



Vapor Phase Polymerization of Pyrrol on the Surface of Photo Paper as a pH Sensor

Hoirun Nisa ✉, Cepi Kurniawan

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima : 24-04-2024

Disetujui : 25-06-2024

Dipublikasikan : 26-08-2024

Keywords:

Kertas foto
sensor pH
polimerisasi
siklik voltametri (CV)

Abstrak

Polipirol merupakan polimer konduktif heterosiklik bermuatan positif yang mengandung nitrogen dalam bentuk teroksidasi, memiliki sifat konduktif, mudah disintesis dan stabilitas yang baik pada suhu kamar. Beberapa aplikasi telah dilaporkan, salah satunya digunakan untuk sensor pH. Penelitian ini menggunakan metode polimerisasi fase uap, dimana monomer diperkenalkan ke substrat berlapis oksidan dalam bentuk uap. Penelitian ini menggunakan kertas foto termodifikasi polipirol dengan oksidator FeCl_3 , KMnO_4 dan dopan HCl. Untuk mengetahui aktivitas sensor pH, dilakukan metode siklik voltametri. Hasil terbaik dari permukaan kertas foto yang dihasilkan serta kestabilan polipirol pada permukaan kertas foto yaitu menggunakan oksidan FeCl_3 dan dopan HCl, sedangkan dengan oksidan KMnO_4 , kestabilan polipirol di permukaan kertas kurang. Dengan dopan HCl memiliki nilai resistivitas yang lebih rendah dibandingkan tanpa dopan HCl. Elektroda dari kertas foto termodifikasi polipirol ini mampu mendeteksi aktivitas sensor pH dalam pH asam (rendah) dengan range kisaran resistivitas yaitu sebesar $1 \times 10^{-5} \Omega$ sampai dengan $5 \times 10^{-5} \Omega$. Hasil pengujian SEM diamati pada permukaan kertas foto sebelum polimerisasi berpori dan tidak merata, sedangkan setelah polimerisasi teramati berkurangnya kekasaran permukaan pada kertas.

Abstract

Polypyrrole is a positively charged heterocyclic conductive polymer that contains nitrogen in oxidized form, has conductive properties, is easy to synthesize and has good stability at room temperature. Several applications have been reported, one of which is used for pH sensors. This research uses a vapor phase polymerization method, where the monomer is introduced to an oxidant-coated substrate in vapor form. This research uses photo paper modified by polypyrrole with FeCl_3 oxidizer, KMnO_4 and HCl dopant. To determine the activity of the pH sensor, the cyclic voltammetry method was carried out. The best results from the surface of the photo paper produced as well as the stability of polypyrrole on the surface of the photo paper using FeCl_3 oxidant and HCl dopant, while with KMnO_4 oxidant, the stability of polypyrrole on the paper surface is less. With HCl dopant it has a lower resistivity value than without HCl dopant. This electrode from polypyrrole modified photo paper is capable of detecting pH sensor activity in acidic (low) pH with a resistivity range of $1 \times 10^{-5} \Omega$ up to $5 \times 10^{-5} \Omega$. The SEM test results observed that the surface of the photo paper before polymerization was porous and uneven, whereas after polymerization it was observed that the surface roughness on the paper was reduced.

Pendahuluan

Salah satu jenis polimer yang memiliki kemampuan untuk menghantarkan listrik adalah polimer konduktif. Bahan polimer konduktif ini mampu mengalami perubahan dalam sifat optik dan listrik yang dapat terulang kembali (*reversible*) melalui reaksi redoks dan dopan-dedopan atau protonasi-deprotonasi, sehingga memiliki potensi besar untuk aplikasi di berbagai bidang seperti optoelektronik, biosensor, *electrochromic displays*, dan sensor kimia (Abdulla & Abbo, 2012). Polimer konduktif merupakan jenis semikonduktor anorganik yang karakteristik listriknya bergantung pada struktur pita. Apabila celah pita sempit, konduktivitas terjadi melalui eksitasi termal elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Sebaliknya, jika celah pita terlalu lebar, eksitasi termal pada suhu kamar tidak cukup untuk mendorong elektron melintasi celah sehingga bahan tersebut disebut sebagai isolator (Sharma *et al.*, 2016).

Salah satu jenis polimer konduktif yaitu polipirol (PPy). Polipirol (PPy) termasuk dalam kategori polimer konduktif heterosiklik yang memiliki muatan positif dan mengandung nitrogen dalam bentuk teroksidasi. PPy juga dikenal sebagai bahan yang tidak beracun dan memiliki potensi biokompatibilitas (Rahaman *et al.*, 2018); (Pang *et al.*, 2021). Selain itu, PPy mudah disintesis, stabilitas yang baik pada suhu kamar dan memiliki konduktivitas listrik yang tinggi (Yang *et al.*, 2020). Polipirol (PPy) dapat dengan mudah di polimerisasi kimia yaitu dengan polimerisasi fase uap (VPP). Polimerisasi fase uap merupakan metode di mana monomer diperkenalkan ke substrat yang telah dilapisi oksidan dalam bentuk uap (Lawal & Wallace, 2014). Keunggulan polimerisasi ini yaitu pengendapan polimer pada substrat yang sangat sederhana, mudah, dan efektif (Majumdar *et al.*, 2020).

Kemampuan penginderaan PPy sebagian besar ditentukan oleh sifat konduktivitasnya. Oleh karena itu peningkatan konduktivitas menjadi faktor penting dalam meningkatkan kemampuan penginderaan sensor berbasis PPy. Umumnya, dopan meningkatkan konduktivitas, sehingga pembawa muatan dalam rantai polimer akan meningkat (Majumdar *et al.*, 2020). Dopan polimer konduktif menghasilkan modifikasi pada struktur elektroniknya, yaitu memperkenalkan pembawa muatan sehingga menghasilkan keadaan elektronik baru dalam celah pita (Sharma *et al.*, 2016). Penambahan dopan pada polimer polipirol berfungsi sebagai dopping proton. Proses dopping ini mengubah kerapatan elektron pada ikatan terkonjugasi, menghasilkan perubahan konduktivitas polimer dari semikonduktif menjadi konduktif (Abus *et al.*, 2013).

