

## STUDY OF LYSINE AND ALANINE DELIVERANCE THROUGH POLYPYRROLE MEMBRANE

### Studi Penghantaran Lisin dan Alanin melalui Membran Polipirol

Adhitasari Suratman

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Gadjah Mada University, Yogyakarta

Buchari, Indra Noviandri and Suryo Gandasasmita

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Institute of Technology Bandung, Bandung

Received 8 October 2004; Accepted 22 October 2004

### ABSTRACT

Electropolymerization processes of pyrrole and the usage of polypyrrole membrane as lysine and alanine deliverance have been studied by cyclic voltammetry technique. Polypyrrole membrane was prepared by electropolymerization processes of pyrrole in water based solvent containing sodium perchlorate as supporting electrolyte. Electropolymerization processes were carried out within potential range of 0-1100 mV vs Ag/AgCl reference electrode and at the scanning rate of 100 mV/s. In this study, lysine and alanine have been used as molecules which could easily be loaded on and released from polypyrrole membrane. The presence of lysine or alanine during electropolymerization process reduced the rate of electropolymerization of polypyrrole. In lysine or alanine transfer processes into polypyrrole membrane, the interaction between polypyrrole and lysine or alanine showed by the curve of  $E_{1/2}$  oxidation in respect of  $-\log C$ . It proved that the  $E_{1/2}$  oxidation shifted to more positive potential showed by the increasing of concentration of lysine or alanine. Beside that, voltammetric responses of lysine and alanine transferred into polypyrrole membrane were found to be Nernstian. The results indicated that polypyrrole could be used as a sensor of lysine and alanine.

**Keywords:** Electropolymerization, polypyrrole membrane, voltammetry technique.

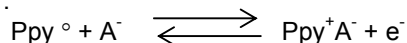
### PENDAHULUAN

Polipirol merupakan suatu senyawa organik siklis dengan struktur molekul seperti pada Gambar 1. Dewasa ini polipirol sebagai polimer konduktif telah banyak dipelajari karena polipirol mempunyai sifat redoks yang baik, mudah dielektrosintesis dalam larutan air dan memberikan konduktivitas yang tinggi [1]. Dengan sifat-sifat tersebut, polipirol banyak digunakan untuk beberapa aplikasi diantaranya untuk baterai, kapasitor, sensor, biosensor dan sistem transport obat.



Gambar 1 Struktur molekul polipirol [1]

Dalam fungsinya sebagai sistem transport obat, polipirol dapat digunakan untuk mengikat dan melepaskan ion dengan cara mengatur potensial membran. Burgmayer dan Murray telah membuktikan bahwa polipirol merupakan senyawa yang baik sebagai membran yang dapat mengendalikan pelepasan anion yang diakumulasi ke dalam membran selama proses oksidasi dan kemudian dilepaskan selama reduksi [2]. Polipirol dapat mengikat dan melepaskan senyawa ionik melalui reaksi redoks, sebagai berikut :



Ppy adalah polipirol dan A adalah anion yang digunakan untuk mempertahankan kenetralan listrik [3].

Berdasarkan kegunaan polipirol sebagai pengikat maupun pelepas suatu molekul, berbagai variasi jenis senyawa telah banyak digunakan dalam berbagai penelitian. Miller, dkk membuktikan

bahwa glutamat dan dopamin dapat dilepaskan dari membran polipirol dengan mengatur potensial yang diterapkan [4]. Pyo, dkk juga membuktikan bahwa ATP yang dilepaskan dapat dikendalikan menggunakan membran polipirol yang sama [5], sedangkan Hepel & Mahdavi menggunakan membran komposit polipirol sebagai gerbang ion untuk melepaskan klor promazin [6]. Oleh sebab itu, perlu dipelajari lebih lanjut penggunaan membran polipirol sebagai transport molekul dan menjajaki kemungkinan membran polipirol sebagai sensor suatu molekul.

