

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

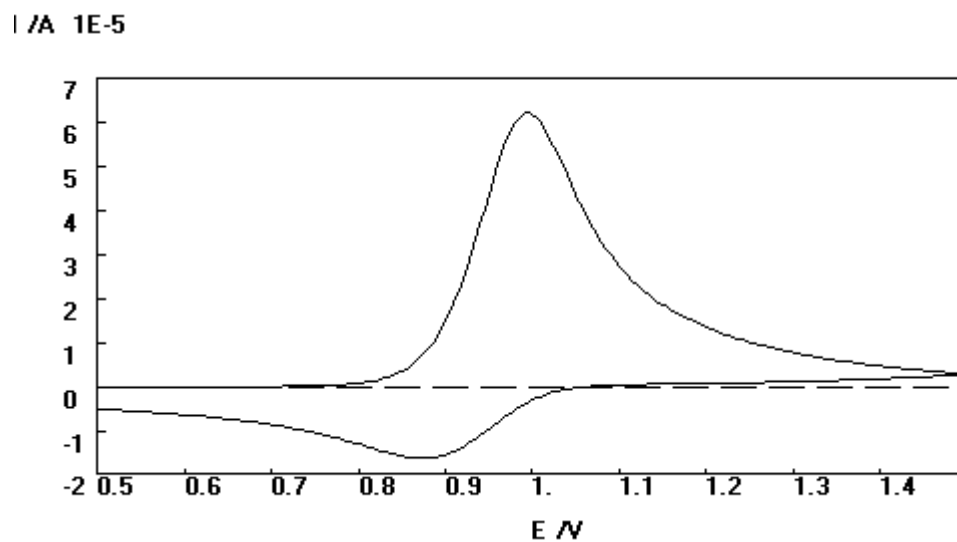
A. Analisis Voltammogram Siklik Senyawa Klorambusil

1. Pembuatan voltammogram siklik senyawa klorambusil menggunakan perangkat lunak Polar 4.2

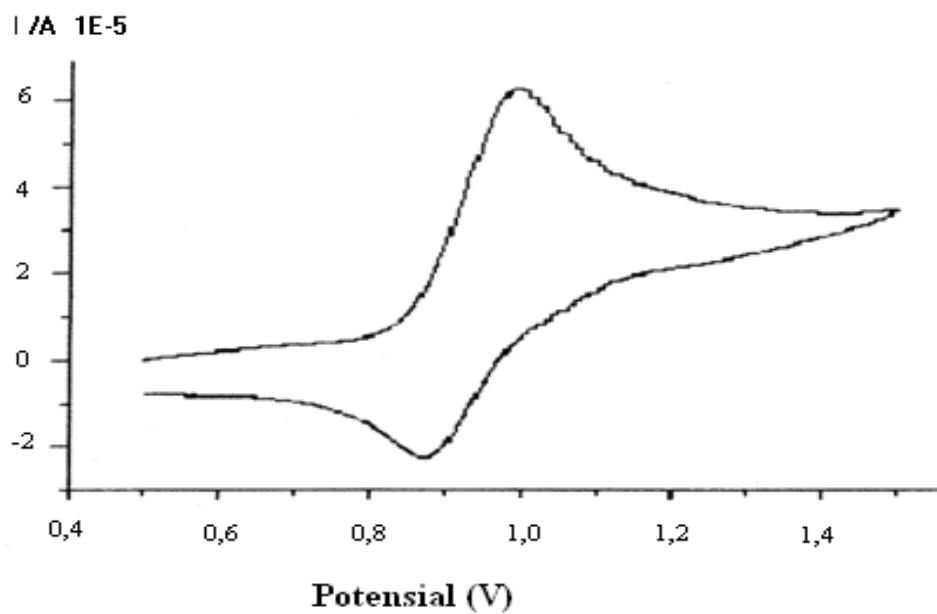
Voltammogram siklik senyawa klorambusil dibuat berdasarkan data eksperimen yang berupa *file* data yang divariasikan suhu (Apriyani, 2008) dengan kondisi konsentrasi 5mM, diameter permukaan elektroda kerja 1 mm, jendela potensial 0,5 – 1,5 V, laju selusur potensial (v) 0,1 – 1,0 volts/s, elektroda kerja Pt, konsentrasi elektrolit 0,1 M dengan pelarut asetonitril.

Pembuatan voltammogram siklik dilakukan dengan membuat voltammogram siklik tiruan menggunakan perangkat lunak Polar dengan acuan arus puncak anodik (i_{pa}), arus puncak katodik (i_{pc}), potensial puncak anodik (E_{pa}), dan potensial puncak katodik (E_{pc}) dari *file* data voltammogram siklik eksperimen. Informasi yang diperoleh dari pembuatan voltammogram siklik tiruan adalah parameter teoritis dari proses-proses yang terjadi di sekitar permukaan elektroda kerja, yaitu konstanta heterogen transfer elektron standar (k_s), koefisien difusi zat (D), konstanta laju reaksi kimia maju (k_f), dan koefisien transfer elektron reduksi (α). Voltammogram siklik tiruan hasil simulasi dan acuan disajikan pada Gambar

16 dan 17. Sedangkan bentuk voltammogram siklik pada berbagai laju selusur potensial (v) dan suhu yang divariasi disajikan pada Lampiran 2.