Salah satu kegunaan dari senyawa polipirol adalah sebagai sensor pH. pH memiliki peran fisiologis yang signifikan dalam konteks di alam dan juga pada manusia terutama dalam proses kimia, biokimia, kimia klinis, dan studi ilmu lingkungan. Penggunaan pH melibatkan berbagai aplikasi yang mencakup dalam sektor industri seperti makanan, obat-obatan, tekstil, farmasi (Khan *et al.*, 2017). pH juga memiliki peran penting dalam pemantauan lingkungan terutama dalam menilai kualitas air karena mempengaruhi kehidupan pada tumbuhan dan hewan di dalam perairan. Di dalam sektor pertanian, pH juga memiliki fungsi signifikan karena pertumbuhan optimal pada tanaman terjadi pada kondisi pH yang mendekati netral. Oleh karena itu, diperlukan pengembangan teknik yang efektif untuk mengukur pH untuk mendukung berbagai aplikasi tersebut.

Pengukuran elektrometri adalah cara pengukuran yang paling cocok digunakan untuk pengukuran sensor pH. Prinsip pengukuran cara elektrometri ini sangat bergantung pada nilai konduktivitas ataupun nilai resistensi. Ketika sensor semakin konduktor atau konduktif maka H^+ dan OH^- dapat bergerak dengan cepat sehingga nilai resistensi atau hambatan semakin kecil. Sebaliknya, jika resistensi nya kecil maka sensor akan melaju cepat. Begitupun sebaliknya apabila nilai resistensi besar maka sensor akan bergerak dengan kecepatan yang lebih lambat dikarenakan hambatan besar. Salah satu metode yang banyak digunakan adalah voltametri siklik. Voltametri siklik (CV) merupakan metode elektrokimia yang efektif dan biasa digunakan dalam menyelidiki proses reduksi dan oksidasi pada spesies molekul (Elgrishi *et al.*, 2017). CV juga dapat digunakan untuk mempelajari reaksi kimia yang diawali oleh transpor elektron. Dalam CV struktur dasar terdiri dari tiga jenis elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda lawan dan elektroda referensi. Dalam pengukuran voltametri, dengan mengukur arus serta menerapkan potensial pada elektroda kerja, memberikan informasi mendetail tentang suatu analit tertentu.

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dalam penelitian ini memiliki fokus pada pengembangan sensor pH menggunakan kertas foto yang dimodifikasi polipirol melalui metode polimerisasi fase uap dengan bantuan jenis oksidan berupa $FeCl_3$ dan $KMnO_4$ serta dengan atau tanpa penambahan dopan HCl. Fungsi utama oksidan adalah untuk menarik proton dari molekul pirol tanpa membentuk ikatan koordinasi yang kuat, baik dengan substrat maupun dengan produk akhir (Sharma *et al.*, 2016). Oksidan juga diperlukan untuk mengoksidasi monomer dengan zat pengoksidasi sehingga menyebabkan terbentuknya polimerisasi. Sedangkan Dopan umumnya meningkatkan konduktivitas dan pembawa muatan dalam rantai polimer. Dopan dalam melakukan polimer seperti PPy menghasilkan polaron dan bipolaron sebagai pembawa muatan. Pergerakan pembawa muatan di sepanjang rantai PPy mengembangkan konduktivitas rantai PPy (Majumdar *et al.*, 2020).

Metode

Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah reaktor berupa tempat kaca, labu alas bulat 100 mL, gelas kimia, spatula, neraca analitik, labu ukur 100 mL, pipet tetes, volt meter, pengaduk kaca, pipet volume 25 mL, pipet ukur 25 mL, *ball* pipet, kaca arloji, dan pH meter. Alat instrumentasi berupa menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) *PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06* dan *Scanning Electron Microscope* (SEM) (JEOL JSM-6510LA). Bahan yang digunakan adalah kertas foto silky Fujifilm, FeCl₃ (*Merck*, Mr=162,20 g/mol), KMnO₄ (*Merck*, Mr=158,06 g/mol), pirol (*Merck*, Mr=67,09 g mol⁻¹), HCl 32% (*Merck*, Mr= 36,46 g/mol), NaOH (*Merck*, Mr= 40 g/mol), K₃Fe(CN)₆ (*Merck*, Mr= 329,24 g/mol), Na₂SO₄ (*Merck*, Mr= 142,04 g/mol) aquades, dan larutan uji pH 1 sampai pH 14.

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah Perbedaan jenis oksidator yaitu FeCl₃ dan KMnO₄ dan perbedaan pemakaian dopan HCl yaitu dengan dopan HCl dan tanpa dopan HCl. Variabel terikat dalam penelitian ini adalah resistivitas (hambat jenis), jumlah polipirol dan hasil pengujian morfologi dari SEM serta hasil pengujian ATR-FTIR. Variabel kontrol dalam penelitian ini adalah konsentrasi jenis oksidator yaitu 0,1 M, konsentrasi dopan HCl yaitu 0,1 M, larutan uji pH 1 sampai pH 14, waktu polimerisasi, elektroda kerja berupa substrat kertas foto hasil polimerisasi, elektroda pembanding berupa Ag/AgCl dan elektroda lawan berupa platina.