Pada penelitian ini polipirol disiapkan dengan elektropolimerisasi dari larutan monomernya. Terbentuknya lapisan membran secara elektropolimerisasi diatur dengan memperhitungkan kondisi polimerisasi seperti kondisi elektrolit, kondisi pelarut, konsentrasi monomer, potensial atau arus yang diberikan dan lama proses polimerisasi.

Penggunaan metode elektrokimia, khususnya voltametri siklis dapat memberikan informasi secara kualitatif tentang reaksi elektrokimia yang terjadi. Metode ini dapat digunakan dalam menganalisis beberapa senyawa kimia yang bersifat elektroaktif, yaitu diamati melalui transfer elektron pada proses oksidasi dan reduksi.

Reaksi :

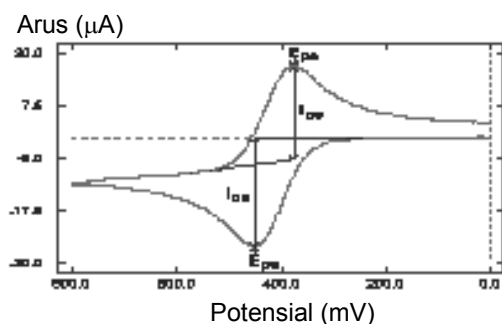


Proses oksidasi dan reduksi tersebut dapat diamati dari voltamogram siklis [7].

Berdasarkan teori termodinamika, potensial elektroda dapat dinyatakan menurut persamaan Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{C_o}{C_R} \quad (1)$$

dengan  $E^\circ$  adalah potensial standar reaksi redoks, R adalah konstanta gas ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T adalah temperatur (K), n adalah jumlah elektron yang terlibat, F adalah konstanta Faraday ( $96,487 \text{ C}$ ),  $C_o$  adalah konsentrasi senyawa elektroaktif dalam bentuk teroksidasi dan  $C_R$  adalah konsentrasi senyawa tersebut dalam bentuk tereduksinya [7].



Gambar 2 Voltamogram siklis [6]

Potensial yang terukur sebanding dengan konsentrasi ion-ion dalam larutan, sehingga persamaan potensial dapat ditulis dalam bentuk :

$$E = K \pm \frac{2,3RT}{nF} \log Ci \quad (2)$$

dengan K adalah suatu konstanta dan Ci adalah konsentrasi ion-ion dalam larutan [8].

Dalam penelitian ini, polipirol digunakan sebagai polimer konduktif, lisin dan alanin sebagai model molekul untuk mempelajari proses pengikatan dan pelepasan molekul dalam membran polipirol serta menjajaki kemungkinan membran polipirol sebagai sensor lisin dan alanin. Tahap-tahap yang dilakukan adalah mempelajari sifat-sifat elektrokimia sistem redoks polipirol/lisin, polipirol/alanin serta sifat sensor polipirol terhadap larutan lisin dan alanin. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan teknik voltametri siklis untuk mengetahui proses pengikatan dan pelepasan lisin dan alanin secara elektrokimia. Digunakannya lisin dan alanin pada penelitian ini disebabkan karena keduanya mempunyai struktur molekul yang sederhana serta lisin merupakan asam amino esensial yang sangat diperlukan untuk pertumbuhan, sedangkan alanin merupakan asam amino non esensial yang digunakan tubuh dalam pembentukan protein [10].

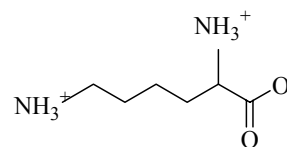
## METODE PENELITIAN

### Bahan

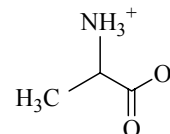
Bahan-bahan yang digunakan adalah pirol,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , lisin, alanin dan kawat platina

### Alat

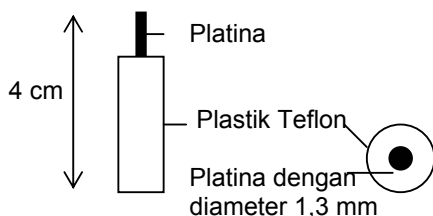
Potensiostats AD Instrument, elektroda Ag/AgCl (NaCl 3 M) sebagai elektroda pembanding, elektroda platina sebagai elektroda pembantu, elektroda platina sebagai elektroda kerja, dan peralatan gelas.