Gambar 16. Voltammogram siklik tiruan hasil simulasi pada laju selusur potensial (v) 1,0 volts/s (20°C)



Gambar 17. Voltammogram siklik klorambusil acuan pada laju selusur potensial (v) 1,0 volts/s (20°C)

2. Penentuan nilai banding arus puncak katodik (i_{pc}) dengan arus puncak anodik (i_{pa}) senyawa klorambusil menggunakan perangkat lunak Polar 4.2

Metode perangkat lunak Polar 4.2 dapat digunakan sebagai metode simulasi untuk pembuatan voltammogram siklik. Simulasi dilakukan berulang-ulang hingga diperoleh nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , dan E_{pc} sama atau mendekati dengan eksperimen (acuan). Hasil simulasi voltammogram siklik senyawa klorambusil ditunjukkan dalam berbagai nilai parameter k_s , D , α , E° , k_f , i_{pc}/i_{pa} yang disajikan pada Tabel 2-5. Sedangkan nilai E_{pc} , i_{pc} , E_{pa} , dan i_{pa} hasil simulasi yang dibandingkan dengan acuan disajikan pada Tabel 6-9.

Tabel 2. Parameter hasil simulasi voltammogram siklik terhadap nilai k_s , D , α , E° , dan k_f pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (20°C; 5 mM; 1mm).

v (volt/s)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm/s)	$D \times 10^{-4}$ (cm ² /s)	α	E° (volt)	k_f (1/s)	i_{pc}/i_{pa}	i_{pc}/i_{pa} acuan
0,1	0,282	5,213	0.0001	0,9275	0,6566	1,11E-1	2,89E-2
0,2	0,952	5,213	0.0001	0,9300	1,1450	1,44E-1	7,00E-2
0,3	1,272	5,213	0.0001	0,9275	1,5500	1,53E-1	1,02E-1
0,4	0,774	5,293	0,0013	0,9350	1,6876	1,38E-1	1,38E-1
0,5	1,909	4,293	0,0210	0,9350	2,0500	1,87E-1	1,87E-1
0,6	2,771	4,293	0,0600	0,9350	2,4137	2,17E-1	2,17E-1
0,7	3,971	4,213	0,1060	0,9325	2,7467	2,54E-1	2,54E-1
0,8	5,371	4,130	0,1660	0,9325	3,1670	2,91E-1	2,91E-1
0,9	5,601	4,100	0,2770	0,9325	3,4480	3,37E-1	3,37E-1
1,0	6,389	4,120	0,3311	0,9350	3,7780	3,64E-1	3,64E-1

Tabel 3. Parameter hasil simulasi voltammogram siklik terhadap nilai k_s , D , α , E^0 , dan k_f pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (25°C; 5 mM; 1mm).

v (volt/s)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm/s)	$D \times 10^{-4}$ (cm ² /s)	α	E^0 (volt)	k_f (1/s)	i_{pc}/i_{pa}	i_{pc}/i_{pa} acuan
0,1	0,632	4,213	0,0001	0,9175	1,0990	1,29E-1	5,64E-2
0,2	1,215	4,213	0,0001	0,9275	1,7760	1,47E-1	1,80E-2
0,3	1,225	4,213	0,0001	0,9300	1,9830	1,48E-1	5,10E-2
0,4	1,325	4,213	0,0001	0,9325	2,2330	1,52E-1	8,53E-2
0,5	0,625	4,313	0,0001	0,9375	2,2440	1,29E-1	1,29E-1
0,6	1,085	4,213	0,0050	0,9350	2,5630	1,49E-1	1,49E-1
0,7	2,155	4,013	0,0200	0,9400	2,9460	1,87E-1	1,87E-1
0,8	3,221	4,013	0,0580	0,9350	3,3261	2,19E-1	2,19E-1
0,9	4,621	4,013	0,1230	0,9325	3,7040	2,61E-1	2,61E-1
1,0	5,418	4,013	0,1720	0,9350	4,0614	2,87E-1	2,87E-1

Tabel 4. Parameter hasil simulasi voltammogram siklik terhadap nilai k_s , D , α , E^0 , dan k_f pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (30°C; 5 mM; 1mm).

v (volt/s)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm/s)	$D \times 10^{-4}$ (cm ² /s)	α	E^0 (volt)	k_f (1/s)	i_{pc}/i_{pa}	i_{pc}/i_{pa} acuan
0,1	0,312	4,333	0,001	0,9050	0,7074	1,14E-1	2,37E-2
0,2	1,312	4,333	0,001	0,9300	1,2607	1,62E-1	5,08E-2
0,3	1,312	4,333	0,001	0,9325	1,7020	1,57E-1	6,56E-2
0,4	1,182	4,333	0,001	0,9350	2,0130	1,52E-1	8,62E-2
0,5	1,142	4,333	0,001	0,9325	2,2740	1,50E-1	1,17E-1
0,6	0,512	4,833	0,001	0,9325	2,3990	1,25E-1	1,25E-1
0,7	1,081	4,833	0,014	0,9325	2,8230	1,48E-1	1,48E-1
0,8	1,611	4,833	0,027	0,9325	3,1970	1,67E-1	1,67E-1
0,9	2,599	4,833	0,047	0,9325	3,6467	1,94E-1	1,94E-1
1,0	3,482	4,833	0,050	0,9325	4,0787	2,09E-1	2,09E-1

