.3 Batasan Masalah**

- 1) Elektropolimerisasi dilakukan tanpa mengatur temperatur reaksi (dilakukan pada temperatur ruang) dan pH sistem tidak dikontrol,
- 2) Pengujian sensor dilakukan dengan menggunakan uap gas senyawa alkohol.

### **1.4 Tujuan Penelitian**

- 1) Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi dopan fluoroborat pada sintesis polipirol secara voltametri siklik,
- 2) Mengetahui struktur permukaan film polipirol yang dihasilkan dengan menggunakan mikroskop optik,
- 3) Mengetahui perubahan nilai resistansi pada respon film polipirol terhadap senyawa alkohol yang berbeda,

- 4) Mengetahui kerja respon polipirol yang berupa daerah kerja, sensitivitas dan waktu respon.

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat bagi pengembangan sensor untuk analit lainnya, serta dapat menjadi bahan informasi untuk kajian sensor berbasis polimer konduktif.

## BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Sintesis Polimer Konduktif polipirol

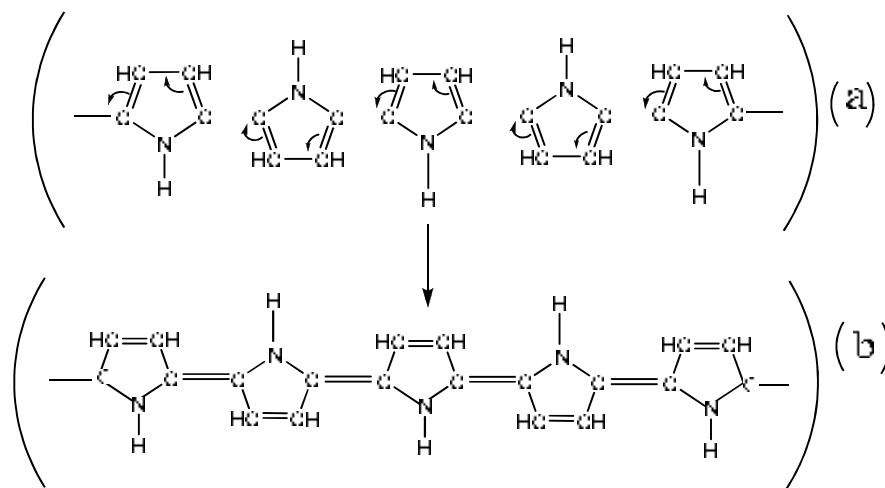
Selama bertahun-tahun polimer organik dianggap sebagai isolator, terbukti banyak material polimer dipakai sebagai isolator pada sistem kelistrikan. Anggapan ini kemudian berubah total ketika telah berhasil disintesis poliasetilen yang mempunyai konduktivitas mencapai  $10^3$ - $10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$  dengan memberikan pengotor (dopan) pada saat dilakukan proses sintesis (Skotheim, 1986). Walaupun telah banyak polimer konduktif yang diteliti, namun polipirol dan turunannya merupakan jenis polimer konduktif yang paling populer.

Polimer merupakan suatu molekul panjang berupa rangkaian atom-atom yang berikatan secara kovalen. Polimer terbentuk melalui polimerisasi, di mana molekul monomer bereaksi secara kimia membentuk untaian linier atau rangkaian tiga dimensi dari untaian polimer. Ikatan kimia dalam suatu untaian polimer adalah sangat kuat, tetapi ikatan antar untaian polimer relatif lemah karena hanya terikat secara *Van der Waals* atau terikat melalui ikatan hidrogen.

Polimer konduktif merupakan polimer yang mampu menghantarkan arus listrik dan memiliki sifat-sifat istimewa, sehingga banyak peneliti yang mengembangkannya. Konduktivitas elektrik dalam film polimer konduktif diperoleh dengan oksidasi (*p-doping*) atau reduksi (*n-doping*), diikuti secara berturut-turut insersi spesies anionik atau kationik (Sadki *et al.*, 2000). Polimer konduktif merupakan material baru hasil kombinasi dari sifat mekanik dan kimia polimer isolator menjadi bahan semikonduktor dan logam dengan sifat listrik dan optisnya (Turcu *et al.*, 2001).

Menurut Heeger, MacDiarmid dan Shirakava (dalam Janata dan Josowich, 2003), suatu molekul dapat ditetapkan sebagai polimer konduktif jika mengandung

ikatan tunggal dan rangkap yang berselang-seling dalam urutan untuk memberikan atau menyediakan pembentukan kondisi delokalisasi elektronik. Gaya penggerak untuk delokalisasi pada kondisi ini adalah digabungkan dengan struktur resonansi terstabilkan pada polimer. Ikatan berselang-seling dikombinasikan dengan pembatasan konsekuensi dalam tingkat delokalisasi yang berperan penting pada pembentukan energi gap yang besar (Janata dan Josowich, 2002). Hal ini memungkinkan adanya dua struktur elektronik yang berbeda, dan terlihat pada ikatan rantainya seperti ditunjukkan pada gambar 2.1. Bentuk (a) menunjukkan polipirol dengan ikatan rantai berupa isolator, sedangkan (b) menunjukkan polipirol dengan ikatan rantai konduktor.



