

Synthesis and Characterization of Bacterial Cellulose-Polyaniline Composite with Variation of Dopant Concentration

(Sintesis dan Karakterisasi Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri dengan Variasi Konsentrasi Dopan)

Riza Ummami, Busroni^{*)}, Bambang Piluharto

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember
Jalan Kalimantan 37, Jember 68121*

ABSTRACT

Polyaniline is a type of conductive polymer. Bacterial cellulose has high mechanical properties, so it can be made into polyaniline base composite materials. A stable form of polyaniline oxidation at room temperature is emeraldine base. The emeraldine base has a conductivity value of 10^{-6} S/cm. Dopants can change the shape of emeraldine base to emeraldine salt by protonation process. Emeraldine salt is a conductive form of polyaniline. The conductivity value of emeraldine salt is 0,03-0,07 S/cm. The addition of dopant in synthesis of polymer was carried out to determine its effect on the conductivity value. The disadvantage of polyaniline is that its mechanical properties are weak and easily brittle. Modifications are needed to improve the mechanical properties of polyaniline, one of which is the manufacture of composite. Bacterial cellulose has high mechanical properties so it can be made into polyaniline base composite materials. Synthesis of bacterial cellulose-polyaniline composites by in situ chemical polymerization methods. Synthesis is started with BC membrane was dipped into aniline solution for about 2h with stirring at room temperature. The BC was immersed into ammonium peroxydisulfate solution for about 30m with stirring. The bacterial cellulose-polyaniline compositions obtained are black color which is characteristic of the emeraldine salt. The highest conductivity value of composite was obtained from the addition of 3,5M HCl dopant which was $4,70 \times 10^{-4}$ S/cm. FTIR analysis of composite obtained peak of the characteristic polyaniline was conductive at $1565,92 \text{ cm}^{-1}$ as C=C quinoid ring and $1442,95 \text{ cm}^{-1}$ as C=C benzoid ring.

Polianilin merupakan jenis polimer konduktif. Bentuk oksidasi polianilin yang stabil pada suhu kamar adalah basa emeraldin. Basa emeraldin memiliki nilai konduktivitas 10^{-6} S/cm. Dopan dapat mengubah bentuk dari basa emeraldin menjadi garam emeraldin dengan proses protonasi. Garam emeraldin adalah bentuk polianilin yang bersifat konduktif. Nilai konduktivitas garam emeraldin adalah 0,03-0,07 S/cm. Penambahan dopan dalam sintesis polimer dilakukan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap nilai konduktivitas. Kelemahan dari polianilin adalah sifat mekaniknya yang lemah dan mudah rapuh. Modifikasi diperlukan untuk meningkatkan sifat mekanik dari polianilin, salah satunya adalah pembuatan komposit. Selulosa bakteri memiliki sifat mekanik yang tinggi sehingga dapat dijadikan material komposit berbasis polianilin. Sintesis komposit polianilin-selulosa bakteri dilakukan dengan menggunakan metode polimerisasi kimia in situ. Sintesis dilakukan dengan merendam selulosa bakteri dalam larutan anilin selama 2 jam pada suhu ruang, setelah itu polimerisasi anilin terjadi ketika perendaman dengan larutan APS selama 30 menit. Komposit polianilin-selulosa bakteri yang diperoleh berwarna kehitaman yang merupakan ciri dari garam emeraldin. Nilai konduktivitas tertinggi komposit polianilin-selulosa bakteri diperoleh dari penambahan dopan HCl 3,5M yakni $4,70 \times 10^{-4}$ S/cm. Pengukuran FTIR komposit polianilin-selulosa bakteri diperoleh puncak dari ciri khas polianilin bersifat konduktif pada $1565,92 \text{ cm}^{-1}$ sebagai C=C cincin kuinoid dan $1442,95 \text{ cm}^{-1}$ sebagai C=C cincin benzoid.

Keywords: Bacterial Cellulose, Composite, Dopant, Polyaniline.