Tabel 5. Parameter hasil simulasi voltammogram siklik terhadap nilai k_s , D , α , E^0 , dan k_f pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (40°C ; 5 mM; 1mm).

v (volt/s)	$D \times 10^{-4}$ (cm/s)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm ² /s)	α	E^0 (volt)	k_f (1/s)	i_{pc}/i_{pa}	i_{pc}/i_{pa} acuan
0,1	4,213	1,622	0,070	0,8850	0,4287	2,27E-1	5,51E-3
0,2	4,213	1,722	0,070	0,9075	0,7830	2,20E-1	7,35E-3
0,3	4,213	3,922	0,080	0,9250	1,1840	2,69E-1	1,63E-2
0,4	4,213	3,922	0,080	0,9250	1,5567	2,66E-1	2,66E-2
0,5	4,213	6,332	0,206	0,9350	1,8785	3,35E-1	3,35E-2
0,6	4,213	6,842	0,285	0,9375	2,1960	3,65E-1	3,65E-2
0,7	4,213	6,142	0,391	0,9375	2,4260	4,06E-1	4,06E-2
0,8	4,213	6,092	0,521	0,9350	2,6650	4,67E-1	4,67E-2
0,9	4,213	6,792	0,691	0,9400	2,7900	5,66E-1	5,66E-2
1,0	4,213	7,961	0,761	0,9750	2,8390	6.40E-1	6,22E-2

Tabel 6. Parameter hasil simulasi Voltammogram siklik terhadap nilai i_{pc} , i_{pa} , E_{pa} , dan E_{pc} dengan variasi v pada voltammogram siklik klorambusil eksperimen dan simulasi Polar 4.2 (20°C ; 5 mM; 1 mm).

v (volt/s)	i_{pa} sim (μA)	i_{pa} acuan	i_{pc} sim (μA)	i_{pc} acuan	E_{pa} sim (volt)	E_{pa} acuan	E_{pc} sim (volt)	E_{pc} acuan
0,1	7,02	27,1	0,782	0,782	0,985	0,975	0,870	0,869
0,2	15,0	31,2	2,18	2,18	0,980	0,979	0,880	0,885
0,3	24,2	36,4	3,72	3,72	0,975	0,977	0,880	0,889
0,4	41,9	41,9	5,79	5,79	0,990	0,984	0,880	0,889
0,5	44,8	44,8	8,36	8,36	0,985	0,984	0,885	0,889
0,6	49,0	49,0	10,6	10,6	0,990	0,988	0,880	0,880
0,7	54,4	54,4	13,8	13,8	0,990	0,989	0,875	0,877
0,8	55,7	55,7	16,2	16,2	0,990	0,993	0,875	0,876
0,9	58,8	58,8	19,8	19,8	0,995	0,997	0,870	0,872
1,0	62,0	62,0	22,5	22,5	0,995	0,997	0,875	0,876

Tabel 7. Parameter hasil simulasi Voltammogram siklik terhadap nilai i_{pc} , i_{pa} , E_{pa} , dan E_{pc} dengan variasi v pada voltammogram siklik klorambusil eksperimen dan simulasi Polar 4.2 (25°C; 5 mM; 1 mm).

v (volt/s)	i_{pa} sim (μA)	i_{pa} acuan	i_{pc} sim (μA)	i_{pc} acuan	E_{pa} sim (volt)	E_{pa} acuan	E_{pc} sim (volt)	E_{pc} acuan
0,1	0,921	21,1	0,119	0,119	0,960	0,963	0,875	0,863
0,2	3,194	26,1	0,470	0,470	0,970	0,967	0,885	0,889
0,3	10,82	31,4	1,60	1,60	0,975	0,971	0,885	0,893
0,4	20,11	35,9	3,06	3,06	0,980	0,971	0,885	0,889
0,5	35,9	35,9	4,64	4,64	0,985	0,975	0,885	0,893
0,6	44,2	44,2	6,59	6,59	0,990	0,975	0,880	0,889
0,7	47,1	47,1	8,81	8,80	0,990	0,984	0,890	0,893
0,8	50,6	50,6	11,1	11,1	0,990	0,984	0,880	0,885
0,9	53,6	53,6	14,0	14,0	0,990	0,984	0,875	0,880
1,0	56,5	56,5	16,2	16,2	0,995	0,994	0,875	0,880

Tabel 8. Parameter hasil simulasi Voltammogram siklik terhadap nilai i_{pc} , i_{pa} , E_{pa} , dan E_{pc} dengan variasi v pada voltammogram siklik klorambusil eksperimen dan simulasi Polar 4.2 (30°C; 5 mM; 1 mm).