Gambar 2.1 Struktur Elektronik Polipirol; (a) isolator ; (b) konduktor

Polipirol merupakan senyawa heterosiklik yang dapat disintesis secara elektrokimia dengan penambahan pengotor dapat meningkatkan konduktivitas listriknya (Kim *et al.*, 1992). Polipirol adalah polimer konduktif yang banyak digunakan dalam beberapa aplikasi karena memiliki stabilitas sifat yang baik dan dapat dengan mudah disintesis. Kesuksesan pengaplikasian polipirol bergantung pada peningkatan sifat dan pemrosesan material ini (Turcu *et al.*, 2001), dan

karakteristik permukaannya mudah untuk dimodifikasi dengan mengubah jenis dopan yang melekat pada film polipirol selama sintesis berlangsung.

Polimer konduktif polipirol mempunyai struktur kristal yang tidak teratur sehingga dapat digolongkan ke dalam material amorf seperti halnya amorfus semikonduktor. Elektron terlokalisasi pada suatu tempat diantara pita valensi dan pita konduksi (Anderson dalam Subekti, 1993). Bunting *et al.* (1997) mengemukakan bahwa karakter konduktivitas film polipirol terhadap perubahan temperatur lebih mendekati sifat sebagai semikonduktor daripada konduktor logam.

Film polimer konduktif dapat digunakan pada permukaan elektroda dengan oksidasi senyawa aromatik seperti benzena dan heterosiklis. Salah satu senyawa heterosiklis yaitu polipirol yang dapat dibentuk melalui proses elektrokimia. Potensial oksidasi terendah adalah pirol (0,8 V) dibandingkan dengan monomer heterosiklis lainnya. Potensial oksidasinya juga rendah di dalam air. Sebaliknya, polipirol lebih mudah disintesis dalam larutan yang mengandung air (*aqueous*) dan tidak mengandung air (*non-aqueous*) (Diaz dan Bargon, 1986). Kenyataannya polipirol merupakan polimer konduktif yang jarang digunakan dalam larutan yang mengandung air (*aqueous*) (Moss B, 1993).

Polipirol adalah polimer konduktif paling populer dan secara luas telah dipelajari. Hal ini karena polipirol termasuk polimer yang memiliki sifat penghantar arus listrik, konduktivitas tinggi, memiliki sifat mekanik yang baik dan relatif mudah dibuat. Selain itu alasan kuat mempelajari polipirol, karena terdapat fakta bahwa monomer pirol mudah dioksidasi dan mudah larut dalam air. Disamping polipirol, polimer konduktif yang telah dikenal adalah poli(fenilen), poliasetilen, politiofen dan poli(sulfinitrida) (Subekti, 1993b; Sadki *et al.*, 2000).

### 2.1.1 Monomer Pirol

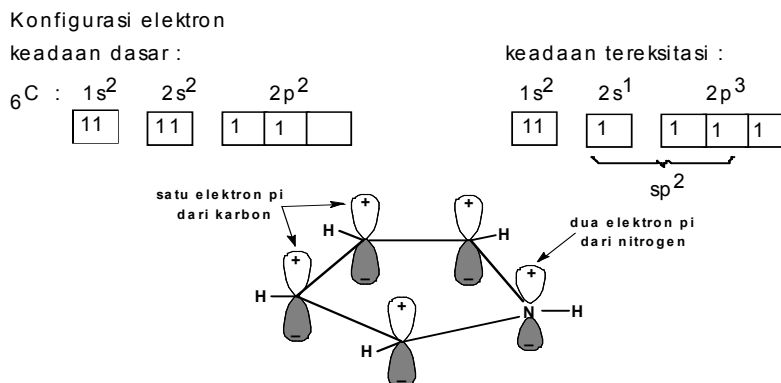
Pirol adalah cairan tanpa warna dengan bau yang digambarkan seperti kloroform. Pirol bersifat gelap jika bereaksi dengan udara. Pirol dapat larut dalam air (8 gram dalam 100 gram H<sub>2</sub>O pada suhu 25 °C) tetapi mudah larut dalam larutan organik dan sukar larut dalam larutan alkali, tetapi melarut secara perlahan dalam asam dengan polimerisasi (Fund, 1986).