Polimerisasi Fase Uap Pirol pada Permukaan Kertas

Kertas foto dipotong menjadi ukuran 8 x 2 cm. Kertas foto tersebut diberi perlakuan awal dengan merendam 20 mL oksidator yaitu FeCl₃ 0,1 M dan KMnO₄ 0,1 M dan dopan HCl 0,1 M selama 15 menit. Selanjutnya kertas foto tersebut dilakukan pengeringan pada suhu ruang. Kemudian sebelum melakukan polimerisasi fase uap, terlebih dahulu memanaskan air dalam gelas beaker 1000 mL. Setelah itu, kertas foto kemudian dipasang dalam botol kaca yang berisi 2 mL pirol. Botol kaca atau reaktor tersebut kemudian dimasukkan kedalam gelas beaker 1000 mL dan ditutup dengan aluminium foil. Kertas foto diekspos oleh uap Py selama 60 menit (Majumdar *et al.*, 2020). Polimerisasi ini ditandai dengan kertas foto mengalami perubahan warna yang awalnya putih menjadi warna hitam. Selanjutnya, kertas foto termodifikasi PPy dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa oksidator yang tidak bereaksi. Kemudian dikeringkan pada suhu ruang.

Tabel 3. Keterangan dan kode sampel

Keterangan Sampel	Kode Sampel
Kertas Foto dengan oksidan FeCl ₃	PP + FeCl ₃
Kertas Foto dengan oksidan FeCl ₃ dengan dopan HCl	PP + FeCl ₃ + HCl
Kertas Foto dengan oksidan KMnO ₄	PP + KMnO ₄
Kertas Foto dengan oksidan KMnO ₄ dengan dopan HCl	PP + KMnO ₄ + HCl
Kertas Foto dengan oksidan FeCl ₃ setelah polimerisasi	PP + FeCl ₃ + PPy
Kertas Foto dengan oksidan FeCl ₃ dengan dopan HCl setelah polimerisasi	PP + FeCl ₃ + HCl + PPy
Kertas Foto dengan oksidan KMnO ₄ setelah polimerisasi	PP + KMnO ₄ + PPy
Kertas Foto dengan oksidan KMnO ₄ dengan dopan HCl setelah polimerisasi	PP + KMnO ₄ + HCl + PPy

Analisis Elektrokimia

Analisis elektrokimia digunakan untuk mengetahui sifat konduktor kertas yang telah disintesis. Dilakukan pada suhu ruang dengan menggunakan alat potensiostat yang terhubung ke laptop. Pada analisis ini menggunakan metode siklik voltametri dengan tiga sel elektroda yaitu elektroda kerja berupa kertas foto setelah polimerisasi, elektroda lawan berupa platina dan elektroda referensi berupa Ag/AgCl. Larutan elektrolit yang digunakan berupa 5 mL larutan K₃Fe(CN)₆ 10 mM. Pemindaian dilakukan pada potensial -0,1 hingga 0,8 V dalam 2 siklus. *Scan rate* yang digunakan yaitu 400 mV/s. Kurva yang dihasilkan tersebut berupa potensial dan arus. Sedangkan untuk aktivitas sensor pH dilakukan langkah yang sama hanya diganti larutan nya menjadi larutan pH 1-14.

Pengukuran Aktivitas sensor pH berbasis Kertas Foto yang dimodifikasi Polipirol

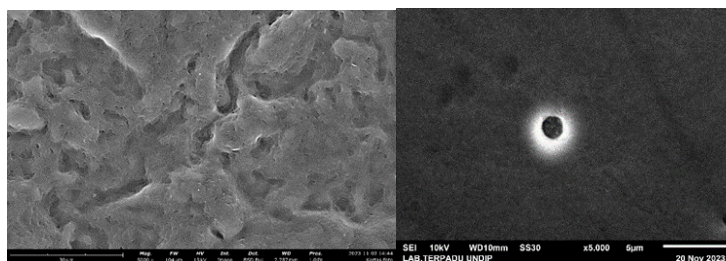
Sebanyak 5 mL larutan pH yang telah dibuat dimasukkan dalam gelas kimia ukuran 50 mL. Selanjutnya pengukuran direkam dalam tiga elektroda menggunakan potensiostat portabel yang terhubung ke laptop. Elektroda kerja yang digunakan yaitu kertas foto yang dimodifikasi polipirol dan elektroda lawan menggunakan platina serta elektroda referensi menggunakan Ag/AgCl. Pemindaian dilakukan pada potensial -0,1 hingga 0,8 V dalam 2 siklus. *Scan rate* yang digunakan yaitu 400 mV/s. Pengukuran dilakukan sebanyak tujuh kali pengulangan untuk setiap pH 1-14.

Karakterisasi

Karakterisasi menggunakan ATR-FTIR dan SEM. Untuk analisis ATR-FTIR pada rentang bilangan gelombang 600-4000 cm^{-1} . Untuk karakterisasi SEM pada penelitian ini adalah kertas foto dan salah satu kertas foto hasil polimerisasi yaitu kertas foto dengan oksidan FeCl_3 dengan dopan HCl. Dilakukan pengukuran dengan perbesaran 1000x dan 5000x.

Hasil dan Pembahasan

Untuk karakteristik substrat, digunakan dalam penelitian ini adalah kertas foto. Untuk morfologi permukaan dianalisis lebih lanjut menggunakan SEM dengan perbesaran 5000x. Terlihat struktur permukaan kertas foto menggambarkan permukaan yang homogen dan kompak dengan aspek kasar, tanpa porositas atau retakan. Diamati bahwa permukaan kertas sebelum perlakuan berpori dan tidak merata. Sedangkan morfologi kertas foto setelah polimerisasi perubahan signifikan terutama ditandai oleh berkurangnya kekasaran pada permukaan kertas yang ditunjukkan pada Gambar 4.1. Struktur permukaan yang lebih tertutup serta gumpalan kecil bulat tersebut diperkirakan sebagai penyerapan pirol ke dalam kertas tersebut. Partikel berbentuk hampir bulat dengan ukuran 30-80 nm telah diamati di semua sampel yang dilapisi PPy (Majumdar *et al.*, 2020).