^{*)}Corresponding author:
Busroni
E-mail: busroni.fmipa@unej.ac.id

PENDAHULUAN

Polianilin (PANi) merupakan polimer konduktif yang banyak dikembangkan. Polianilin memiliki keunggulan yakni stabilitas termal yang baik [1]. Namun kelemahan polianilin adalah sifat mekaniknya yang lebih atau mudah rapuh. Modifikasi diperlukan untuk meningkatkan sifat mekanik dari polianilin, salah satunya dengan pembuatan komposit. Selulosa merupakan biopolimer yang jumlahnya melimpah di alam. Selulosa dapat diproduksi melalui tanaman, alga, dan beberapa bakteri. Selulosa bakteri (*bacterial cellulose*) merupakan selulosa murni yang dapat diproduksi oleh beberapa jenis bakteri. Selulosa bakteri merupakan selulosa tanaman yang dimurnikan, dapat diproduksi oleh bakteri seperti *Acetobacter* [2]. Selulosa bakteri memiliki keunggulan sifat mekanik yang tinggi [3], sehingga dapat digunakan sebagai material komposit berbasis polianilin. Penelitian ini menggunakan nata de coco sebagai selulosa bakteri.

Bentuk polianilin yang stabil pada suhu ruang adalah basa emeraldin. Basa emeraldin memiliki nilai konduktivitas 10^{-6} S/cm [4]. Penambahan dopan pada proses sintesis komposit dapat mengubah basa emeraldin menjadi garam emeraldin. Garam emeraldin merupakan bentuk polianilin yang bersifat konduktif. Nilai konduktivitas dari garam emeraldin adalah 0,03-0,07 S/cm [5].

Sintesis komposit polianilin dilakukan menggunakan metode polimerisasi kimia *in situ*. Metode polimerisasi kimia *in situ* adalah perendaman membran selama 1 jam dalam larutan monomer sebelum penambahan zat pengoksidasi ke dalam jaringan selulosa bakteri [6]. Proses polimerisasi membutuhkan larutan monomer dan agen pengoksidasi. Agen pengoksidasi berfungsi sebagai sumber radikal. Shi *et al.*, (2012) [7] telah melakukan sintesis komposit PANi/BC dan diperoleh nilai konduktivitas tertinggi pada waktu polimerisasi 30 menit dengan konsentrasi anilin 0,5M dan APS 0,25M. Pengaruh variasi konsentrasi dopan HCl telah dilakukan oleh Yuningsih *et al.*, (2017) [8] pada sintesis PANi/selulosa yang menghasilkan nilai konduktivitas tertinggi pada konsentrasi HCl 3M yakni 0,08161S/cm dengan perbandingan konsentrasi 0,72M anilin dan $K_2Cr_2O_7$ 1,32M .

Penelitian ini melakukan sintesis komposit polianilin-selulosa bakteri dengan doping HCl diperlukan sebagai alternatif lain dalam mendapatkan

hasil komposit dengan konduktivitas yang tinggi. Variasi konsentrasi dopan HCl yang digunakan adalah 0M; 1M; 1,5M; 2M; 2,5M; 3M; dan 3,5M. Konsentrasi HCl 0M atau tanpa dopan digunakan untuk mengetahui bentuk basa emeraldin dengan konduktivitas yang lebih rendah daripada komposit dengan penambahan dopan HCl pada proses sintesis. Penelitian yang dilakukan oleh Yuningsih *et al.*, (2017) [8] terdapat penurunan nilai konduktivitas komposit saat penambahan konsentrasi dopan HCl 4M karena sifat asam berlebih yang dapat membuat degradasi rantai polimer. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui nilai konduktivitas komposit terjadi peningkatan atau penurunan pada konsentrasi 3,5M. Perbandingan molar anilin/APS 1:1 sesuai penelitian yang dilakukan oleh Wang *et al.*, (2012) [9] dengan nilai konduktivitas tertinggi.