v (volt/s)	i_{pa} sim (μA)	i_{pa} acuan	i_{pc} sim (μA)	i_{pc} acuan	E_{pa} sim (volt)	E_{pa} acuan	E_{pc} sim (volt)	E_{pc} acuan
0,1	5,76	27,8	0,658	0,658	0,960	0,967	0,850	0,850
0,2	10,3	33,1	1,68	1,68	0,975	0,975	0,885	0,880
0,3	16,7	40,1	2,63	2,63	0,980	0,979	0,885	0,885
0,4	25,4	44,9	3,87	3,87	0,985	0,984	0,885	0,885
0,5	36,0	46,5	5,44	5,44	0,985	0,984	0,880	0,880
0,6	53,3	53,3	6,66	6,66	0,995	0,988	0,870	0,880
0,7	56,0	56,0	8,29	8,29	0,995	0,988	0,870	0,876
0,8	59,9	59,9	9,99	9,99	0,995	0,993	0,870	0,872
0,9	61,9	61,9	12,0	12,0	0,995	0,993	0,870	0,876
1,0	65,6	65,6	13,7	13,7	0,990	0,993	0,875	0,876

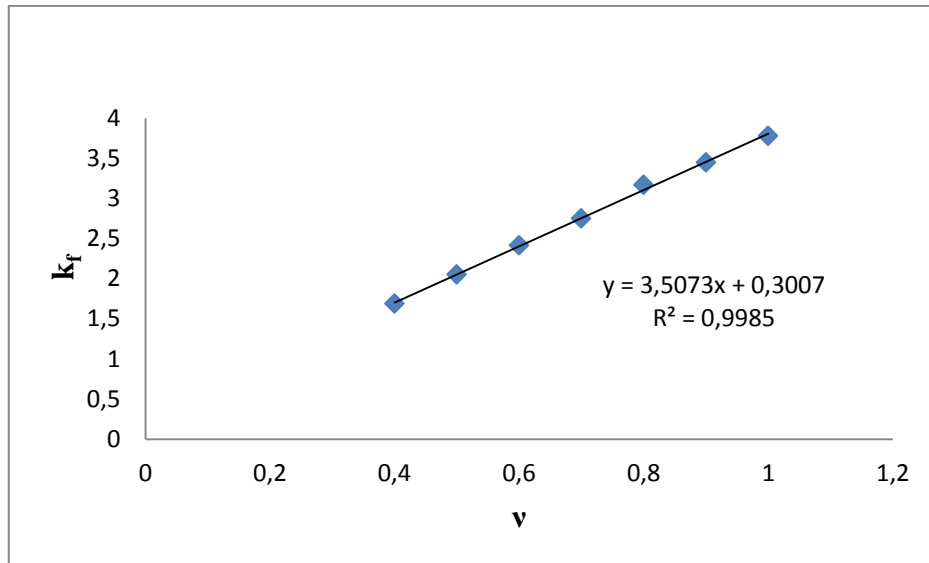
Tabel 9. Parameter hasil simulasi Voltammogram siklik terhadap nilai i_{pc} , i_{pa} , E_{pa} , dan E_{pc} dengan variasi v pada voltammogram siklik klorambusil eksperimen dan simulasi Polar 4.2 (40°C; 5 mM; 1 mm).

v (volt/s)	i_{pa} sim (μA)	i_{pa} acuan	i_{pc} sim (μA)	i_{pc} acuan	E_{pa} sim (volt)	E_{pa} acuan	E_{pc} sim (volt)	E_{pc} acuan
0,1	21,6	21,6	4,92	0,119	0,935	0,932	9,835	0,837
0,2	32,4	32,4	7,14	0,238	0,965	0,963	0,850	0,850
0,3	37,8	37,8	10,2	0,615	0,970	0,971	0,880	0,880
0,4	42,9	42,9	11,4	1,14	0,975	0,975	0,875	0,876
0,5	47,4	47,4	15,9	1,59	0,985	0,980	0,885	0,884
0,6	51,8	51,8	18,9	1,89	0,990	0,988	0,885	0,893
0,7	57,4	57,3	23,3	2,34	0,995	0,993	0,880	0,889
0,8	60,8	60,8	28,4	2,84	0,995	0,993	0,875	0,876
0,9	63,6	63,6	36,0	3,60	0,995	0,993	0,885	0,885
1,0	66,9	66,9	42,8	4,16	1,025	0,997	0,925	0,976

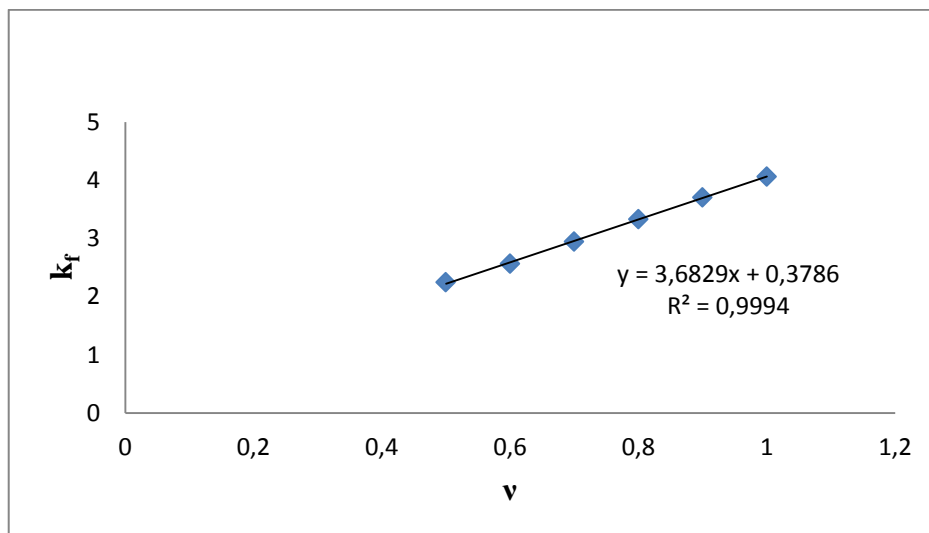
3. Penentuan Konstanta laju reaksi kimia Maju (k_f) Senyawa Klorambusil

