

ANALISIS NUMERIK HOOKE JEEVES-RUNGE KUTTA UNTUK MENENTUKAN PERSAMAAN LAJU REAKSI POLIMERISASI PIROL

Indra Gunawan¹, Hary Sulisty² dan Rochmadi²

¹Puslitbang Iptek Bahan-P3IB, BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang 15310

²Teknik Kimia – UGM

Jl. Sekip Utara, Yogyakarta

ABSTRAK

ANALISIS NUMERIK HOOKE JEEVES-RUNGE KUTTA UNTUK MENENTUKAN PERSAMAAN LAJU REAKSI POLIMERISASI PIROL. Telah dilakukan analisis numerik dengan menggunakan metoda *Hooke Jeeves* yang dikombinasikan dengan metoda *Runge Kutta*, untuk menentukan model yang paling tepat dari persamaan laju reaksi polimerisasi pirol secara kimia. Polimerisasi kimia pirol dijalankan di dalam larutan FeCl_3 / pirol pada nisbah pereaksi 1,62 mol / mol dan 2,18 mol / mol dengan suhu reaksi 28 °C, 40 °C, 50 °C, dan 60 °C. FeCl_3 berfungsi sebagai oksidator untuk membentuk kation pirol yang akan siap berpolimerisasi. Dilakukan analisis numerik dari dua model persamaan laju reaksi yang diturunkan dari persamaan-persamaan reaksi pemicuan, perambatan, dan penghentian. Dari analisis numerik dipastikan bahwa polimerisasi pirol mengikuti order ketiga terhadap konsentrasi kation pirol.

Kata kunci : Analisis numerik, laju reaksi, polipirol

ABSTRACT

NUMERICAL ANALYSIS OF HOOKE JEEVES-RUNGE KUTTA TO DETERMINE REACTION RATE EQUATION IN PYRROLE POLYMERIZATION. The numerical analysis of Hooke Jeeves Methode combined with Runge Kutta Methode is used to determine the exact model of reaction rate equation of pyrrole polymerization. Chemical polymerization of pyrrole was conducted with FeCl_3 / pyrrole solution at concentration ratio of 1.62 mole/ mole and 2.18 mole / mole with varying temperature of 28, 40, 50, and 60 °C. FeCl_3 acts as an oxidation agent to form pyrrole cation that will polymerize. The numerical analysis was done to examine the exact model of reaction rate equation which is derived from reaction equation of initiation, propagation, and termination. From its numerical analysis, it is found that the pyrrole polymerization follows third order of pyrrole cation concentration.

Key words : Numerical analysis, reaction rate, polypyrrole

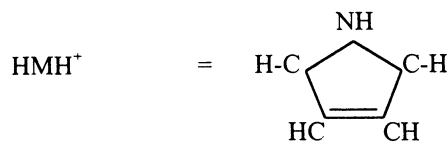
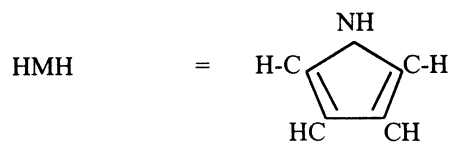
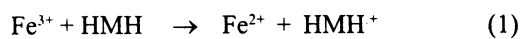
PENDAHULUAN

Banyak peneliti mencurahkan perhatian mempelajari kondisi proses pembuatan polipirol (Ppy) dan upaya-upaya memperoleh Ppy yang digunakan dalam aplikasi teknis. Polimer konduktor termasuk Ppy yang memiliki sifat-sifat mekanik kurang bagus, karena proses polimerisasi *bulk* menghasilkan polimer dalam bentuk serbuk. Perbaikan sifat-sifat mekanik dapat diharapkan dengan membuat komposit konduktor polimer dengan polimer lain. Konduktor polimer, seperti Ppy, diisikan sebagai filler dan masih bersifat menghantarkan arus listrik, sedangkan polimer lain seperti polivinil alkohol (PVA) sebagai matriks dan berfungsi menaikkan sifat mekanik. Komposit Ppy dengan polimer lain dapat disintesis secara kimia maupun elektrokimia. Park dan Han [1] melakukan sintesis komposit Polipirol-

Poliakrilonitril (PAN) secara elektrokimia dan mempelajari sifat-sifat listriknya. Hearn et al[2]. melakukan karakterisasi komposit Ppy – fiber dengan menggunakan spektrometer massa. Zhao et al[3]. mempelajari efek tegangan pada transfer Cu (II) melewati membran polipirol. Saurin dan Armes [4] melakukan studi polimerisasi kimia pirol di atas *printed circuit boards* untuk aplikasi elektroplating. Makhlouki et al[5]. mempelajari fenomena transfer untuk membuktikan teori *Hopping Conduction* di dalam komposit Ppy-PVA.