Kelemahan dari penelitian ini adalah pengeringan komposit yang dilakukan pada suhu ruang, sehingga dibutuhkan uji kadar air untuk mengetahui pengaruh air terhadap sifat komposit yang diperoleh. Kelebihan dari sintesis komposit ini adalah penggunaan material alam yang sangat melimpah sebagai bahan informasi kajian sensor berbasis polimer konduktif. Karakterisasi yang dilakukan dalam penelitian adalah pengukuran nilai konduktivitas dengan multimeter. Komposit polianilin-selulosa bakteri dengan nilai konduktivitas tertinggi sebagai acuan dilakukan pengukuran FTIR untuk mengetahui keberadaan polianilin dalam matriks selulosa bakteri dan karakteristik polianilin bersifat konduktif dalam komposit.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beaker, gelas ukur, labu ukur, batang pengaduk, *magnetic stirrer*, kaca arloji, neraca analitik, kaca tipis, pipet mohr, *ball pipet*, desikator, multimeter, PCB, kabel, dan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*).

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah anilin 99,6 %, nata de coco, ammonium persulfat (APS), HCl 37 %, kloroform, akuades, NaOH.

Persiapan Nata De Coco

Lembaran nata de coco (selulosa bakteri) dipotong dengan ukuran 4x10 cm, kemudian ditambahkan dengan NaOH 2% sampai semua nata de coco

terendam. Langkah berikutnya pemanasan dilakukan pada suhu 80-90°C selama 1 jam. Setelah itu, nata de coco dicuci dengan air hingga pH menjadi netral [10].

Sintesis Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Nata de coco (selulosa bakteri) dengan ukuran 3x3 cm dan tebal 0,5cm direndam pada 1,631 gram anilin dalam 35 mL HCl selama 2 jam sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah itu, selulosa bakteri direndam dengan 3,99 gram APS dalam 35mL akuades selama 30 menit serta pengadukan dengan *magnetic stirrer*. Perbandingan molar anilin/APS 1:1 [9]. Komposit polianilin-selulosa yang telah diperoleh kemudian dipress dengan kaca selama 12 jam. Pengeringan komposit kemudian dilakukan pada suhu ruang (27-31°C). Komposit polianilin-selulosa bakteri kering dilakukan pengukuran konduktivitas.

Pengukuran Konduktivitas Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Pengukuran konduktivitas dilakukan untuk mengetahui nilai konduktivitas komposit polianilin-selulosa bakteri yang diperoleh dari proses sintesis. Pengukuran dilakukan menggunakan multimeter digital yang menampilkan nilai resistansi komposit. Nilai konduktivitas dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (1) dan (2) berikut:

$$\text{Resistivitas } (\rho) = R \times (A/l) \quad (1)$$

$$\text{Konduktivitas } (\sigma) = 1/\rho \quad (2)$$

Keterangan:

R adalah nilai resistansi, A adalah luas komposit, dan l adalah tebal komposit.

Uji Kadar Air

Komposit polianilin-selulosa bakteri yang telah dikeringkan selama 2 hari kemudian dimasukkan ke dalam cawan porselin yang telah diketahui beratnya. Selanjutnya cawan berisi komposit dioven pada suhu 105°C selama 3 jam, lalu didinginkan dalam desikator selama 15 menit. Setelah dingin cawan berisi komposit polianilin-selulosa bakteri ditimbang. Proses pengeringan komposit ini dilakukan selama 6 jam hingga beratnya konstan. Penentuan kadar air dapat diperoleh dengan rumus berikut:

$$\text{Kadar air } \% = \frac{(W_1 - W_2)}{(W_1)} \times 100 \quad (3)$$

Keterangan:

W₁ : berat cawan + sampel sebelum dikeringkan (g)

W₂ : berat cawan + sampel sesudah dikeringkan (g)

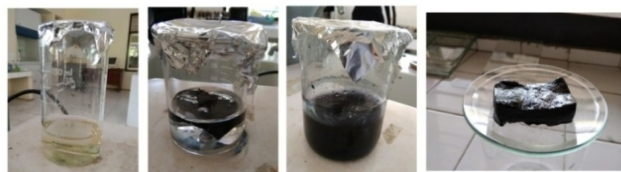
Pengukuran FTIR (*Fourier Transform Infra Red*)

Pengukuran FTIR komposit polianilin-selulosa bakteri dilakukan untuk mengetahui polianilin masuk dalam matriks komposit dan karakteristik polianilin bentuk konduktif ada dalam komposit. Pengukuran ini dilakukan pada kisaran bilangan gelombang 4000-500 cm⁻¹.