1. Penentuan konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) berdasarkan hasil simulasi Perangkat Lunak Polar 4.2

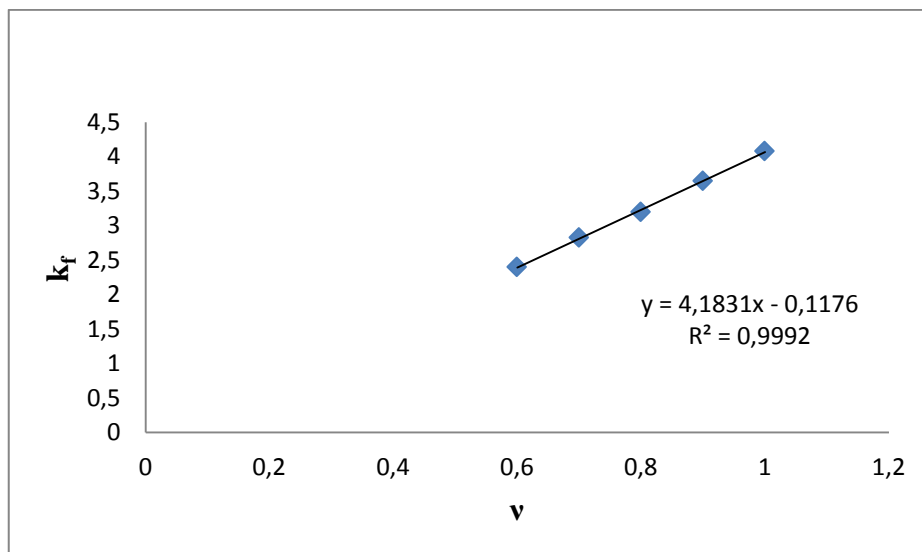
Konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa klorambusil pada beberapa variasi suhu diperoleh merupakan salah satu parameter hasil simulasi voltammogram siklik eksperimen menggunakan perangkat lunak Polar 4.2. Nilai k_f yang diperoleh kemudian dialurkan terhadap laju selusur potensialnya (v). Hasil pengaluran pada masing-masing variasi suhu disajikan pada Gambar 18 dan 19.



Gambar 18. Kurva k_f terhadap v (20°C; 5 mM; 1 mm).



Gambar 19. Kurva k_f terhadap v (25°C; 5 mM; 1 mm).



Gambar 20. Kurva k_f terhadap v (30°C ; 5 mM; 1 mm).

Tabel 10. Data nilai k_f klorambusil pada $v = 1,0$ volts/s yang divariasi suhu 20°C ; 25°C ; 30°C ; 40°C berdasarkan hasil simulasi program Polar 4.2

Suhu ($^\circ\text{C}$)	k_f
20	3,807
25	4,060
30	4,066
40	—

2. Penentuan konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) berdasarkan Persamaan Nicholson-Shain

Nilai i_{pc}/i_{pa} yang diperoleh dari hasil simulasi dengan acuan voltammogram siklik eksperimen menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 selanjutnya digunakan untuk menentukan konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa klorambusil. Nilai i_{pc}/i_{pa} tersebut disajikan pada Tabel 8–10.

Tabel 11. Hasil perhitungan nilai i_{pc}/i_{pa} , E^o , t , dan k_{ft} senyawa klorambusil pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (20°C; 5 mM; 1 mm).

v	i_{pc}/i_{pa} Polar 4.2	E^o	$t(s)$	k_{ft}
0,1	1,11E-1	0,9275	5,7250	8,170
0,2	1,447E-1	0,9350	2,8250	6,823
0,3	1,53E-1	0,9275	1,9083	6,535
0,4	1,38E-1	0,9350	1,4125	7,077
0,5	1,87E-1	0,9350	1,1300	5,454
0,6	2,17E-1	0,9350	0,9417	4,650
0,7	2,54E-1	0,9325	0,8107	3,819
0,8	2,91E-1	0,9325	0,7093	3,137
0,9	3,37E-1	0,9325	0,6305	2,456
1,0	3,64E-1	0,9350	0,5650	2,128