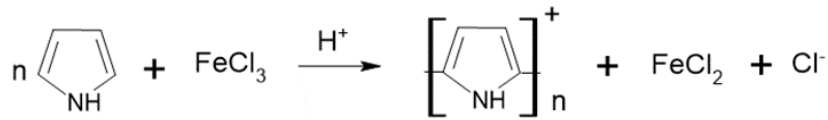


Gambar 4. 1 Hasil SEM permukaan kertas foto sebelum perlakuan dan setelah polimerisasi

Tahap awal dalam polimerisasi fase uap melibatkan tahap pretreatment yaitu deposisi lapisan oksidan. Tahapan ini merupakan langkah penting sebagai dasar bagi uap monomer untuk mengalami polimerisasi. Fungsi utama oksidan adalah menarik proton dari molekul pirol, tanpa membentuk ikatan koordinasi yang kuat baik dengan substrat maupun dengan produk akhir (Sharma *et al.*, 2016). Oksidan juga diperlukan pengoksidasi monomer dengan zat pengoksidasi sehingga menyebabkan terbentuknya polimerisasi. Substrat yang digunakan yaitu berupa kertas foto. Waktu perendaman dijaga konstan selama 15 menit. Parameter yang divariasikan adalah jenis oksidan yaitu FeCl_3 dan KMnO_4 . Jenis oksidan merupakan faktor penting untuk menentukan kualitas film PPy tipis yang dihasilkan (Tjahyono *et al.*, 2012).

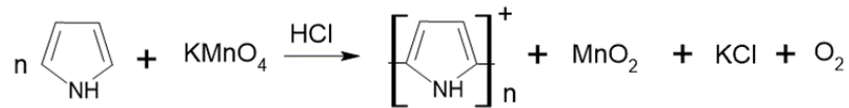
Untuk mengamati penyerapan pirol dan menentukan jumlah PPy yang termodifikasi pada kertas foto (PP) dengan metode gravimetri (Majumdar *et al.*, 2020). Untuk melakukan percobaan ini, digunakan satu set kertas foto dengan oksidan FeCl_3 yaitu sebanyak lima kertas saring dengan ukuran $8 \times 2 \text{ cm}^2$. Kemudian sampel dilakukan penimbangan segera setelah paparan uap pirol dengan timbangan analitik. Penimbangan diulang 3 kali untuk mendapatkan berat konstan. Didapatkan berat rata-rata PPy yang diendapkan pada satu kertas saring yaitu sebesar 0,014 gram.

Secara teori bahan elektroda dengan kinerja tinggi harus mendorong reaksi redoks yang cepat dan reversibel baik di dalam permukaan ataupun pada bagian bawah permukaan (Song *et al.*, 2012). Hal ini berarti dikaitkan reaksi redoks kation (atau perubahan bilangan oksidasi kation) dalam bahan elektroda selama pengoperasian. Unsur Fe pada senyawa FeCl_3 akan mengalami perubahan biloks yaitu dari Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} . Jadi senyawa tersebut mengalami penurunan biloks (reaksi reduksi). Reaksi polimerisasi pirol dengan FeCl_3 ditunjukkan pada Gambar 4.2.



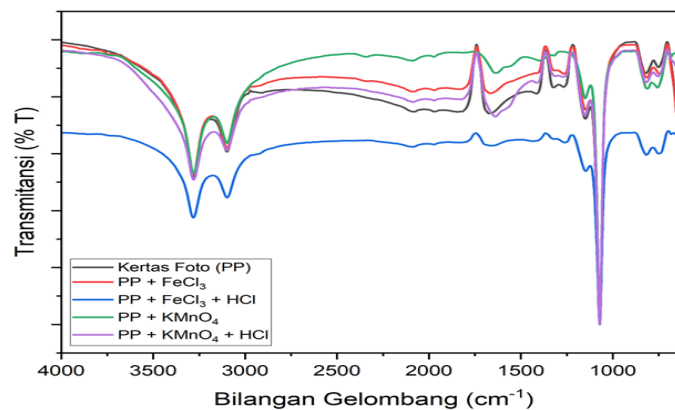
Gambar 4. 2 Reaksi polimerisasi pirol dengan FeCl₃

Reaksi polimerisasi pirol dengan KMnO₄ pada Gambar 4.3, dapat terjadi pada suasana asam yaitu dengan HCl, menghasilkan produk akhir KCl. Pada unsur Mn pada senyawa KMnO₄ mengalami perubahan biloks dari MnO₄ menjadi MnO₂. Terbentuknya senyawa Mn²⁺ dari kalium permanganat dapat terjadi sebagai akibat dari polimerisasi oksidatif pirol (Korshak *et al.*, 2019). Reaksi polimerisasi pirol dengan KMnO₄ tidak dapat terjadi dikarenakan tidak bermuatan sehingga interaksi yang terjadi cenderung lemah. Dengan oksidan KMnO₄ tidak memungkinkan adanya stabilitas polipirol di dalam kertas foto yang disintesis dan menghasilkan polipirol yang netral.



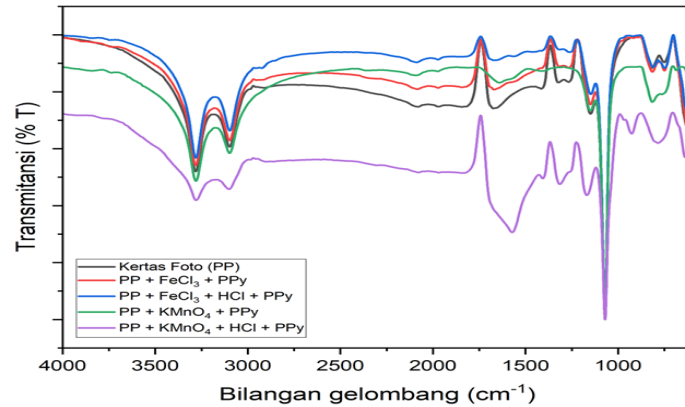
Gambar 4. 3 Reaksi polimerisasi pirol dengan KMnO₄ dalam suasana asam

Untuk hasil ATR-FTIR perendaman kertas foto dengan jenis oksidan terlihat pada Gambar 4.4. Terdapat puncak bilangan gelombang 631 cm⁻¹ hingga 1000 cm⁻¹ merupakan getaran kerangka daerah sidik jari. Pada puncak bilangan gelombang 750-824 cm⁻¹ menunjukkan ikatan =C-H (Damampai *et al.*, 2022). Puncak penyerapan pada 1073 cm⁻¹ hingga 1150 cm⁻¹ menunjukkan hubungan glikosidik dan menunjukkan vibrasi peregangan C-O (Li *et al.*, 2015). Pada 1288 cm⁻¹ menunjukkan peregangan C-O (Qaiser, 2010) dan bilangan gelombang 1644 cm⁻¹ adalah vibrasi ulur C-H yang simetris (Li *et al.*, 2015).