HASIL DAN PEMBAHASAN

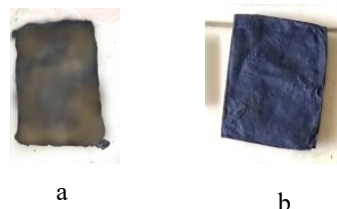
Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Selulosa bakteri pada saat perendaman dengan larutan monomer tidak mengalami perubahan warna, namun setelah direndam dengan APS warna dari selulosa bakteri berubah menjadi kehitaman. Komposit yang diperoleh berwarna kehitaman merupakan ciri khas dari terbentuknya garam emeraldin [11]. Perubahan warna selulosa bakteri sebagai berikut:



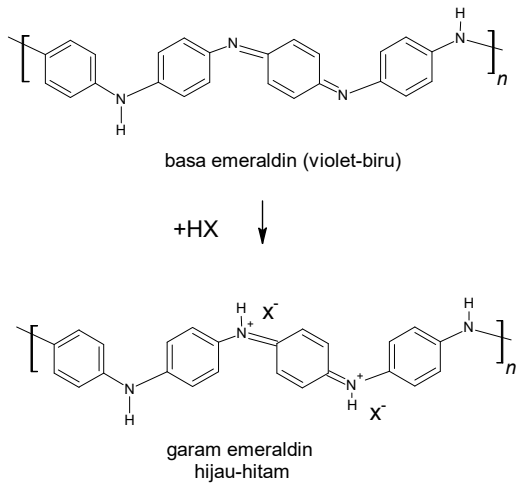
Gambar 1. Perubahan Warna Selulosa Bakteri menjadi Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri.

Pengeringan komposit dilakukan pada suhu ruang (27-31°C) selama ± 2 hari. Sifat fisik dari komposit polianilin-selulosa bakteri kering yang diperoleh dilihat pada Gambar 2. Komposit tanpa dopan (HCl 0M) dapat membuat monomer yang masuk dalam matriks tidak merata sehingga dihasilkan warna coklat kehitaman, sedangkan adanya dopan dapat membuat monomer yang masuk dalam matriks selulosa bakteri tersebar merata dan diperoleh warna komposit yang hitam diseluruh bagian. Warna komposit kehitaman menunjukkan ciri khas dari polianilin berbentuk garam emeraldin [11].



Gambar 2. Sifat Fisik Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri a) Tanpa Dopan b) Penambahan Dopan.

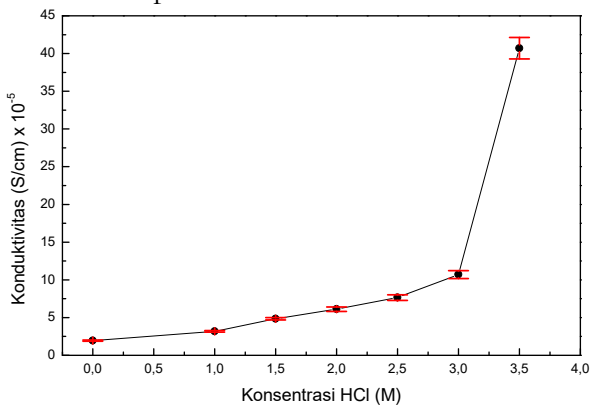
Komposit polianilin-selulosa bakteri tanpa dopan akan menghasilkan polianilin dalam bentuk basa emeraldin. Penambahan dopan pada sintesis komposit dapat membuat basa emeraldin berubah menjadi garam emeraldin yang bersifat konduktif. Protonasi basa emeraldin menjadi garam emeraldin dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Protonasi Basa Emeraldin menjadi Garam Emeraldin [11].

Konduktivitas Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Komposit yang telah dikeringkan pada suhu ruang diukur dengan multimeter dan diperoleh dinilai konduktivitas pada Gambar 4.