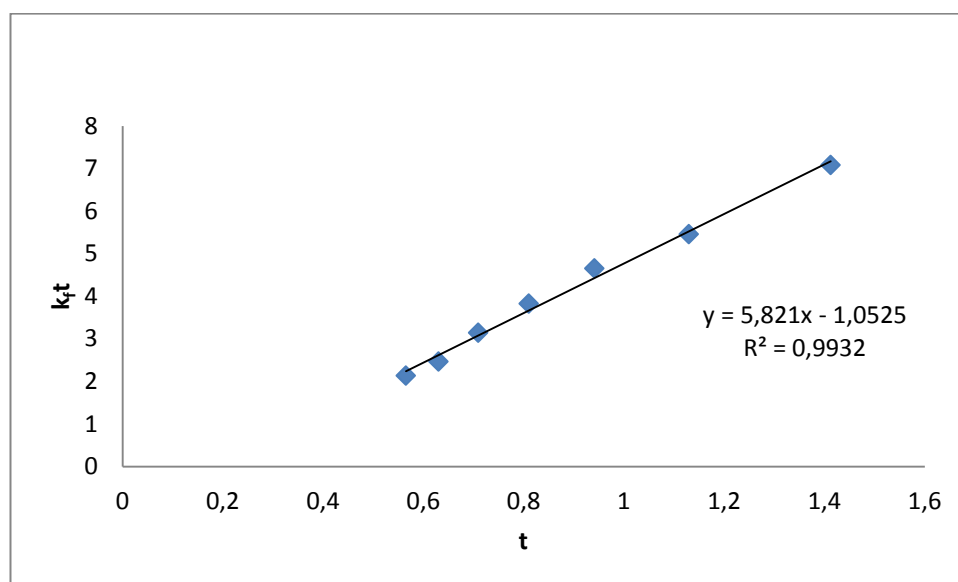
Tabel 12. Hasil perhitungan nilai i_{pc}/i_{pa} , E^o , t , dan k_{ft} senyawa klorambusil pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (25°C; 5 mM; 1 mm).

v	i_{pc}/i_{pa} Polar 4.2	E^o	$t(s)$	k_{ft}
0,1	1,29E-1	0,9175	5,8250	7,425
0,2	1,47E-1	0,9275	2,8625	6,747
0,3	1,48E-1	0,9300	1,9000	6,715
0,4	1,52E-1	0,9325	1,4187	6,569
0,5	1,29E-1	0,9375	1,1250	7,425
0,6	1,49E-1	0,9350	0,9416	6,675
0,7	1,87E-1	0,9350	0,8017	5,454
0,8	2,19E-1	0,9350	0,7062	4,600
0,9	2,61E-1	0,9325	0,6305	3,679
1,0	2,87E-1	0,9350	0,5650	3,204

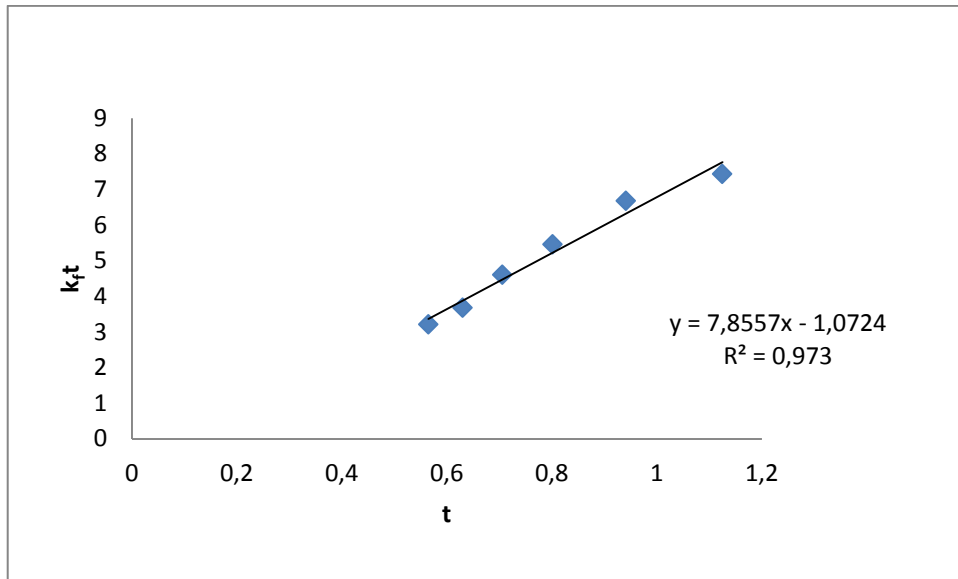
Tabel 13. Hasil perhitungan nilai i_{pc}/i_{pa} , E° , t , dan k_{ft} senyawa klorambusil pada laju selusur potensial (v) yang di variasi (30°C ; 5 mM; 1 mm).

v	i_{pc}/i_{pa} Polar 4.2	E°	$t(\text{s})$	k_{ft}
0,1	1,14E-1	0,9050	5,9500	8,041
0,2	1,62E-1	0,9300	2,8500	6,229
0,3	1,57E-1	0,9325	1,8917	6,397
0,4	1,52E-1	0,9350	1,4125	6,570
0,5	1,51E-1	0,9325	1,1350	6,608
0,6	1,25E-1	0,9325	0,9458	7,584
0,7	1,48E-1	0,9325	0,8107	6,711
0,8	1,67E-1	0,9325	0,7093	6,066
0,9	1,94E-1	0,9325	0,6305	5,255
1,0	2,09E-1	0,9350	0,5650	4,852