Gambar 3 Struktur lisin [9]



Gambar 4 Struktur alanin [9]



**Gambar 5** Skema elektroda

### Prosedur Penelitian

#### **Pembuatan badan elektroda**

Badan elektroda dibuat dari plastik teflon yang dibubut membentuk tabung. Platina sepanjang 4 cm dengan diameter 1,3 mm dimasukkan dalam badan elektroda seperti Gambar 5.

#### **Proses Elektropolimerisasi Pirol**

Proses elektropolimerisasi pirol dengan teknik voltametri siklis dilakukan dengan cara *scanning* potensial dari 0 mV hingga 1100 mV dan laju selusur sebesar 100 mV/s. Potensial terukur menunjukkan potensial relatif terhadap elektroda pembanding Ag/AgCl. Larutan yang digunakan adalah pirol 0,1 M dalam pelarut aquabides dan elektrolit pendukung  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. Setiap proses elektropolimerisasi pirol dilakukan sebanyak 10 siklus.

#### **Proses Elektropolimerisasi Pirol/Lisin dan Pirol/Alanin**

Proses elektropolimerisasi pirol/lisin dan pirol/alanin dilakukan dengan teknik voltametri siklis pada kondisi yang sama dengan proses elektropolimerisasi pirol. Larutan yang digunakan pada proses elektropolimerisasi pirol/lisin adalah pirol 0,1 M, lisin 0,1 M dalam pelarut aquabides dan elektrolit pendukung  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, sedangkan pada proses elektropolimerisasi pirol/alanin adalah pirol 0,1 M, alanin 0,1 M dalam pelarut aquabides dan elektrolit pendukung  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. Setiap proses elektropolimerisasi pirol/lisin dan pirol/alanin dilakukan sebanyak 10 siklus.

#### **Transfer Lisin ke dalam Membran Polipirol dan Polipirol/Lisin**

Transfer lisin ke dalam membran polipirol dan polipirol/lisin dilakukan dengan mencelupkan membran polipirol atau polipirol/lisin yang diperoleh selama proses elektropolimerisasi ke dalam larutan yang mengandung elektrolit pendukung dan variasi konsentrasi lisin dari 0 M,  $10^{-6}$  M hingga  $10^{-1}$  M dimulai dari konsentrasi lisin yang terendah. Analisis dilakukan dengan voltametri siklis pada daerah potensial kerja dari  $-800$  mV hingga 1100 mV. Setiap proses transfer lisin ke dalam membran

polipirol dan polipirol/lisin dilakukan sebanyak 4 siklus.

#### **Transfer Alanin ke dalam Membran Polipirol dan Polipirol/Alanin**

Transfer alanin ke dalam membran polipirol dan polipirol/alanin dilakukan dengan cara yang sama dengan transfer lisin ke dalam membran polipirol dan polipirol/lisin. Larutan yang digunakan mengandung elektrolit pendukung dan variasi konsentrasi alanin dari 0 M,  $10^{-6}$  M hingga  $10^{-1}$  M. Analisis dilakukan dengan voltametri siklis pada daerah potensial kerja dari  $-800$  mV hingga 1100 mV, dimulai dari konsentrasi alanin yang terendah. Setiap proses transfer alanin ke dalam membran polipirol dan polipirol/alanin dilakukan sebanyak 4 siklus.