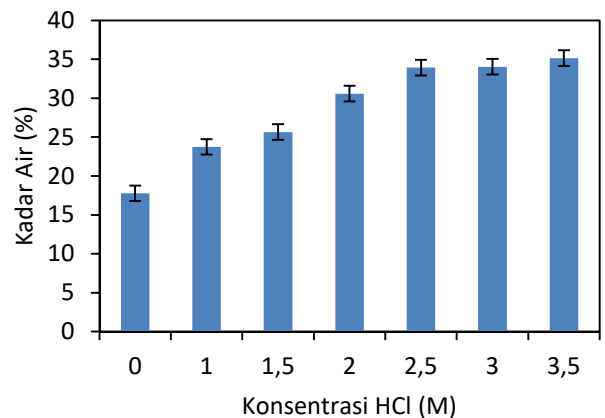
Gambar 4. Konduktivitas Terhadap Konsentrasi HCl.

Berdasarkan Gambar 4 diperoleh nilai konduktivitas semakin meningkat dengan adanya peningkatan konsentrasi dopan yang digunakan. Komposit polianilin-selulosa bakteri tanpa dopan (0M) menghasilkan nilai konduktivitas yang paling rendah karena bentuk polianilin yang terbentuk adalah basa emeraldin, sedangkan adanya dopan dalam

sintesis komposit membuat basa emeraldin terprotonasi pada gugus imina (-N=) sehingga diperoleh garam emeraldin. Garam emeraldin memiliki atom N bermuatan positif pada imina yang membuatnya bersifat konduktif. Semakin besar konsentrasi dopan HCl yang ditambahkan maka garam emeraldin yang terbentuk semakin banyak yang membuatnya bersifat lebih konduktif atau nilai konduktivitasnya lebih tinggi [7].

Kadar Air Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Pengeringan komposit polianilin-selulosa bakteri dilakukan pada suhu ruang (27-31°C), oleh karena itu perlu dilakukan pengukuran kadar air untuk mengetahui kandungan air yang terperangkap dalam matriks komposit tersebut. Hasil pengukuran kadar air diperoleh pada Gambar 5.

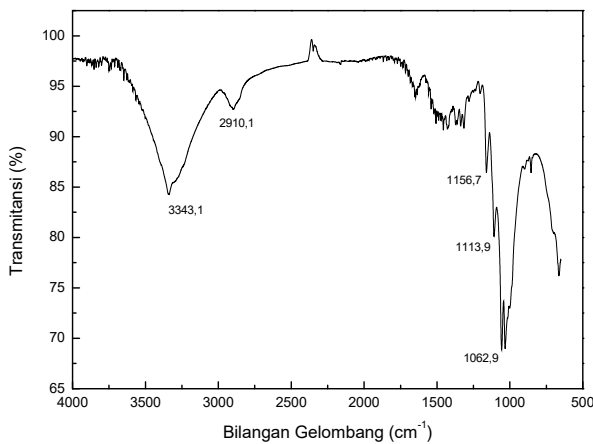


Gambar 5. Kadar Air Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri.

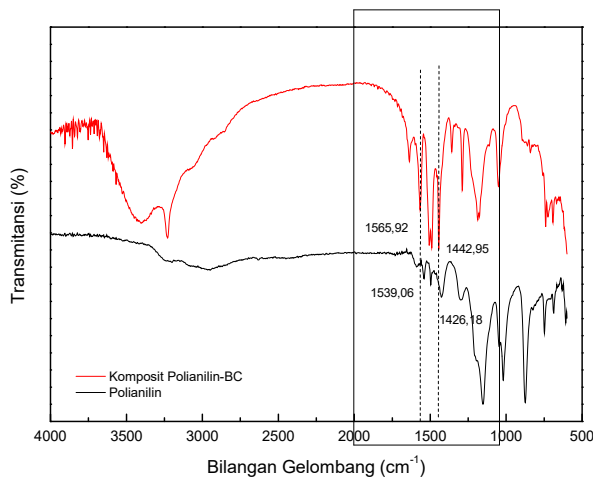
Berdasarkan Gambar 5 menunjukkan bahwa konsentrasi HCl yang meningkat dapat menghasilkan kadar air yang semakin besar. Peningkatan konsentrasi dopan HCl kemungkinan menghasilkan rantai polimer yang semakin banyak, hal ini akan membuat mikrofibril komposit semakin rapat sehingga lebih efisien untuk melindungi air dari penguapan. Komposit polianilin-selulosa bakteri memiliki kadar air yang semakin tinggi dengan bertambahnya konsentrasi dopan yang digunakan. Peristiwa ini menandakan bahwa semakin banyak air yang terjebak dalam matriks, sehingga diperlukan suhu yang tinggi untuk dapat menghilangkan air tersebut. Sedangkan peningkatan suhu pengeringan dapat membuat polianilin yang terbentuk pada matriks rusak karena komposit menjadi retak.