Tabel 2.1 Sifat Fisik Pirol

No.	Sifat fisik	Harga
1.	BM	67,1
2.	Titik Didih (°C)	130,0
3.	Rapat Jenis (gr/cm <sup>3</sup> )	2,3
4.	Temperatur Kritis (°C)	366,0
5.	Indeks Refraksi	1,5
6.	Titik Lebur (°C)	24,0
7.	Konstanta Dielektrik pada 20 °C	8,0

Sumber : Mark *et al*, Tahun 1968

Pirol merupakan amina heterosiklik yang mempunyai sistem cincin aromatik heterosiklik. Agar suatu heterosikel dengan cincin-lima anggota bersifat aromatik, heteroatom itu harus memiliki dua elektron untuk disumbangkan ke awan  $\pi$  aromatik (Fessenden dan Fessenden, 1989), karena cincin karbon merupakan bagian negatif untuk suatu molekul pirol, karbon-karbon ini teraktifkan terhadap serangan elektrofilik, tetapi terdeaktifkan terhadap serangan nukleofilik (Fund, 1986).



Gambar 2.2 Struktur pirol berdasarkan teori Lewis



## 2.2 Elektropolimerisasi Pirol

Polimer konduktif dapat disintesis dengan beberapa teknik, diantaranya adalah teknik pirolisis (Pope, 1966), teknik katalisis Ziegler-Natta (Nalwa, 1997), teknik elektropolimerisasi (Diaz *et al.*, 1979), dan polimerisasi kondensasi (Ku dan Liepins, 1987). Teknik elektropolimerisasi menjadi semakin populer karena kemudahan dan kesederhanaannya dibanding dengan teknik pirolisis atau katalisis. Polimer konduktif yang sering disintesis dengan cara ini adalah polipirol. Sel elektropolimerisasi yang digunakan biasanya terdiri atas sel elektrokimia wadah tunggal yang mempunyai dua elektroda. Anoda yang dipakai dapat berupa platina, sedang katodanya adalah logam emas, walaupun kombinasi yang lain masih dapat dilakukan. Elektrolit yang digunakan adalah 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  dalam asetonitril. Konsentrasi pirol yang akan dipolimerisasi berkisar antara 0.006 M-0.1 M. Proses elektropolimerisasi dapat dilakukan secara galvanostatik atau potentiostatik (Persaud dan Siswoyo, 2000).

### 2.2.1 Metode Elektropolimerisasi

Metode sintesis polimer secara elektrokimia dapat dibedakan menjadi tiga, yaitu : potensiostatik (potensial-konstan); galvanostatik (arus-konstan); potensiodinamik (potensial-terkontrol, seperti voltametri siklik). Tegangan yang dipakai dalam penelitian ini adalah berubah-ubah dan terkontrol (siklik) atau potensiodinamik. Ini disebabkan metode potensiodinamik (*cyclic voltammetry*) lebih bebas dalam polimerisasi polipirol dibandingkan potensiostat. (Sadki *et al.*, 2000).

Metode potensiodinamik (Voltametri siklik) adalah metode elektropolimerisasi dengan memberikan tegangan yang terkontrol pada sel elektrokimia (Sadki *et al.*, 2000). Metode ini menggunakan sistem tiga sel elektroda dan bekerja pada tegangan elektroda kerja (WE) tetap terhadap elektroda acuan (RE). Reaksi yang diinginkan dapat dikontrol dengan pemberian potensial katoda dan

anoda yang tepat terhadap elektroda acuan. Prinsip kerja ini merupakan metode dari potensiodinamik. Metode ini sangat berguna untuk sistem yang memiliki reaksi *multi step* atau mengandung spesies elektroaktif lainnya.

Oksidasi dan reduksi secara simultan terjadi saat arus melalui sel elektrolisis. Elektrolisis berlangsung terjadi ion positif atau kation ke katoda (terjadi reaksi reduksi) sedangkan ion negatif atau anion bergerak menuju anoda (terjadi reaksi oksidasi). Pertukaran ion positif dan negatif ini yang mengawali terjadinya untaian polimer. Perpindahan elektron memungkinkan terbentuknya reaksi gandingan (*coupling*) demikian seterusnya, sehingga untaian polimer terbentuk karena elektron secara terus-menerus mengalir (Fund, 1986).

Persiapan dalam proses elektrokimia polimer konduktif merupakan proses yang kompleks dan luas, serta kualitas dari hasil film polimer dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti : konsentrasi monomer atau elektrolit, kondisi sel, pelarut, elektroda, aplikasi potensial, temperatur, dan pH semuanya berpengaruh sangat kuat dalam reaksi elektro-oksidasi dan kualitas film, sehingga tidak mudah untuk optimasi dalam satu eksperimen. Metode elektrokimia pada polipirol disintesis dari proses oksidasi dan tahap dari dopan. Potensial yang sesuai pada polimerisasi ( $E \geq 0,65$  V vs. Ag/AgCl).