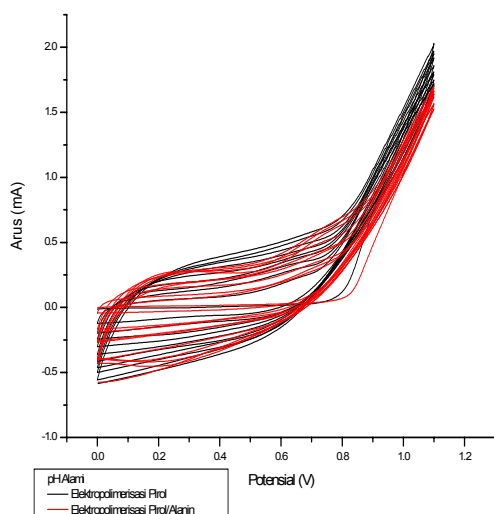
## HASIL DAN PEMBAHASAN

#### **Proses Elektropolimerisasi Pirol/Lisin dan Pirol/Alanin**

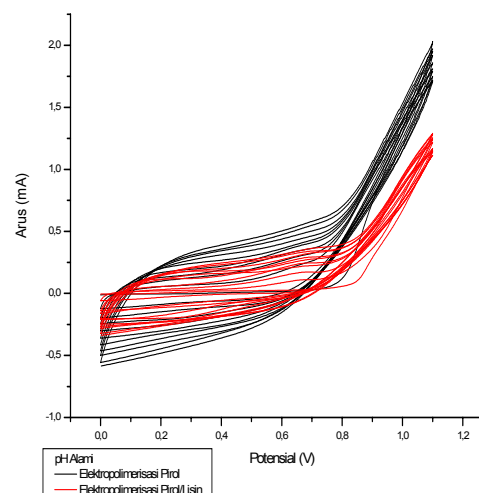
Penelitian ini mengkaji tentang proses elektropolimerisasi pirol/lisin dan pirol/alanin dalam pelarut air dan elektrolit pendukung natrium perklorat dengan menggunakan teknik voltametri siklis.

Hasil voltamogram pada Gambar 6 dan 7 menunjukkan perbandingan voltamogram antara proses elektropolimerisasi pirol dengan pirol/lisin dan proses elektropolimerisasi pirol dengan pirol/alanin. Dari kedua voltamogram tersebut dapat dijelaskan bahwa proses elektropolimerisasi pirol dengan adanya lisin maupun alanin dalam larutan menunjukkan adanya penurunan laju pertumbuhan polipirol jika dibandingkan dengan elektropolimerisasi pirol tanpa adanya senyawa tersebut dalam larutan. Ini disebabkan karena lisin maupun alanin dalam larutan terjerat dalam rongga polipirol pada saat pirol teroksidasi selama proses elektropolimerisasi, sehingga menghambat difusi pirol ke elektroda maupun laju pertumbuhan polipirol.

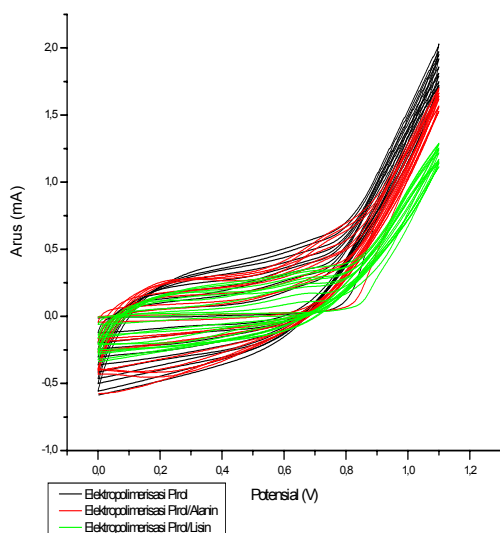
Perbandingan elektropolimerisasi pirol dengan elektropolimerisasi pirol/lisin maupun pirol/alanin ditunjukkan pada Gambar 8. Dengan membandingkan ketiga proses tersebut dapat dijelaskan bahwa laju pertumbuhan polipirol yang dielektropolimerisasi dengan adanya lisin dalam larutan mengalami penurunan yang lebih besar daripada alanin, ini disebabkan karena lisin mempunyai berat molekul yang lebih besar dibandingkan dengan alanin, sehingga lisin yang terjerat dalam rongga polipirol selama proses elektropolimerisasi ini akan mengganggu ikatan antar pirol lebih besar daripada alanin.