Pada penelitian ini akan dipelajari analisis numerik kinetika reaksi polimerisasi pirol di dalam sistem redoks dengan oksidator FeCl_3 . Manfaat yang dapat diharapkan dari penelitian ini adalah penerapan teknologi proses dan analisis numerik kinetika reaksi poliadiisi untuk

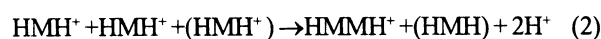
memperoleh polipirol (Ppy), dan upaya mendapatkan model persamaan matematika persamaan reaksi polimerisasi pirol yang sangat bermanfaat dalam penelitian eksploratori berikutnya dan prarancangan reaktor skala industri. Persamaan-persamaan laju reaksi diturunkan dengan mengikuti keadaan homogen, yaitu keadaan dimana pirol terlarut secara ideal dalam larutan $FeCl_3$. Keadaan homogen dapat dicapai dengan melarutkan pirol di dalam air sebanyak kurang atau kurang jauh sekali dari kelarutan pirol di dalam air. Proses polimerisasi pirol secara redoks dengan oksidator $FeCl_3$, diawali dengan peruraian garam $FeCl_3$ di dalam larutan (fasa air). Tahapan pemicuan (*initiation*) pirol menghasilkan kation dari reaksi oksidasi pirol oleh oksidator Fe^{3+} , mengikuti persamaan reaksi



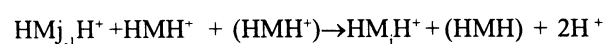
Persamaan laju reaksi oksidasi pirol, sesuai persamaan reaksi (1) ditulis :

$$v_i = k_i [Fe^{3+}]$$

Tahapan perambatan pirol menghasilkan polikation dari kation yang terbentuk pada tahapan pemicuan yang saling bereaksi membentuk kation dengan rantai lebih panjang diikuti dengan deprotonisasi.



Reaksi (2) mengalami perambatan mengikuti persamaan



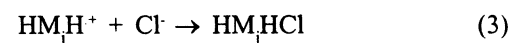
Senyawa dalam tanda kurung pada persamaan reaksi (2) dan persamaan reaksi perambatan ditulis untuk menyeimbangkan reaksi, dengan kalimat lain senyawa dimaksud bertindak sebagai katalis. Ada dua model persamaan laju reaksi perambatan dengan mengikuti persamaan reaksi di atas, yaitu reaksi mengikuti order dua terhadap kation :

$$v_p = k_p ([HMH^+]^2 + [HMH^+] [HM_jH^+])$$

Jika reaksi perambatan mengikuti order ketiga terhadap kation karena katalis dianggap berpengaruh terhadap persamaan laju reaksi, maka persamaan laju reaksi perambatan ditulis :

$$v_p = k_p ([HMH^+]^3 + [HMH^+]^2 [HM_jH^+])$$

Pada tahapan penghentian, reaksi polimerisasi pirol terhenti karena penggabungan anion dengan polikation dan proses ini dianggap terjadi sebelum rantai polimer mengalami nuklasi pengendapan, dengan anggapan ini maka proses reaksi di dalam keadaan homogen dipenuhi karena proses nuklasi dan pengendapan yang rumit dan kompleks adalah proses yang heterogen.



Persamaan laju reaksi penghentian ditulis :

$$v_t = k_t [HM_jH^+] [Cl^-]$$

Penyelesaian persamaan kinetika reaksi, atau persamaan yang menyatakan hubungan antara konsentrasi terhadap waktu, diturunkan dengan menggunakan persamaan reaksi (1), (2) dan (3).