Spektrum FTIR Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Karakterisasi FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam material. Hasil spektrum dari selulosa bakteri nata de coco diperoleh puncak 3343,1 cm⁻¹; 2910,1 cm⁻¹; 1156,7 cm⁻¹; 1113,9 cm⁻¹; dan 1062,9 cm⁻¹. Puncak 3343,1 cm⁻¹ merupakan vibrasi peregangan O-H, puncak 2910,1 cm⁻¹ adalah vibrasi dari peregangan C-H alifatik dan puncak tajam 1062,9 cm⁻¹ merupakan vibrasi peregangan C-O. Hasil spektrum FTIR dari selulosa bakteri dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Spektrum FTIR Nata De Coco



Gambar 7. Spektrum FTIR Polianilin dan Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Spektrum FTIR polianilin dan komposit polianilin-selulosa bakteri dapat dilihat pada Gambar 7. Hasil spektrum FTIR diperoleh puncak 3401,12 cm⁻¹ sebagai peregangan dari O-H dan puncak 3230,39 cm⁻¹ sebagai jenis ikatan dari N-H. Puncak peregangan O-H merupakan identitas dari selulosa

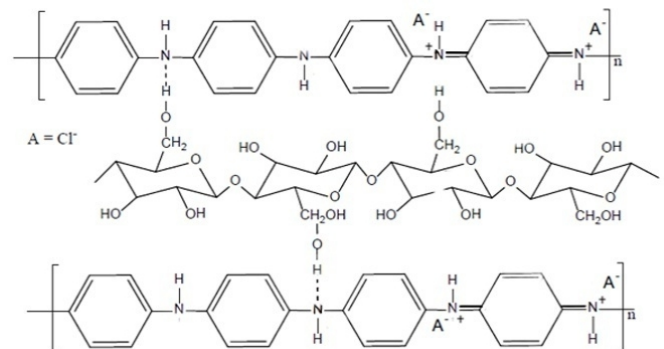
bakteri yang terdapat pada komposit dan puncak N-H adalah bukti polianilin masuk dalam matriks komposit. Karakteristik polianilin yang bersifat garam emeraldin dapat diketahui dengan munculnya jenis ikatan C=C cincin kuinoid dan ikatan C=C cincin benzoid. Puncak 1536 cm⁻¹ dan 1448 cm⁻¹ sebagai jenis ikatan dari C=C cincin kuinoid dan C=C cincin benzoid [9]. Hasil dari spektrum komposit polianilin-selulosa bakteri dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Jenis Ikatan Berdasarkan Spektrum Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri

Rentang Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Ikatan	Referensi	Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri
1650-1560	C=C stretch kuinoid	*15661,1	1565,92
1500-1400	C=N stretch kuinoid	*1481,2	1491,14
1500-1400	C=C stretch benzoid	**1448	1442,95
1250-1020	C-N stretch, C-C stretch, C-H bending benzoid	*1247,1	1288,79
1250-1020	Efek dopan	***1120	1187,11
850-550	C-H bending	*812,1	739,83

* [12]
** [9]
*** [13]

Berdasarkan Tabel 1 terdapat ikatan dari C=C cincin kuinoid dan C=C cincin benzoid pada komposit polianilin-selulosa bakteri, maka struktur yang mungkin terbentuk pada komposit adalah sebagai berikut:



Gambar 4. Struktur Komposit Polianilin-Selulosa Bakteri [14].