**Gambar 6** Voltamogram proses elektro polimerisasi pirol dan pirol/alanin



**Gambar 7** Voltamogram proses elektropolimerisasi pirol dan pirol/linin



**Gambar 8** Voltamogram proses elektropolimerisasi pirol, pirol/linin dan pirol/alanin

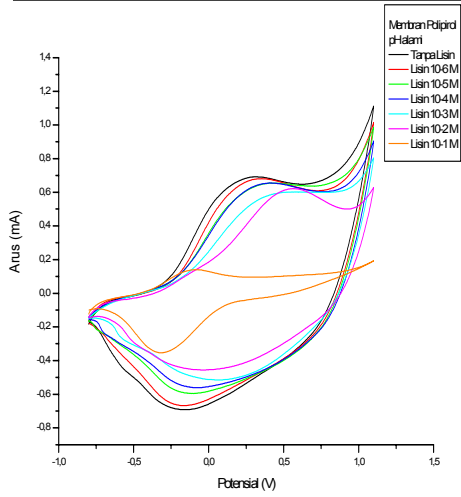
### Transfer Lysin ke dalam Membran Polipirol dan Polipirol/Lisin

Transfer lysin ke dalam membran polipirol dan polipirol/linin dilakukan dengan cara mencelupkan membran polipirol atau polipirol/linin yang diperoleh melalui proses elektropolimerisasi ke dalam larutan yang mengandung elektrolit pendukung dan variasi konsentrasi lysin dari  $10^{-6}$  M hingga  $10^{-1}$  M, dimulai dari konsentrasi yang paling rendah. Analisis dilakukan dengan teknik voltametri siklis. Voltamogram yang berkaitan ditunjukkan pada Gambar 9-10.

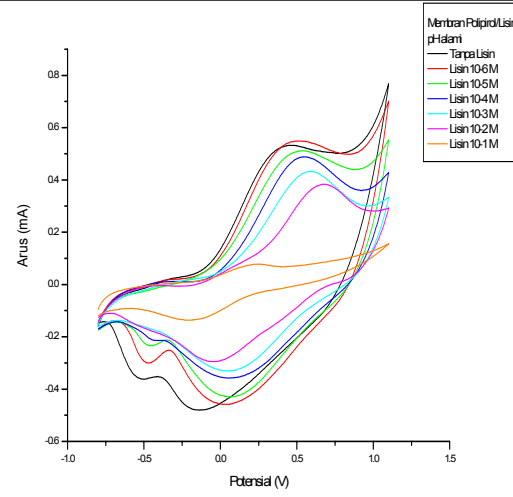
Voltamogram yang berkaitan dengan transfer lysin ke dalam membran polipirol dan polipirol/linin dengan berbagai konsentrasi lysin menunjukkan adanya penurunan arus dengan meningkatnya konsentrasi lysin. Penurunan yang sangat tajam tampak pada konsentrasi lysin  $10^{-1}$  M. Ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi lysin  $10^{-1}$  M terdapat terlalu banyak lysin dalam larutan. Gugus -COO<sup>-</sup> pada lysin semakin banyak terbentuk, sehingga memungkinkan adanya ikatan hidrogen dengan gugus -NH<sub>2</sub> yang terjadi antara lysin satu dengan yang lainnya. Dengan semakin banyaknya ikatan hidrogen yang terbentuk menyebabkan lysin bebas dalam larutan menjadi berkurang, sehingga difusi lysin ke elektroda menjadi berkurang.