Model I

Persamaan reaksi perambatan mengikuti order dua terhadap kation.

$$\begin{aligned} (-d[Fe^{3+}]/dt) &= k_i [Fe^{3+}] \\ (d[HMH]/dt) &= -k_i [Fe^{3+}]/m + k_p ([HMH^+]^2 + [HMH^+] [HM_jH^+]) \\ (d[HMH^+]/dt) &= k_i [Fe^{3+}] - k_p ([HMH^+]^2 + [HMH^+] [HM_jH^+]) \\ (d[HM_jH^+]/dt) &= k_p ([HMH^+]^2 + [HMH^+] [HM_jH^+]) - k_t [HM_jH^+] [Cl^-] \\ (d[HM_jHCl]/dt) &= k_t [HM_jH^+] [Cl^-] \\ (-d[Cl^-]/dt) &= k_t [HM_jH^+] [Cl^-] \end{aligned}$$

Keadaan awal :

$$[Fe^{3+}] = m : [Cl^-] = 3m : [HMH] = 1 : [HMH^+] = 0 : [HM_jH^+] = 0 : [HM_jHCl] = 0$$

dengan $m =$ nisbah mol $FeCl_3$ / monomer pirol mula-mula

Model II

Jika persamaan reaksi perambatan mengikuti order ketiga terhadap kation,

$$(-d[Fe^{3+}]/dt) = k_i [Fe^{3+}]$$

$$\begin{aligned} (d[\text{HMH}]/dt) &= -k_1[\text{Fe}^{3+}]/m + k_p([\text{HMH}^+]^3 + [\text{HMH}^+]^2[\text{HMjH}^+]) \\ (d[\text{HMH}^+]/dt) &= k_1[\text{Fe}^{3+}] - k_p([\text{HMH}^+]^3 + [\text{HMH}^+]^2[\text{HMjH}^+]) \\ (d[\text{HM}_j\text{H}^+]/dt) &= k_p([\text{HMH}^+]^3 + [\text{HMH}^+]^2[\text{HMjH}^+]) - k_1[\text{HM}_j\text{H}^+][\text{Cl}^-] \\ (d[\text{HM}_j\text{HCl}]/dt) &= k_1[\text{HM}_j\text{H}^+][\text{Cl}^-] \\ (-d[\text{Cl}^-]/dt) &= k_1[\text{HM}_j\text{H}^+][\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Keadaan awal :

$$[\text{Fe}^{3+}] = m : [\text{Cl}^-] = 3m : [\text{HMH}] = 1 : [\text{HMH}^+] = 0 : [\text{HM}_j\text{H}^+] = 0 : [\text{HM}_j\text{HCl}] = 0$$

Menurut *Groggins* [5] beberapa faktor yang mempengaruhi tahapan reaksi pemicuan, yang pada dasarnya adalah reaksi oksidasi, yaitu waktu reaksi, suhu, dan perbandingan pereaksi. Pengadukan yang dilakukan selama reaksi berlangsung mempengaruhi laju reaksi, terutama untuk sistem heterogen.

METODA PERCOBAAN

Bahan

Pirol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (*Merck-Shuchardt*), cairan berwarna hitam dengan rapatannya $0,97 \text{ g/cm}^3$, kelarutan (suhu 28°C) = $4,9 \text{ g/100 g air}$, kemurnian = $99,8\%$ (analisis dengan GC), BM = $67,09$. Bahan ini didistilasi terlebih dahulu sebelum digunakan untuk proses polimerisasi. Feri klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Reidel de Haen*), kristal berwarna kuning, kelarutan (suhu 30°C) = $91,8 \text{ g/100 g air}$, kemurnian = 99% , BM = $275,03$. Air suling, digunakan sebagai pelarut dan pencuci hasil polimerisasi.

Cara Kerja

Pirol sebanyak $0,3 \text{ g}$ ($0,0045 \text{ mol}$) direaksikan dengan larutan FeCl_3 masing-masing dengan konsentrasi $40,3 \text{ g/L}$ ($0,1465 \text{ mol/L}$) dan $55,3 \text{ g/L}$ ($0,2011 \text{ mol/L}$) dalam 7 buah gelas reaksi sebanyak 50 mL yang bersesuaian dengan nisbah pereaksi $1,62$ dan $2,18 \text{ mol FeCl}_3/\text{mol pirol}$, dan direaksikan secara serentak pada beberapa suhu reaksi 28°C , 40°C , 50°C , dan 60°C dengan variabel waktu reaksi $5, 10, 15, 20, 25, 30,$ dan 40 menit. Hasil percobaan berupa serbuk polipirol diambil dengan cara filtrasi dengan kertas saring dan dicuci dengan air. Pencucian diulang terus sehingga larutan berwarna jernih. Endapan kemudian dikeringkan pada 40°C di dalam oven selama 48 jam. Konversi dihitung dari bobot endapan dibagi bobot pirol mula-mula.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dipelajari kinetika reaksi polimerisasi pirol di dalam sistem redoks dengan oksidator FeCl_3 . Untuk maksud tersebut data penelitian yang