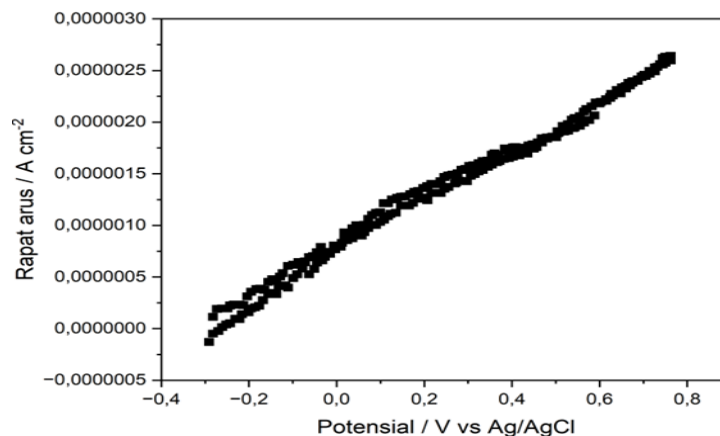
Gambar 4. 4 Spektrum FTIR kertas foto dan kertas foto setelah perendaman oksidan

Untuk hasil ATR-FTIR setelah polimerisasi, teramati bahwa polimerisasi telah terjadi dikarenakan terdapat puncak karakteristik akibat vibrasi cincin pirol teramati pada bilangan gelombang sekitar 1545 cm⁻¹ (Majumdar *et al.*, 2020). Pada rentang 3000 sampai dengan 3500 cm⁻¹ merupakan vibrasi (getaran) ikatan O-H dari selulosa kertas foto (Cichosz & Masek, 2020); (Ding *et al.*, 2021). Puncak yang terletak pada 745 dan 921 cm⁻¹ ditetapkan untuk vibrasi ulur C-H, dan puncak di dekat 626 cm⁻¹ diamati bahwa akibat goyangan C-H (Fu *et al.*, 2012); (Majumdar *et al.*, 2020). Puncak yang terletak di 1070 dan 1299 cm⁻¹ karena adanya ikatan C-O (Qazi *et al.*, 2022). Hal ini ditunjukkan pada gambar 4.5.



Gambar 4. 5 Spektrum FTIR kertas foto dan kertas foto setelah polimerisasi

Eksperimen voltametri siklik (CV) memberikan informasi penting mengenai bilangan oksidasi suatu unsur dalam senyawa serta stabilitas senyawa tersebut dalam sistem pelarut yang sedang diselidiki. Ketika kondisi memberikan bentuk teroksidasi dan tereduksi yang stabil selama waktu yang diperlukan untuk memperoleh voltammogram berupa kurva antara potensial dan arus. Dalam metode pengukuran CV ini, digunakan larutan elektrolit berupa $K_3[Fe(CN)_6]$ dengan konsentrasi sebesar 10 mM. Pemilihan konsentrasi ini didasarkan pada kemampuan dapat teramati puncak anodik dan katodik pada konsentrasi 10 mM (Koc *et al.*, 2021). Penggunaan larutan $K_3[Fe(CN)_6]$ dalam pengukuran ini bertujuan untuk mengonfirmasi sifat konduktif kertas foto yang telah dipolimerisasi dengan polipirol. Untuk hasil voltammogram dapat terlihat pada Gambar 4.6.

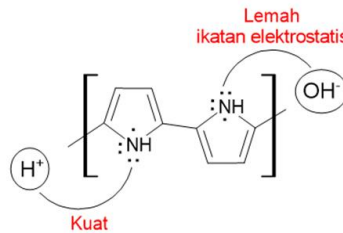


Gambar 4. 6 Kurva voltammogram siklik untuk variasi $FeCl_3$ 0,1 M

Hasil penelitian dengan metode CV diperoleh nilai resistivitas $PP + FeCl_3 + PPy$ sebesar $2,45 \times 10^{-6} \Omega$, nilai resistivitas kertas foto $PP + KMnO_4 + PPy$ sebesar $1,23 \times 10^{-6} \Omega$, nilai resistivitas $PP + FeCl_3 + HCl + PPy$ sebesar $3,33 \times 10^{-7} \Omega$, dan nilai resistivitas $PP + KMnO_4 + HCl + PPy$ sebesar $3,36 \times 10^{-7} \Omega$. Hal ini menunjukkan bahwa kertas foto termodifikasi polipirol tanpa dopan memiliki resistivitas yang lebih besar, sehingga menunjukkan bahwa kertas foto yang dimodifikasi polipirol tanpa dopan HCl 0,1 M memiliki konduktivitas yang lebih kecil dibandingkan dengan kertas foto yang dimodifikasi polipirol dengan dopan HCl 0,1 M. Untuk perhitungan konduktivitas, diperoleh hasil nilai konduktivitas pada $PP + FeCl_3 + PPy$ sebesar 4535147,39, untuk $PP + KMnO_4 + PPy$ sebesar 9033423,67, $PP + FeCl_3 + HCl + PPy$ sebesar 33366700, dan $PP + KMnO_4 + HCl + PPy$ sebesar 33068783,1. Polimerisasi fase uap menunjukkan nilai konduktivitas pada kisaran $10^{-2} - 10^{-1} s.cm^{-1}$. Semakin tinggi nilai konduktivitas menunjukkan keseragaman lapisan permukaan (Qaiser, 2010).