### Transfer Alanin ke dalam Membran Polipirol dan Polipirol/Alanin

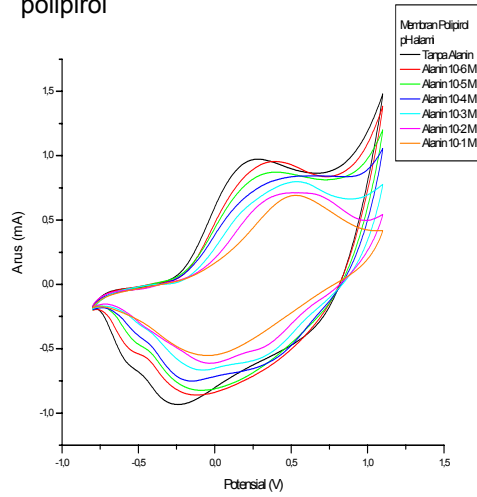
Transfer alanin ke dalam membran polipirol dan polipirol/alanin dilakukan dengan cara yang sama dengan transfer lysin ke dalam membran polipirol dan polipirol/linin. Larutan yang digunakan pada proses ini mengandung lysin dari konsentrasi  $10^{-6}$  M hingga  $10^{-1}$  M. Analisis dimulai dari konsentrasi yang paling rendah. Voltamogram yang berkaitan ditunjukkan pada Gambar 11-12. Hasil voltamogram menunjukkan adanya penurunan arus dengan meningkatnya konsentrasi alanin, tetapi arus yang diperoleh pada konsentrasi alanin  $10^{-1}$  M tidak mengalami hal yang sama dengan lysin pada konsentrasi  $10^{-1}$  M. Ini disebabkan karena lysin mempunyai jumlah gugus -NH<sub>2</sub> yang lebih banyak daripada alanin, sehingga kemungkinan terjadinya ikatan hidrogen dengan gugus -COO<sup>-</sup> pada lysin lebih besar bila dibandingkan dengan alanin.



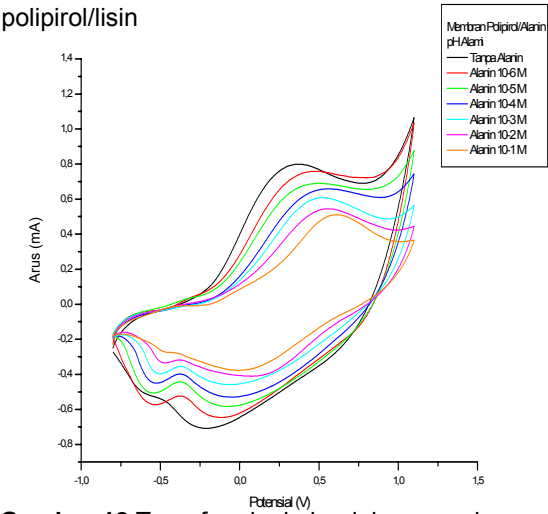
Gambar 9 Transfer lisin ke dalam membran polipirol



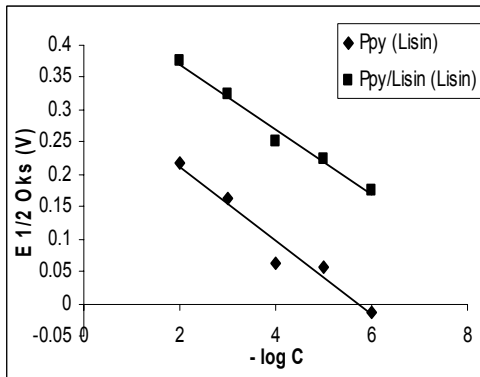
Gambar 10 Transfer lisin ke dalam membran polipirol/lisin



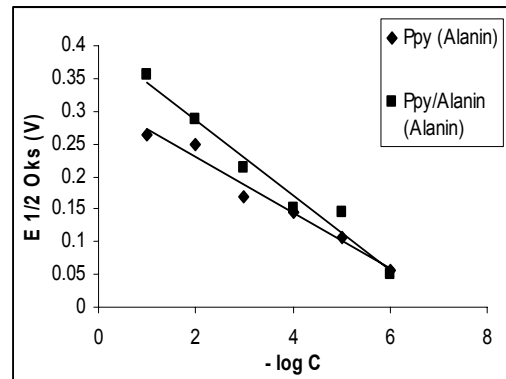
Gambar 11 Transfer alanin ke dalam membran polipirol



Gambar 12 Transfer alanin ke dalam membran polipirol/alanin



Gambar 13. Kurva  $E_{1/2}$  oksidasi terhadap  $-\log C$  (konsentrasi lisin)



Gambar 14 Kurva  $E_{1/2}$  oksidasi terhadap  $-\log C$  (konsentrasi alanin)