### 2.2.2 Faktor yang mempengaruhi elektropolimerisasi

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi elektropolimerisasi adalah sebagai berikut :

#### a) Substitusi monomer

Monomer dioksidasi secara kontinyu sampai terbentuk film polimer elektroaktif pada permukaan elektroda untuk elektropolimerisasi klasik. Oksidasi monomer terjadi pada potensial yang lebih tinggi dari proses redoks polimer, sehingga kemungkinan terjadinya reaksi samping yang mencakup *crosslinking*

semakin besar. Satu kelemahan pirol adalah tersedianya situs penggabungan pada posisi  $\beta$ . Waltman *et al.*, (1984) menjelaskan bahwa penggabungan posisi  $\beta$ - ( $\beta$ -*coupling*) mengarah pada pemecahan konjugasi backbone polimer yang pada akhirnya akan memperlebar gap pita energi dan menurunkan konduktivitas polimer (Sadki *et al.*, 2000).

b) Pengaruh elektrolit

Satu parameter penting yang sangat berpengaruh pada sifat fisika dan morfologi polipirol adalah kemurnian dan konsentrasi dari dopan yang menyumbangkan sekitar 30 % dari berat film polipirol. Pemilihan elektrolit didasarkan atas solubilitas dan nukleofilitasnya, sedangkan potensial oksidasi anion harus lebih besar dari monomer. Dopan bisa senyawa organik atau anorganik. Ukuran dopan mengontrol struktur mikro dan porositas polimer serta menentukan kemampuan anion untuk berdifusi kedalam polimer selama proses redoks. Kemurnian anion berdampak pada mutu film yang dihasilkan dan tergantung pada sifat hidrofobik anion, dan berinteraksi antara dopan dan polimer (Sadki *et al.*, 2000).

Kasim *et al.* (1994) dalam (Sadki *et al.*, 2000) menjelaskan bahwa dalam larutan berair penggunaan anion sulfat aromatik memberikan polimer konduktif yang stabil dengan sifat mekanik yang baik daripada penggunaan anion perklorat, karena interaksi hidrofobiknya dengan air, satu bagian dari anion organik membentuk ikatan polimer yang paralel terhadap permukaan elektroda. Kuwabata *et al.* (1998) dalam (Sadki *et al.*, 2000) menjelaskan bahwa peningkatan kebebasan dari anion menyebabkan konduktivitas polimer menurun, karena meningkatnya interaksi muatan positif polimer dengan anion, sedangkan keasaman anion meningkatkan konduktivitas polimer.

Selain pengaruh dari ukuran anion, ukuran kation yang berasosiasi dengan anion juga memberikan pengaruh yang besar. Ukuran kation (seperti tetraalkilamonium) dapat berpengaruh pada konduktivitas polimer. Kation yang berukuran besar memberikan konduktivitas yang lebih besar (Sadki *et al.*, 2000).

c) Pengaruh pelarut

Pembentukan film sangat dipengaruhi oleh kekuatan interaksi antara pelarut dan radikal kation. Sifat dasar pelarut adalah faktor prinsip yang mempengaruhi selektivitas dalam pembentukan polimer. Di lain hal, polaritas dapat mempengaruhi kekuatan interaksi antara pelarut dan anion elektrolit (dopan). Ko *et al.* (1990) dalam (Sadki *et al.*, 2000) menjelaskan bahwa film yang dipreparasi dengan pelarut yang tidak mengandung air (*non-aqueous solution*), misalnya asetonitril, lebih homogen, memiliki porositas dan konduktivitas yang lebih baik daripada pelarut yang mengandung air (*aqueous solution*). Film yang dipreparasi dengan pelarut yang mengandung air akan diganggu oleh molekul air selama reaksi berlangsung sehingga menyebabkan morfologi film tidak teratur dan sifat fisik yang buruk.

d) Pengaruh metode elektropolimerisasi

Otero dan DeLarreta (1988) dalam (Sadki *et al.*, 2000) menunjukkan bahwa pemilihan metode elektrokimia mempengaruhi morfologi, penampilan dan keadesifan dari polimer. Tipe polimer yang tidak adesif terbentuk jika digunakan potensial atau arus yang konstan. Perlu dicatat bahwa film yang dihasilkan memiliki homogenitas yang masih rendah dan sebagian kecil elektrolit berada diantara permukaan elektroda dan polimer. Sisi lain dengan menggunakan polarisasi, film yang dihasilkan hitam berkilau, sangat adesif, dan memiliki permukaan yang lembut dan homogen.