KESIMPULAN

Kesimpulan yang didapat dari penelitian ini adalah: (1) nilai konduktivitas komposit polianilin-selulosa bakteri meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi dopan HCl yang digunakan dalam sintesis komposit. Nilai konduktivitas tertinggi terdapat pada konsentrasi HCl 3,5M yakni $4,70 \times 10^{-4}$ S/cm. (2) Spektrum FTIR dari komposit polianilin-selulosa bakteri dengan konsentrasi HCl 3,5M menunjukkan adanya ciri khas polianilin berbentuk garam emeraldin dalam komposit dapat dilihat dari munculnya puncak $1565,92\text{cm}^{-1}$ dan $1442,95\text{cm}^{-1}$ yang merupakan perenggangan C=C cincin kuinoid dan C=C cincin benzenoid, serta puncak $1187,11\text{cm}^{-1}$ akibat doping HCl.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. Ansari dan M. B Keivani. 2006 "Polyaniline Conducting Electroactive Polymers Thermal and Environmental Stability Studies," *E-Journal of Chemistry*, vol. 3, pp. 202–217.
- [2] M. Ul-Islam, S. Khan, M. W. Ullah, and J. K Park. 2015 "Bacterial Cellulose Composites: Synthetic Strategies and Multiple Applications in Bio-Medical and Electro-Conductive Fields," *Biotechnology Journal*, vol. 10, pp. 1847-1861.
- [3] C. Castro, R. Zuluaga, J. L. Putaux, G. Caro, I. Mondragon, and P. Gañán. 2011. "Structural Characterization of Bacterial Cellulose Produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian Agroindustrial Wastes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 84, pp. 96-102.
- [4] N. P. S. Chauhan, R. Ameta, R. Ameta, and S. C. Ameta, "Thermal and Conducting Behaviour of Emeraldine Base (EB) Form of Polyaniline (PANI)," *Indian Journal of Chemical Technology*, pp. 118–122, 2011.
- [5] I. Rahayu, A. Wijayati, dan S. Hidayat. 2015. "Sintesis dan Karakterisasi Polianilina Doping Asam Klorida dengan Metode Interfasial", *Jurnal Kimia Valensi*, vol. 2, pp. 74-79.
- [6] M. Ota, Y. Nakamura, S. Kitamoto, and T. Morimoto. 2005. "Alternative Synthesis Methods of Electrically Conductive Bacterial Cellulose-Polyaniline Composites for potential Drug Delivery Application," *Methods*, pp. 1-11.
- [7] Z. Shi, S. Zang, F. Jiang, L. Huang, D. Lu, Y. Ma, and G. Yang. 2012. "In situ Nano-Assembly of Bacterial Cellulose-Polyaniline Composites," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 1040-1046.
- [8] L. M. Yuningsih, D. Mulyadi, and I. Aripandi. 2017. "Effect of Various Dopant HCL Concentration on Electrical Conductivity of Pani-Cellulose Composite with Cellulose Isolated from Reed Plant (*Imperatya lindrica* (L.)),", *American Journal of Materials Science*, vol. 7, pp. 59-63.
- [9] H. Wang, E. Zhu, J. Yang, P. Zhou, D. Sun, and W. Tang. 2012. "Bacterial Cellulose Nanofiber-Supported Polyaniline Nanocomposites with Flake-Shaped Morphology as Supercapacitor Electrodes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 13013-13019.
- [10] D. Indarti, dan A. Asnawati. 2011. "Karakterisasi Film Nata De Coco-Benedict secara Adsorpsi untuk Sensor Glukosa dalam Urine," *Jurnal ILMU DASAR*, vol. 12, pp. 200-209.
- [11] S. C. Rasmussen, "The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins. 2017" *An International Journal of the History of Chemistry Substantia*, vol. 1, pp. 99-109.
- [12] M. N. Chomari, dan D. H. Kusumawati. 2017. "Variasi Molaritas H_2SO_4 pada Polianilin/ H_2SO_4 ," *Sains & Matematika*, vol. 36, pp. 3-15.
- [13] A. Maddu, S. T. Wahyudi, dan M. Kurniati. 2008. "Sintesis dan Karakterisasi Nanoserat Polianilin," *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, vol. 1, pp. 74-78.
- [14] E. Alonso, M. Faria, F. Mohammadkazemi, M. Resnik, A. Ferreira, and N. Cordeiro. 2018. "Conductive Bacterial Cellulose-Polyaniline Blends: Influence of The Matrix and Synthesis Conditions," *Carbohydrate Polymers*, vol. 183, pp. 254-262.