Untuk aktivitas sensor pH, dalam mekanisme penginderaan pH di dalam larutan, film polipirol sensitif terhadap perubahan pH dengan mendeteksi ion H^+ untuk asam dan ion OH^- untuk basa. Penggantian larutan $K_3[Fe(CN)_6]$ dengan larutan pH bertujuan untuk mengetahui perubahan dan

mengidentifikasi kekuatan ion-ion dalam larutan dengan cara menambahkan H⁺ dan ion OH⁻. Pirol merupakan unit monomer dari polipirol yang mengandung atom nitrogen dengan pasangan elektron bebas. Pirol memiliki tingkat kebasaaan yang rendah dibandingkan dengan amina atau senyawa aromatik lainnya. Hal ini disebabkan dengan adanya pasangan elektron bebas pada atom nitrogen yang terdelokalisasi pada cincin aromatik seperti terlihat pada Gambar 4.7 (Singh *et al.*, 2008).

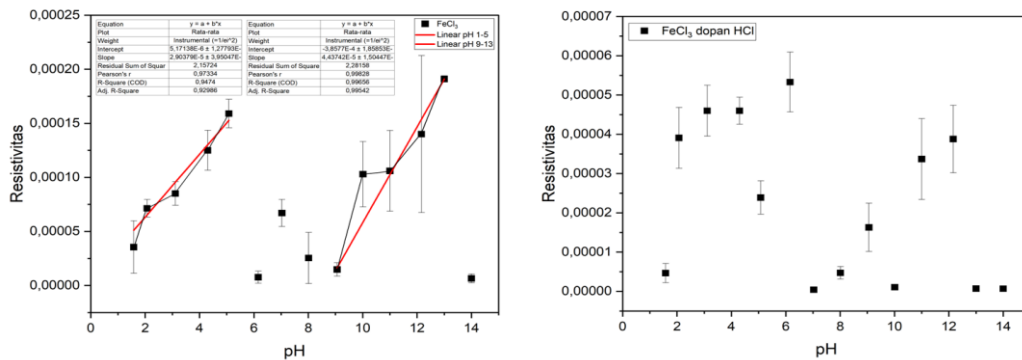


Gambar 4. 7 Reaksi antara pirol dengan ion H⁺ dan ion OH⁻

Atom nitrogen dalam cincin pirol ini dapat mengalami protonasi atau deprotonasi yang bergantung pada pH lingkungan sekitarnya. Dalam suasana asam (pH rendah), ketika konsentrasi proton lebih tinggi, atom nitrogen dalam pirol akan terprotonasi (mudah menerima ion H⁺). Pirol sensitif terhadap asam dengan mengubah senyawa ini menjadi produk oligomer dengan memecah sistem elektron terkonjugasi (Hartmann & Schonewerk, 2023), sedangkan dalam suasana basa (pH tinggi), beberapa deprotonasi mungkin terjadi (Singh *et al.*, 2008). Teramati dalam lingkungan basa, terjadi tolakan elektrostatik antara muatan positif rantai polimer dan ion OH⁻ sehingga membuat proses ini lebih sulit terjadi dibandingkan dengan pada lingkungan asam (Maksymiuk, 2006).

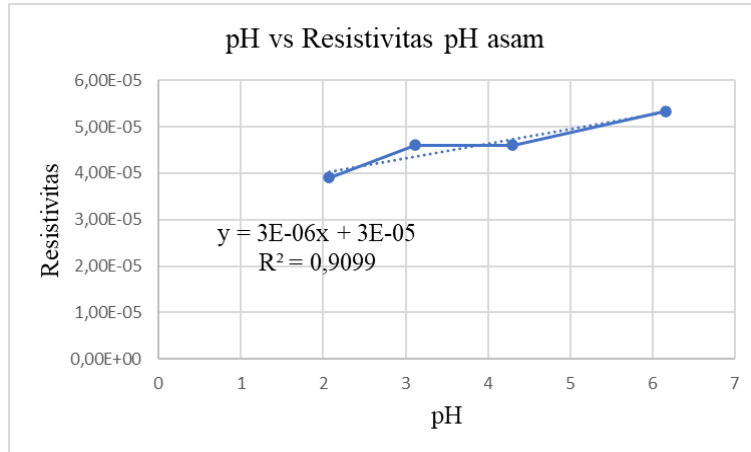
Bahan elektroda yang sesuai untuk mencapai kinerja tinggi harus mendorong reaksi redoks (oksidasi dan reduksi) yang cepat dan dapat terjadi secara reversibel baik pada permukaan atau bagian bawah permukaan (Song *et al.*, 2012). Setelah pengukuran dengan larutan pH 1, pada PP + KMnO₄ + PPy dan PP + KMnO₄ + HCl + PPy terjadi pengelupasan permukaan. Artinya kertas foto termodifikasi polipirol yaitu PP + KMnO₄ + PPy dan PP + KMnO₄ + HCl + PPy tidak dapat digunakan sebagai sensor pH dan penelitian tidak dilanjutkan untuk pH berikutnya. Pengelupasan yang terjadi disebabkan oleh oksidasi yang terlalu kuat pada KMnO₄ serta kestabilan polipirol yang kurang baik jika digunakan oksidan KMnO₄.

Kurva pada Gambar 4.8 menggunakan data dengan 7 kali pengulangan. Untuk nilai standar deviasi (SD) digunakan untuk nilai y error. Untuk hasil aktivitas sensor, kertas foto termodifikasi polipirol yaitu kemiringan kurva linier PP + FeCl₃ + PPy dalam suasana asam (pH rendah) menggunakan 5 deret yaitu pH 1 sampai dengan pH 5, dikarenakan pada pH tersebut memiliki nilai yang meningkat dan pH selanjutnya menurun. Diketahui nilai slope 2,9037 x 10⁻⁵ dan intercept sebesar 5,1713 x 10⁻⁶ dengan nilai koefisien korelasi regresi linier sebesar 0,9298. Kemiringan kurva dalam suasana basa (pH tinggi) menggunakan 5 deret yaitu pH 9 hingga pH 13. Diketahui nilai slope 4,4374 x 10⁻⁵ dan intercept sebesar -3,8577 x 10⁻⁴ dengan nilai koefisien korelasi regresi linier sebesar 0,9954. Nilai Slope dan intercept digunakan untuk mengetahui kurva linier pada pH asam dan pH basa sehingga dapat diketahui rentang pH untuk asam dan basa pada kertas foto termodifikasi polipirol dapat bekerja optimal.