e) Pengaruh pH

Walaupun potensial oksidasi tidak tergantung pada pH, pH mempunyai pengaruh terhadap reaktivitas dan stabilitas polipirol yang terbentuk pada elektroda. Umumnya, setelah proses oksidasi pada permukaan elektroda dihasilkan proton yang secara langsung meningkatkan pH disekitar elektroda. pH yang relatif rendah umumnya memberikan proses polimerisasi yang baik. Namun, pH yang sangat rendah akan berakibat rendahnya konduktivitas karena katalis asam membentuk trimer nonkonjugasi yang bereaksi lebih lanjut bergabung dengan polipirol, berdifusi

ke dalam larutan. Kondisi asam, *insertion* dan *deinsertion* dopan ke dalam film dapat terjadi, namun dalam kondisi basa anion akan digantikan oleh hidroksida dari larutan (Sadki *et al.*, 2000).

Stabilitas polipirol dalam larutan berair bergantung pada pH. Polipirol dapat mengalami proses protonasi (konduktivitas meningkat) dalam kondisi asam (pKa ~ 2-4) dan dalam kondisi basa (pKa ~ 9-11) mengalami deprotonasi (konduktivitas menurun) (Pei dan Qian dalam Sadki *et al.*, 2000).

f) Pengaruh temperatur

Temperatur elektropolimerisasi berpengaruh pada kinetika polimerisasi seperti halnya konduktivitas dan sifat mekanik dari film. Konduktivitas film akan lebih tinggi pada temperatur yang rendah dalam larutan berair propilena karbonat. Satoh *et al.* (1991) dalam (Sadki *et al.*, 2000) melaporkan bahwa film polipirol memiliki konduktivitas paling besar ( $500 \text{ Scm}^{-1}$ ) pada temperatur  $10^\circ\text{C}$ .

### 2.2.3 Pelarut

Sejumlah pelarut baik encer maupun pekat, telah banyak digunakan untuk elektropolimerisasi pirol. Hal ini penting karena pelarut harus mampu melarutkan elektrolit pendukung. Pelarut yang sering digunakan adalah asetonitril, propilena karbonat (Sadki *et al.*, 2000).

Tabel 2.2 Sifat Fisik Asetonitril

No.	Sifat fisik	Harga
1.	BM (g/mol)	41,05
2.	Titik Didih ( $^\circ\text{C}$ )	82
3.	Densitas (gr/mL)	0,786
4.	Wujud	tidak berwarna
5.	pKa	25
6.	Titik Lebur ( $^\circ\text{C}$ )	-45
7.	Momen Dipol (D)	3,92
8.	Rumus molekul	$\text{CH}_3\text{CN}$

Sumber : Wikipedia (2009)

Pelarut berupa cairan pada suhu kamar dan tekanan satu atmosfer paling berguna karena mudah dikelola, selain itu juga diinginkan agar pengukuran atau reaksi kimia bisa terjadi di atas maupun di bawah suhu kamar. Seperti tampak pada tabel 2.3 maka air, asetonitril, dan dimetil formida merupakan contoh yang baik digunakan sebagai pelarut.

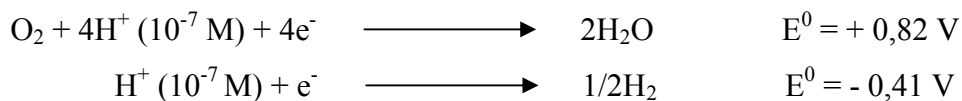
Kemampuan zat cair melarutkan zat padat ion sangat bergantung tetapan dielektriknya ( $\epsilon$ ), walaupun tidak semata-mata demikian. Kemampuan suatu pelarut menjaga zat terlarut tetap dalam larutan sangat bergantung kepada kemampuannya mensolvasi partikel-partikel terlarut, yaitu secara kimia mengadakan interaksi antara pelarut dan zat terlarut.

Tabel 2.3 Sifat-sifat Beberapa Pelarut

No.	Pelarut	Rumus	Ruah cairan	$\epsilon/\epsilon_0$
1.	Air	H <sub>2</sub> O	0-100	82
2.	Asetonitril	CH <sub>3</sub> CN	-45-82	38
3.	Dimetil formida	HC(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-61-153	38

Sumber : Cotton dan Wilkinson Tahun 1980

Air sangat luas digunakan dalam elektrokimia, karena tetapan dielektrik dan kemampuan mensolvasi tinggi, pelarut ini melarutkan banyak elektrolit. Daya hantar intrinsiknya rendah. Daerah kestabilan redoks cukup luas, seperti tampak pada potensial berikut :



(Cotton dan Wilkinson, 1980)

Pelarut mempunyai pengaruh besar dalam menghasilkan produk reaksi elektrooksidasi. Sebagaimana dapat dilihat dalam tabel 2.4 untuk reaksi elektrokimia pirol, beberapa variasi pelarut dapat digunakan. Tabel 2.4 menunjukkan monomer

pirol dengan konsentrasi 0,01 M dioksidasi pada elektroda platina (Diaz dan Bargon dalam Skotheim, Ed. 1986).