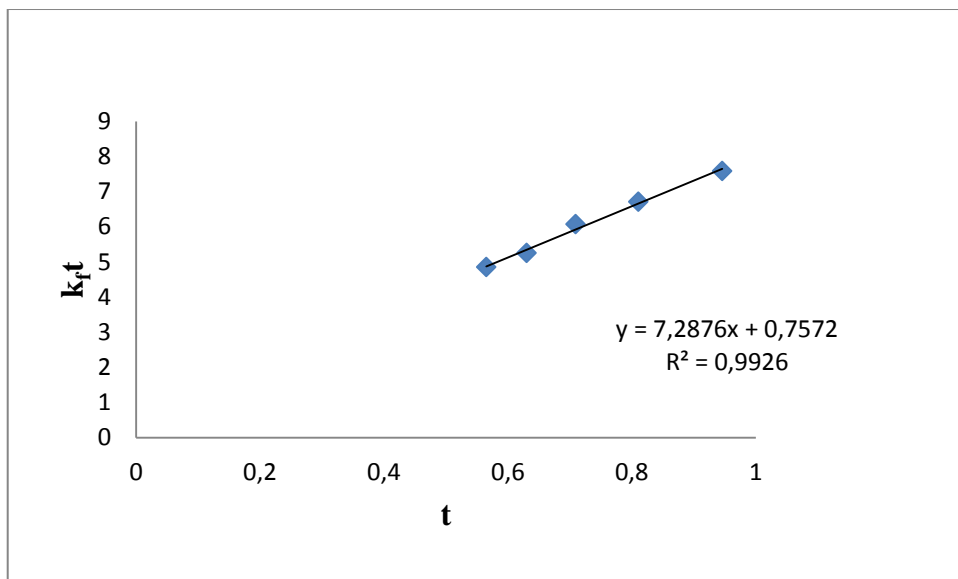
Nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa klorambusil diperoleh dari pengaluran nilai k_{ft} dengan nilai t . Pengaluran nilai k_{ft} terhadap t pada variasi suhu 20°C , 25°C , dan 30°C berturut-turut disajikan pada Gambar 21–23.



Gambar 21. Kurva k_{ft} lawan t (20°C ; 5 mM; 1 mm)



Gambar 22. Kurva $k_f t$ terhadap t (25°C; 5 mM; 1 mm)



Gambar 23. Kurva $k_f t$ terhadap t (30°C; 5 mM; 1 mm)

Tabel 14. Data nilai k_f berdasarkan persamaan Nicholson-Shain pada suhu 20°C; 25°C; 30°C; 40°C.

Suhu (°C)	k_f
20	5,821
25	7,855
30	7,287
40	—

B. Pembahasan

Senyawa klorambusil merupakan salah satu zat pengalkil turunan mustar nitrogen, yang daya kerjanya dipengaruhi oleh reaktifitas kimianya. Reaktifitas kimia suatu zat pengalkil dipengaruhi oleh nilai konstanta laju reaksi kimia majunya (k_f).

Nilai konstanta laju reaksi kimia maju dapat ditentukan jika nilai perbandingan arus puncak katodik dengan arus puncak anodik (i_{pc}/i_{pa}) diketahui. Nilai i_{pc}/i_{pa} yang teliti dapat ditentukan dengan metode simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2.

Pada simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2, nilai parameter k_s , D , α , E^0 , dan k_f merupakan parameter yang mempengaruhi bentuk voltammogram siklik yang dihasilkan. Simulasi ini dilakukan pada berbagai laju selusur potensial (v) dengan suhu yang divariasikan. Laju selusur potensial (v) sangat berpengaruh terhadap tinggi puncak anodik (i_{pa}) dan tinggi puncak katodik (i_{pc}). Semakin besar laju selusur potensial, maka puncak yang dihasilkan akan semakin tinggi, dan sebaliknya. Tinggi puncak antara puncak anodik (i_{pa}) dan puncak katodik (i_{pc})

dapat dibedakan pada berbagai laju selusur potensial karena adanya kompetisi antara reaksi kimia susulan dan laju selusur potensial. Sehingga dari perbedaan tersebut dihasilkan nilai perbandingan i_{pc}/i_{pa} yang meningkat pada laju selusur potensial yang tinggi.

Upaya simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 dilakukan dengan mengatur nilai parameter (k_s , D , α , E^0 , dan k_f) tahap demi tahap. Sebagai acuan dipakai voltammogram siklik eksperimen dengan zat yang konsentrasinya diketahui dan laju selusur potensial tertentu, yang menghasilkan parameter i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , E_{pc} dan E^0 pada jendela potensial awal dan potensial akhir eksperimen. Simulasi ini dilakukan tahap demi tahap hingga diperoleh nilai banding i_{pc}/i_{pa} seperti yang disajikan pada Tabel 15–17. Sedangkan nilai k_f yang tertera pada data masukan parameter simulasi merupakan nilai k_f untuk perangkat lunak Polar 4.2 (Lampiran 1).