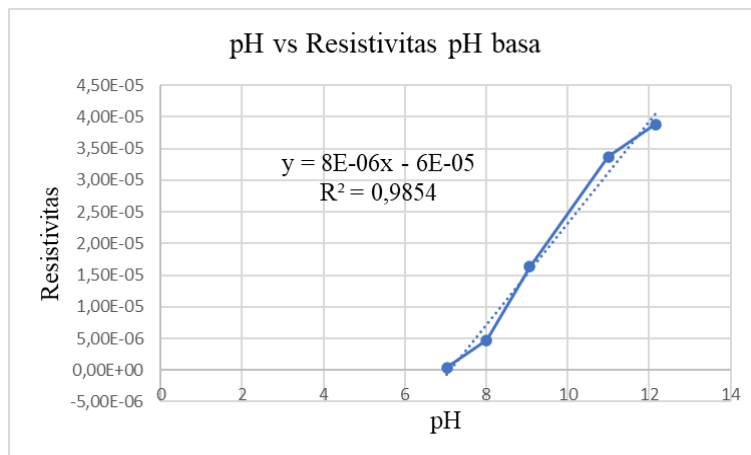


Gambar 4. 8 Hubungan pH dengan resistivitas untuk FeCl₃

Untuk nilai sensor PP + FeCl₃ + HCl + PPy ditunjukkan pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10. Plot kurva untuk pH asam yaitu menggunakan 4 deret yaitu pH 2, 3, 4 dan 6. Untuk pH basa diplot menggunakan 5 deret yaitu pH 7, 8, 9, 11, dan 12. Terlihat pada Gambar 4.9, persamaan garis lurus yaitu $y = 3 \times 10^{-6} x + 3 \times 10^{-5}$ dengan $R^2 = 0,9099$. Pada Gambar 4.10, persamaan garis lurus yaitu $y = 8 \times 10^{-6} x - 6 \times 10^{-5}$ dengan $R^2 = 0,9854$. Nilai R^2 dari PP + FeCl₃ + HCl + PPy dapat dikatakan linier karena memiliki nilai $R^2 > 0,997$.



Gambar 4. 9 pH vs Resistivitas pH asam untuk PP + FeCl₃ + HCl + PPy



Gambar 4. 10 pH vs Resistivitas pH basa untuk PP + FeCl₃ + HCl + PPy

Teramati bahwa dalam suasana basa (pH tinggi) untuk PP + FeCl₃ + PPy meskipun linear pada pH 9-13, namun memiliki tingkat *error* yang cukup tinggi yaitu dari 5×10^{-5} hingga $2,0 \times 10^{-4}$ dibandingkan dengan pH asam yaitu 5×10^{-5} hingga $1,5 \times 10^{-4}$. Ketika pH tinggi dalam media basa kuat, rantai PPy mengalami perubahan besar yang signifikan dalam struktur elektroniknya, karena pKa PPy berada di kisaran 9-11 (Pei & Qian, 1991). Hal ini menunjukkan dari hasil tersebut bahwa sensor pH ini berhasil berfungsi optimal pada suasana dengan pH yang bersifat asam atau rendah. Atom nitrogen dalam cincin pirol ini dapat mengalami protonasi atau deprotonasi yang bergantung pada pH lingkungan sekitarnya. Dalam suasana asam (pH rendah), ketika konsentrasi proton lebih tinggi, atom nitrogen dalam pirol akan terprotonasi (mudah menerima ion H⁺). Sedangkan dalam lingkungan basa, terjadi tolakan elektrostatis antara muatan positif rantai polimer dan ion OH⁻ sehingga membuat proses ini lebih sulit terjadi dibandingkan dengan pada lingkungan asam (Maksymiuk, 2006). Pada grafik PP + FeCl₃ + PPy dan PP + FeCl₃ + HCl + PPy teramati bahwa kisaran resistivitas FeCl₃ yaitu 5×10^{-5} sampai dengan $1,5 \times 10^{-4}$, sedangkan FeCl₃ dengan dopan HCl memiliki kisaran resistivitas yaitu 1×10^{-5} sampai dengan 5×10^{-5} . Hal ini menunjukkan bahwa kertas foto termodifikasi polipirol oksidator FeCl₃ dengan dopan HCl pada larutan pH memiliki range resistivitas lebih rendah dibandingkan dengan yang tanpa dopan HCl.

Simpulan

Didapatkan hasil bahwa diantara jenis oksidator antara FeCl_3 dan KMnO_4 , oksidator paling baik yaitu dengan FeCl_3 karena ketika menggunakan oksidator KMnO_4 , kestabilan polipirol di permukaan kertas menjadi berkurang sehingga permukaan kertas terjadi pengelupasan. Ketika dilakukan dopan HCl, resistivitas permukaan kertas yang dimodifikasi polipirol memiliki resistivitas yang lebih rendah dibandingkan tanpa penggunaan dopan yaitu untuk PP + FeCl_3 + PPy sebesar $2,45 \times 10^{-6} \Omega$, PP + KMnO_4 + PPy sebesar $1,23 \times 10^{-6} \Omega$, PP + FeCl_3 + HCl + PPy sebesar $3,33 \times 10^{-7} \Omega$ dan PP + KMnO_4 + HCl + PPy sebesar $3,36 \times 10^{-7} \Omega$. Untuk aktivitas sensor pH berbasis kertas yang dimodifikasi polipirol paling baik dilakukan untuk pH asam. Hal ini dikarenakan dalam lingkungan asam, pemutusan ikatan kuat sehingga terbentuk ikatan baru, sedangkan pada basa ikatan lemah karena terjadi ikatan elektrostatik.