Tabel 2.4 Efek Pelarut pada Kualitas Film Polipirol

No.	Pelarut/elektrolit (0,1 M)	Kualitas film	Konduktivitas ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
1.	Asetonitril/ tetraetil amonium tetrafluoroborat	Film baik	50
2.	Asetonitril/asam toluensulfonat	Film baik	50
3.	Butanon/tetraetil amonium tetrafluoroborat	Film baik	40
4.	Dimetil formamida/asam toluensulfonat	Film baik	20
5.	Etanol/asam sulfat	Film baik	3

Sumber : Diaz dan Bargon dalam Skotheim, Ed. 1986

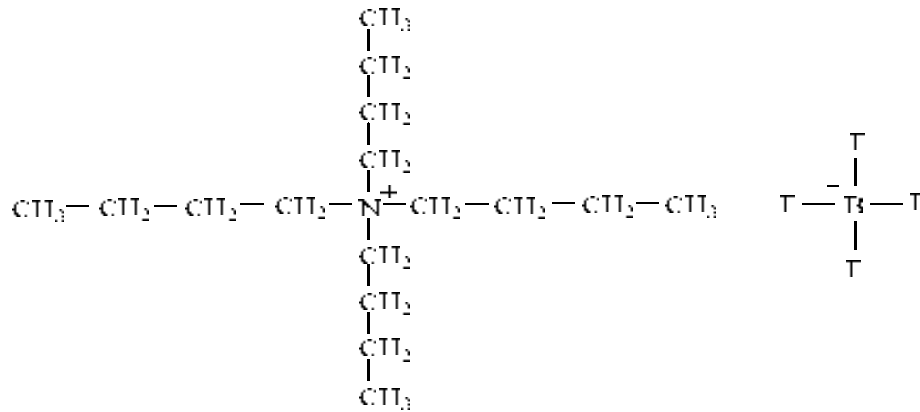
#### 2.2.4 Dopan Tetrabutylamonium Tetrafluoroborat ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ )

Semua jenis dopan berupa akseptor elektron seperti pentafluorida, arsenat atau halogen, atau donor-donor elektron seperti logam alkali. Konduktivitas film berubah dengan berubahnya konsentrasi dopan. Doping juga bisa mengefektifkan penyusunan ulang ikatan-ikatan rangkap dua dari polimer-polimer nonkonjugasi (misalnya, poliisoprena) menjadi polimer konduktif yang terkonjugasi (Thakur dalam Steven, 2001). Beberapa polimer konduktif ini adalah poliasetilena polipirol, politiofen, polianilin, poli(p-fenilena), poli(sulfunitrida) dan lainnya. Konduktivitas polimer dapat mencapai harga konduktivitas setinggi bahan semikonduktor atau logam ketika diberikan suatu pengotor (dopan) (Skotheim, Ed. 1986).

Tabel 2.5 Film Polipirol dengan Dopan Berbeda

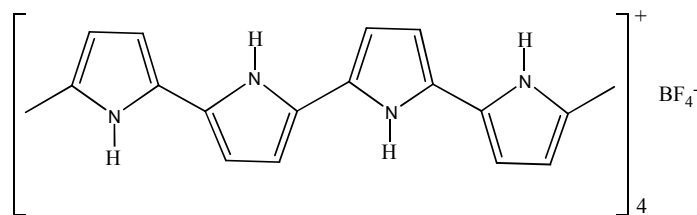
No.	Dopan	Level okdidasi	Massa jenis ( $\text{g cm}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )
1.	Tetrafluoroborat	0,25-0,32	1,48	30-100
2.	p-toluensulfonat	0,32	1,37	20-100
3.	Heksafluoroarsenat	0,25-0,32	1,48	30-100
4.	Heksafluorofosfat	0,25-0,32	1,48	30-100

Sumber : Diaz dan Bargon dalam Skotheim Ed. Tahun 1986



Gambar 2.3 Struktur Dopan Tetraetilamonium Tetrafluoroborat ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ )

Film polipirol dibuat stoikiometri polimerisasi dalam suatu larutan elektrolit yang berisi tetraetilamonium tetrafluoroborat, dengan konduktivitas dalam range (40-100)  $\text{Scm}^{-1}$ . Elektropolimerisasi dari polipirol, poli-N-metilpirol, dan poli-N-fenilpirol telah sukses dilakukan dengan dopan tetraetilamonium tetrafluoroborat ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) dalam pelarut asetonitril (Diaz *et al.*, 1981; Persaud dan Siswoyo, 2000).