Tabel 1. Pengaruh waktu reaksi dan suhu dengan pengukuran konversi (perbandingan pereaksi, $m=1,62$)

Waktu (menit)	Konversi, x (bagian)			
	T = 28°C	T = 40°C	T = 50°C	T = 60°C
5	0,2044	0,2263	0,3369	0,4479
10	0,2528	0,3445	0,4377	0,5546
15	0,3276	0,4374	0,5466	0,6560
20	0,3572	0,4675	0,5833	0,7019
25	0,3859	0,4839	0,6317	0,7463
30	0,4214	0,5435	0,6993	0,7812
40	0,4689	0,6028	0,7335	0,8272

Tabel 2. Pengaruh waktu reaksi dan suhu dengan pengukuran konversi (perbandingan pereaksi, $m=2,18$)

Waktu (menit)	Konversi, x (bagian)			
	T = 28°C	T = 40°C	T = 50°C	T = 60°C
5	0,2246	0,3218	0,3869	0,4071
10	0,3822	0,4423	0,5021	0,5541
15	0,4597	0,5458	0,6155	0,7428
20	0,5443	0,6050	0,7036	0,8609
25	0,6062	0,6823	0,7823	0,9139
30	0,6437	0,7460	0,8245	0,9293
40	0,6905	0,7877	0,8578	0,9780

diamati adalah hubungan antara konversi (bagian) monomer membentuk polimer dengan waktu reaksi. Data penelitian diamati pada beberapa variabel proses, yaitu suhu dan perbandingan pereaksi. Data penelitian dimaksud tertera pada Tabel 1 dan Tabel 2.

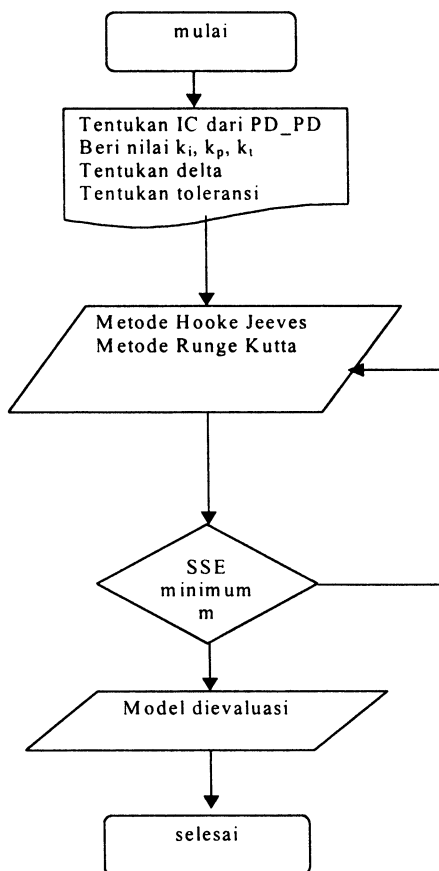
Hubungan antara $-\ln(1-x)$ dan waktu, t adalah linier, sehingga anggapan bahwa persamaan laju reaksi diturunkan di dalam keadaan homogen dapat dibenarkan, dan laju reaksi secara keseluruhan polimerisasi pirol adalah order satu terhadap monomer. Analisis numerik *Hooke Jeeves-Runge Kutta* akan memeriksa proses laju reaksi polimerisasi pada setiap tahapan yaitu inisiasi, propagasi, dan penghentian. Dari hubungan antara $-\ln(1-x)$ ini ditentukan juga waktu mulai reaksi t terkoreksi untuk penentuan model persamaan laju reaksi.