Daftar Referensi

- Abus, P., Rudiyanasyah, & Sitorus, B. (2013). Sintesis polimer konduktif komposit polipirol-selulosa dalam larutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *JKK*, 2(2), 95–100.
- Cichosz, S., & Masek, A. (2020). *IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure*. 13, 1–22.
- Damampai, K., Pichaiyut, S., Das, A., & Nakason, C. (2022). *Internal Polymerization of Epoxy Group of Epoxidized Natural Rubber by Ferric Chloride Filled With Carbon Nanotubes: Mechanical, Morphological, Thermal and Electrical Properties of Rubber Vulcanizates*. 16(8).
- Ding, Q., Jing, L., Han, W., Guan, Y., Jiang, Y., Wu, C., Li, R., & Li, X. (2021). Understanding the Evolution of Cellulose Fibers During Enzyme Treatment. *Industrial Crops & Products*, 171(August), 113983. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113983>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., Mccarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017). *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Fu, Y., Su, Y. S., & Manthiram, A. (2012). Sulfur-Polypyrrole Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries. *RSC Advances*, 2(14), 5927–5929. <https://doi.org/10.1039/c2ra20393f>
- Hartmann, H., & Schonewerk, J. (2023). On the Protonation and Deuteration of Pyrroles. *202301087*, 6–11. <https://doi.org/10.1002/slct.202301087>
- Ibrahim, I. M., & Hashim, A. (2015). Relative Performance of Isopropylamine, Pyrrole and Pyridine as Corrosion Inhibitors for Carbon Steels in Saline Water at Mildly Elevated Temperatures. 4(2).
- Khan, M. I., Mukherjee, K., Shoukat, R., & Dong, H. (2017). A review on pH sensitive materials for sensors and detection methods. *Microsystem Technologies*, 23(10), 4391–4404. <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3495-5>
- Koc, Y., Morali, U., Erol, S., & Avci, H. (2021). Investigation of Electrochemical Behavior of Potassium Ferricyanide / Ferrocyanide Redox Probes on Screen Printed Carbon Electrode Through Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy. 45(6), 1895–1915. <https://doi.org/10.3906/kim-2105-55>
- Korshak, Y. V., Motyakin, M. V., Plyushchii, I. V., Kovarskii, A. L., Degtyarev, Y. N., Petrushevska, A. G., Alekperov, R. A., Dyatlov, V. A., Tsatsakis, A. M., Luss, A. L., & Mezhev, Y. O. (2019). Pyrrole Oxidative Polymerization by Manganese Oxide (IV) on Silica Gel Surface. *Polymer*, 180(July), 121717. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121717>
- Lawal, A. T., & Wallace, G. G. (2014). Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: A review. *Talanta*, 119, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.023>
- Li, J., Zhang, X., Zhang, M., Xiu, H., & He, H. (2015). Ultrasonic Enhance Acid Hydrolysis Selectivity of Cellulose with HCl – FeCl_3 as Catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 117, 917–922. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.028>
- Majumdar, S., Sarmah, K., & Mahanta, D. (2020). A Simple Route to Prepare Polypyrrole-Coated Filter Papers via Vapor Phase Polymerization and Their Gas Sensing Application. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(5), 1933–1942. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00147>

- Maksymiuk, K. (2006). *Chemical Reactivity of Polypyrrole and Its Relevance to Polypyrrole Based Electrochemical Sensors*. 1537–1551. <https://doi.org/10.1002/elan.200603573>
- Mishra, D., Arora, R., Lahiri, S., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2014). *Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles by Solvothermal Method*. 50(5), 628–631. <https://doi.org/10.1134/S2070205114050128>
- Pang, A. L., Arsad, A., & Ahmadipour, M. (2021). Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(4), 1428–1454. <https://doi.org/10.1002/pat.5201>
- Pei, Q., & Qian, R. (1991). *Protonation and Deprotonation of Polypyrrole Chain in Aqueous Solutions*. 45, 35–48.
- Qaiser, A. A. (2010). *Electrochemical Composite Membranes based on Intrinsically Conducting Polymers Synthesis and Characterization*. 1994.
- Rahaman, M., Aldalbahi, A., Almoiqli, M., & Alzahly, S. (2018). Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Using Carrageenan as a Dopant: Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymers*, 10(6), 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym10060632>
- Sharma, A., Bhonekar, A., & Bagchi, S. (2016). *Polyaniline and Its Blends for VOC Sensors*. 1–38. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1773.1440>
- Singh, D. K., Srivastava, S. K., Ojha, A. K., & Asthana, B. P. (2008). *pH-Dependent Raman Study of Pyrrole and its Vibrational Analysis using DFT Calculations*. 71, 823–829. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.02.032>
- Song, M. K., Cheng, S., Chen, H., Qin, W., Nam, K. W., Xu, S., Yang, X. Q., Bongiorno, A., Lee, J., Bai, J., Tyson, T. A., Cho, J., & Liu, M. (2012). Anomalous Pseudocapacitive Behavior of a Nanostructured, Mixed-Valent Manganese Oxide Film For Electrical Energy Storage. *Nano Letters*, 12(8), 4416. <https://doi.org/10.1021/nl3025483>
- Tjahyono, A. P., Aw, K. C., & Travas-Sejdic, J. (2012). A Novel Polypyrrole and Natural Rubber Based Flexible Large Strain Sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 166–167, 426–437. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.083>
- Yang, J., Mao, Z., Zheng, R., Liu, H., & Shi, L. (2020). Solution-blown aligned nanofiber yarn and its application in yarn-shaped supercapacitor. *Materials*, 13(17), 1–13. <https://doi.org/10.3390/MA13173778>
- Yin, Z., Xue, M., Ji, Y., Luo, Y., Hong, Z., & Xie, C. (2020). Effect of Ferric Chloride Concentration on the Surface Micro-Nano Structure and Superhydrophobic Property of Filter Paper. *Chemical Physics Letters*, 754(March), 137694. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137694>