Sumber: Persaud dan Siswoyo Tahun 2000

Gambar 2.4 Polipirol dengan dopan tetrafluoroborat

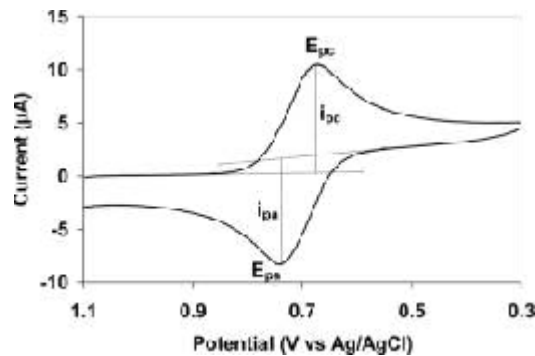
### 2.2.5 Metoda Voltametri

Voltametri merupakan metoda elektrokimia yang mengamati perubahan arus dan potensial. Potensial divariasikan secara sistematis sehingga zat kimia tersebut, mengalami oksidasi dan reduksi dipermukaan elektroda. Voltametri salah satu elektroda pada sel elektrolitnya terpolarisasi. Pengembangan pada sistem tersebut



diikuti dengan kurva arus tegangan. Metode ini umum digunakan untuk menentukan komposisi dan analisis kuantitatif larutan.

Voltametri siklik merupakan metode elektropolimerisasi dengan memberikan tegangan pada sel elektrokimia. Voltametri didasarkan pada pengukuran arus listrik yang dihasilkan oleh sel elektrokimia dipolarisasi pada potensial tertentu. Voltametri bagian kelompok elektroanalisis yang mengkaji informasi tentang analit dari pengukuran arus ( $i$ ) sebagai fungsi potensial ( $E$ ) pada kondisi dimana elektroda indikator atau working elektrode mengalami polarisasi. Potensial diukur antara elektroda pembanding dan elektroda kerja, sedangkan arus diukur antara elektroda kerja dan elektroda bantu. Data ini kemudian diplotkan sebagai arus ( $i$ ) Vs potensial ( $E$ ). Potensial reduksi ( $E_{pc}$ ) dan potensial oksidasi ( $E_{pa}$ ) sementara untuk arus reduksi ( $i_{pc}$ ) dan arus oksidasi ( $i_{pa}$ )



Gambar 2.5 Siklik Voltammogram

Sel voltametri, terdiri dari 3 elektroda yaitu elektroda pembanding, elektroda kerja, dan elektroda bantu. Elektroda kerja pada voltametri tidak bereaksi, akan tetapi merespon elektroda aktif apa saja yang ada dalam sampel. Pemilihan elektroda bergantung pada besarnya range potensial yang diinginkan untuk menguji sampel.

### 2.2.6 Elektroda Kerja

Elektroda kerja merupakan elektroda tempat terjadinya reaksi yang diinginkan (Underwood, 1986). Pemilihan elektroda harus mempertimbangkan komponen dari sistem yang teroksidasi. Potensial elektroda selalu didefinisikan relatif terhadap suatu elektroda standar. Potensial elektroda ini didefinisikan sama dengan referensi 0.00 V. Potensial akan lebih meyakinkan jika diukur dengan referensi kedua seperti elektroda kalomel jenuh yang mempunyai potensial +0.2414 V relatif terhadap elektroda hidrogen standar (Bard dan Faulker, 1980). Potensial oksidasi pirol adalah 1.2 V (Diaz *et al.*, 1981). Menghindari oksidasi pada elektroda (korosi) dan agar monomer dapat teroksidasi potensial elektroda harus lebih besar atau sama dengan potensial reduksi dari pirol.

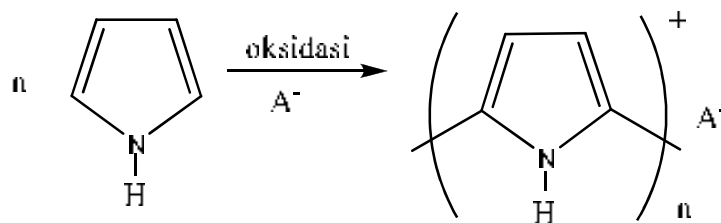
### 2.3 Sensor Gas Berbasis Polimer Konduktif