**Tabel 1** Persamaan Nernst dan  $R^2$  dari transfer lisin ke dalam membran polipirol/lisin dan transfer alanin ke dalam membran polipirol/alanin

No	$E_{1/2}$ Oksidasi	Persamaan Nernst	$R^2$
1	Transfer lisin dalam membran polipirol	Y = -0,0569 X + 0,325 Y = -0,0538 X + 0,3278	0,9527 0,9109
2	Transfer alanin dalam membran polipirol	Y = -0,0416 X + 0,2592 Y = -0,0425 X + 0,3133	0,938 0,9734
3	Transfer lisin dalam membran polipirol/lisin	Y = -0,05 X + 0,47 Y = -0,0506 X + 0,4475	0,9804 0,9553
4	Transfer alanin dalam membran polipirol/alanin	Y = -0,0516 X + 0,3875 Y = -0,0579 X + 0,4025	0,9701 0,97

**Sensor Lisin dan Alanin**

Dari voltamogram hasil transfer lisin dan alanin ke dalam membran polipirol, polipirol/lisin dan polipirol/alanin dapat dibuat kurva aliran  $E_{1/2}$  oksidasi terhadap  $-\log C$  (konsentrasi lisin atau alanin).

Kurva pada Gambar 13 dan 14 menunjukkan hubungan antara  $E_{1/2}$  oksidasi dengan konsentrasi lisin dan alanin. Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya pergeseran  $E_{1/2}$  oksidasi ke arah potensial yang lebih positif dengan semakin meningkatnya konsentrasi lisin dan alanin. Pergeseran  $E_{1/2}$  oksidasi ini menunjukkan adanya lisin dan alanin yang terlibat dalam proses transfer lisin dan alanin ke dalam membran. Dari kurva  $E_{1/2}$  oksidasi terhadap  $-\log C$  diperoleh persamaan Nernst dan  $R^2$  seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

Dengan mengacu pada keberulangan dan kelinearan persamaan Nernst dari  $E_{1/2}$  oksidasi, polipirol berpeluang untuk digunakan sebagai sensor lisin dan alanin.

**KESIMPULAN**

1. Laju pertumbuhan film pada proses elektropolimerisasi pirol/lisin dan pirol/alanin menunjukkan penurunan yang diakibatkan ikut terjeratnya lisin dan alanin dalam polipirol jika dibandingkan dengan proses elektropolimerisasi pirol tanpa adanya lisin dan alanin dalam larutan.

2. Terjadinya pergeseran  $E_{1/2}$  oksidasi ke arah yang lebih positif dengan meningkatnya konsentrasi lisin maupun alanin, menunjukkan terjadinya interaksi antara membran polipirol dengan lisin maupun alanin.
3. Berdasarkan keberulangan dan kelinearan persamaan Nernst, polipirol berpeluang untuk digunakan sebagai sensor yang baik untuk lisin dan alanin.

**DAFTAR PUSTAKA**

1. Genies, E. M., Bidan, G., and Diaz, A.F., 1983, *J. Electroanal. Chem*, 149, 101
2. Burgmayer, P., and Murray, R.W. 1986, *Handbook of Conducting Polymer*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 507
3. Kontturi, K., Pentti, P. and Sundholm, G. 1998, *J. Electroanal. Chem*, 453, 231-238
4. Zinger, B., and Miller, L.L., 1984, *J. Am. Chem. Soc*, 106, 6861
5. Pyo, M.G., Maeder, R.T., and Kennedy, J.R. Reynold, 1994, *J. Electroanal. Chem.*, 368, 329
6. Hepel, M., and Mahdavi., 1997, *Microchem J.*, 56, 54
7. Wang, J., 1994, *Analytical Electrochemistry*, VHC Publishers Inc., New York
8. Skoog, D.A., West, D.M., and Holler, F.J., 1996, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7<sup>th</sup> edition, Harcourt Brace College Publishers, New York
9. Branen, A.L., Davidson, P.M., and Salminen, S., 1990, *Food Additives*, Marcel Dekker Inc., New York