Penentuan Model Persamaan Laju Reaksi

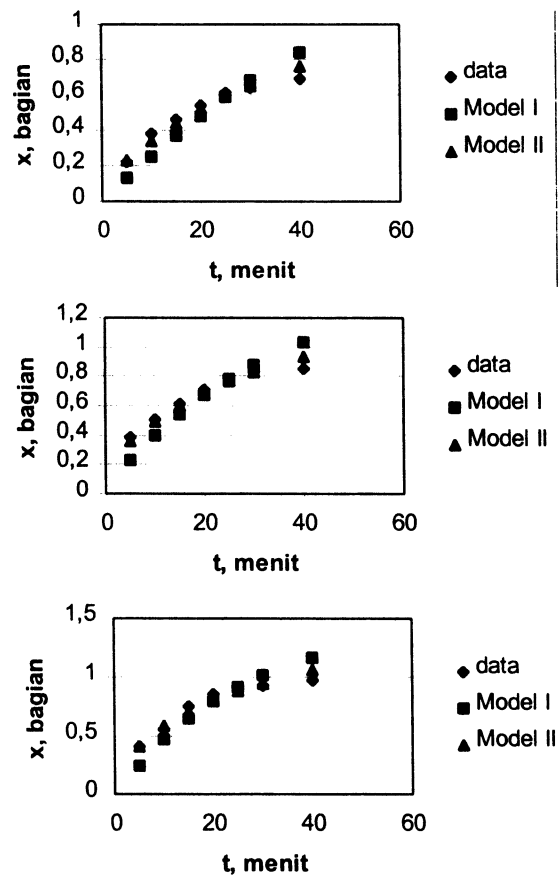
Nilai t terkoreksi digunakan untuk menghitung nilai k_p , k_p , dan k_1 dengan metode minimasi *sum of square error* (SSE) mengikuti cara *Hooke Jeeves* dengan menyelesaikan persamaan-persamaan diferensial secara serentak dengan metoda *Runge Kutta*. $\text{SSE} = (x_{\text{data}} - x_{\text{hitung}})^2$, x = konversi. Gambar 1 menyatakan diagram alir perhitungan minimasi SSE dimaksud. Galat relatif rerata antara konversi data dengan konversi hitung adalah $6,99\% - 20,11\%$ (Model I), dan $2,38\% - 5,34\%$ (Model II). Dengan melihat dan membandingkan galat relatif rerata

antara kedua model, disimpulkan bahwa persamaan reaksi Model II lebih sesuai menggambarkan hubungan antara konversi dengan waktu reaksi.

reaksi perambatan adalah reaksi order ketiga terhadap konsentrasi kation.



Gambar 1. Diagram alir analisis numerik kinetika reaksi polimerisasi pirol.



Gambar 2. Perbandingan antara konversi dari data dengan perhitungan pada berbagai suhu reaksi (nisbah pereaksi 2,18).

Perbandingan antara hubungan konversi data dan konversi hitung terhadap waktu reaksi dengan menggunakan Model I dan Model II disajikan pada Gambar 2, untuk beberapa suhu reaksi. Dari Gambar 2 tersebut terlihat dengan jelas, bahwa pada pendekatan dengan menggunakan persamaan-persamaan laju reaksi Model II, kecenderungan hubungan konversi hitung terhadap waktu reaksi lebih sesuai jika dibandingkan dengan kecenderungan hubungan konversi data terhadap waktu reaksi. Kecenderungan hubungan konversi hitung terhadap waktu reaksi terlihat konsisten pada suhu reaksi 28 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C. Persamaan-persamaan laju reaksi Model II menyatakan reaksi perambatan adalah reaksi order ketiga terhadap konsentrasi kation pirol hasil reaksi pemicuan, dengan kalimat lain kation pirol yang bertindak sebagai katalis turut menentukan laju reaksi perambatan.

KESIMPULAN

Dari analisis numerik *Hooke Jeeves – Runge Kutta* terhadap Model persamaan laju reaksi polimerisasi pirol disimpulkan bahwa kation pirol sebagai katalis turut menentukan laju reaksi perambatan, dengan kalimat lain

DAFTAR ACUAN

- [1]. PARK, Y.H., and HAN, M.H., "Preparation of conducting polyacrylonitrile/polypyrrole composite film by electrochemical synthesis and their electrical properties", *J. Appl. Pol. Sci.* **15** (1992) 1973-1982.
- [2]. HEARN, M.J., FLETCHER, I.W., CHURCH, S.P., and ARMES, S.P., "Characterization of polypyrrole fibre composites by time of flight secondary ion mass spectrometry and vibrational spectrometry", *Polymer* **34-2** (1993) 262-266.
- [3]. ZAO, H., PRICE, W.E., and WALLACE, G.G., "Transport of Cu(II) across stand alone conducting polypyrrole membranes: The effect of applied potential waveforms", *Polymer* **34-1**(1993) 16-20.
- [4]. SAURIN, M., and ARMES, S.P., "Study of chemical polymerization of pyrrole onto PCB for electroplating application", *J. Appl. Pol. Sci.* **56** (1995) 41-50.
- [5]. GROGGINS, P.H., *Unit Processes*, McGraw Hill New York (1955).