Polimer konduktif banyak dipakai sebagai sensor gas atau sensor aroma. Polimer konduktif telah digunakan untuk mendeteksi gas-gas industri pada temperatur ruangan. Film tipis polipirol menunjukkan kenaikan resistansinya ketika berinteraksi dengan amonia 0,1% dan sebaliknya menunjukkan penurunan resistansi ketika berada di lingkungan 0,1% nitrogen dioksida atau 0,1% hidrogen sulfida (Miasik *et al.*, 1986). Beberapa senyawa lain yang dapat merubah konduktivitas polipirol misalnya sulfur dioksida, metil amina, amonia, dan air (Siswoyo, 1996). Hambatan film polipirol juga berubah dengan adanya uap metanol. Hambatan polipirol berubah dengan cepat dan reversibel pada temperatur kamar bergantung pada lama kontak sisi dalam atau perubahan film. Salah satu kelemahan dari sensor polimer konduktif ini adalah rendahnya tingkat kespesifikan dimana sensor ini merespon terhadap beberapa gas atau uap (Bartlett dan Ling-Chung, 1989).

Interaksi antara gas atau uap dengan polipirol menyebabkan dua macam respon perubahan konduktivitas. Yang pertama, diketahui bahwa gas yang bersifat

nukleofilik akan menyebabkan penurunan konduktivitas polimer, sedangkan gas-gas elektrofilik berakibat sebaliknya. Dilain pihak juga ditemukan bahwa gas atau uap tertentu akan bersifat “*solvent type action*” terhadap polimer, yang menyebabkan perubahan dimensi atau ukuran dari polimer disertai perubahan konduktivitas polimer (Slater *et al.*, 1992).

Interaksi molekul gas dengan permukaan polimer konduktif belum dipahami secara luas, dan pada kenyataannya ada banyak macam mekanisme respon. Jika suatu gas yang bersifat elektrofil berinteraksi dengan permukaan, maka akan menyebabkan elektron tertarik dari permukaan sehingga menyebabkan naiknya hantaran. Jika yang berinteraksi gas nukleofil maka akan terjadi sebaliknya dan akan menyebabkan penurunan hantaran kecuali pada senyawa metanol.



Gambar 2.6 Proses Elektropolimerisasi Pirol

#### 2.4 Polimer Konduktif Polipirol sebagai Sensor Alkohol

Berawal dari studi kespesifikan respon array sensor yang terdiri dari 32 polimer konduktif terhadap beberapa uap dari senyawa organik volatil (metanol, etanol, propanol, butanol, toluen dan etil asetat) dan uap air, telah ditemukan bahwa hampir semua anggota array tersebut memberikan respon perubahan besarnya resistansi terhadap senyawa-senyawa tersebut. Responnya linear pada range kelembaban absolut antara 2 dan 16 g/m<sup>3</sup> (Siswoyo, 1996). Karakterisasi selanjutnya terhadap respon dari array sensor tersebut telah dilakukan dan ditemukan bahwa butanol memberikan respon yang besarnya setara dengan respon yang berasal dari

uap air (Siswoyo, 2005). Dilaporkan juga bahwa resistansi polipirol berubah dengan adanya uap metanol dengan responnya yang cepat dan reversibel pada temperatur ruangan (Bartlett *et al.*, 1989).

Hubungan antara waktu perlakuan dan konsentrasi uap metanol dengan besarnya perubahan resistansi sangat konsisten. Dikemukakan oleh beberapa peneliti bahwa peningkatan tingkat kespesifikan polimer konduktif mungkin pula dapat diatur melalui proses sintesisnya, jenis monomer serta turunannya, jenis dopan dan konsentrasinya (Bartlett and Ling-Chung, 1989). Suatu studi terhadap sintesis polipirol secara elektrokimia diperoleh hasil bahwa dengan dopan klorida dan bromida, polimer ini mampu berperan sebagai sensor kelembaban dengan respon yang linear pada range kelembaban relatif 30-90%, namun dilaporkan bahwa stabilitas responnya hanya bertahan dalam waktu yang relatif pendek (+/- 10 hari) dalam suatu uji yang berkelanjutan (Siswoyo, *et.al*, 2006). Selanjutnya pengujian beberapa kandidat sensor kelembaban dengan material utama polipirol yang di dopan dengan garam-garam organik, terhadap beberapa senyawa interferen menunjukkan bahwa metanol memberikan pengaruh tertinggi terhadap perubahan resistansi polipirol, sementara pengaruh terkecil berasal dari 2-propanol (Siswoyo *et al.*, 2007).

Berawal dari informasi dan studi pendahuluan di atas, penelitian ini dilakukan untuk mempelajari variasi konsentrasi dopan fluoroborat terhadap karakteristik resistansi polipirol dan diharapkan untuk memperoleh suatu polimer konduktif polipirol dengan tingkat kespesifikan respon yang tinggi terhadap senyawa alkohol tertentu.