Tabel 15. Nilai i_{pc}/i_{pa} menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 (20°C)

v (volt/s)	i_{pc}/i_{pa}
0,4	1,38E-1
0,5	1,87E-1
0,6	2,17E-1
0,7	2,54E-1
0,8	2,91E-1
0,9	3,37E-1
1,0	3,64E-1

Tabel 16. Nilai i_{pc}/i_{pa} menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 (25°C)

v (volt/s)	i_{pc}/i_{pa}
0,5	1,29E-1
0,6	1,49E-1
0,7	1,87E-1
0,8	2,19E-1
0,9	2,61E-1
1,0	2,87E-1

Tabel 17. Nilai i_{pc}/i_{pa} menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 (30°C)

v (volt/s)	i_{pc}/i_{pa}
0,6	1,25E-1
0,7	1,48E-1
0,8	1,67E-1
0,9	1,94E-1
1,0	2,09E-1

Adapun beberapa nilai parameter pada metode simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 yang mempengaruhi bentuk voltammogram siklik senyawa klorambusil yaitu :

1. k_s (konstanta transfer elektron heterogen standar), parameter nilai k_s dibuat konstan yaitu sebesar 10^{-2} untuk melihat pengaruhnya terhadap jenis mekanisme reaksi elektrokimianya. Semakin tinggi nilai k_s dan laju selusur potensialnya, maka nilai i_{pc} dan i_{pa} yang dihasilkan akan semakin meningkat, dan sebaliknya. Meningkatnya nilai k_s akan mempengaruhi nilai E_{pa} dan E_{pc} , sehingga parameter α harus dinaikkan. Hal ini sesuai dengan persamaan Butler–Volmer, dimana k_s dan α berbanding lurus dengan nilai arus puncak.

$$\frac{i}{nFA} = k_s \{c_O^o \exp[-\alpha\theta] - c_R^o \exp[(1-\alpha)\theta]\}$$

keterangan i : arus puncak (μA)

n : jumlah elektron yang ditransfer

k_s : konstanta transfer elektron heterogen standar

α : koefisien transfer elektron reduksi

A : luas area elektroda

2. E^o (potensial elektroda standar), mempengaruhi nilai E_{pa} dan E_{pc} . Nilai E^o merupakan hasil dari penjumlahan nilai E_{pa} dan E_{pc} eksperimen yang kemudian dimasukkan ke program dan diubah agar E_{pa} dan E_{pc} sesuai. Nilai E_{pa} dan E_{pc} dapat berubah jika k_s dinaikkan/diturunkan, dan dapat disesuaikan kembali dengan mengubah nilai α .

$$E^o = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

3. α (koefisien transfer elektron reduksi), mempengaruhi nilai i_{pc} dan i_{pa} . Juga dapat mempengaruhi nilai E_{pa} dan E_{pc} , semakin tinggi nilai α maka nilai i_{pa} dan i_{pc} akan meningkat dan sebaliknya. Ini sesuai dengan persamaan Randles-Sevcik, dimana nilai α berbanding lurus dengan arus puncaknya.

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha)^{1/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C$$

keterangan i_p : arus puncak (μA)

n : jumlah elektron yang ditransfer

α : koefisien transfer elektron reduksi

A : luas area elektroda (cm^2)

C : Konsentrasi (mM) (Wang, 2000).

4. k_f (konstanta laju reaksi kimia maju), mempengaruhi nilai i_{pc} dan i_{pa} . Nilai k_f yang dinaikkan akan meningkatkan nilai i_{pc} dan i_{pa} , tidak merubah nilai E_{pa} dan E_{pc} . Tetapi untuk peningkatan/penurunan yang tinggi akan mempengaruhi perubahan nilai E_{pa} dan E_{pc} , yang kemudian dapat disesuaikan kembali dengan mengubah nilai α dan k_s .

5. D (koefisien difusi zat), parameter nilai D dibuat konstan yaitu sebesar 10^{-4} .

Nilai D ketika dinaikkan akan meningkatkan nilai i_{pa} . Jadi nilai parameter dijaga tetap untuk tiap laju selusur potensialnya. Hal ini dilakukan agar dapat diketahui pengaruh suhu terhadap nilai arus puncak baik pada proses oksidasi maupun reduksi, ini sesuai dengan persamaan Randles-Sevcik :

$$i_p = 0,4463F\left(\frac{F}{RT}\right)^{1/2}n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

keterangan i_p : arus puncak (μA)
 n : jumlah elektron yang ditransfer
 D : koefisien difusi zat
 v : laju selusur potensial
 A : luas area elektroda

Voltammogram siklik hasil simulasi yang dihasilkan berbentuk landaian yang terdiri dari puncak anodik dan puncak katodik. Pada puncak anodik terjadi proses oksidasi sedangkan puncak katodik terjadi proses reduksi, sehingga dua puncak yang dihasilkan saling berlawanan. Puncak oksidasi menunjukkan terjadinya proses oksidasi senyawa klorambusil membentuk senyawa karbokation, sedangkan puncak reduksi menunjukkan bahwa senyawa karbokation tersebut tereduksi kembali menjadi senyawa klorambusil. Tetapi tidak semua senyawa karbokation hasil oksidasi senyawa klorambusil tereduksi seluruhnya, karena ada yang bereaksi dengan senyawa nukleofil. Pada voltammogram siklik ini dihasilkan beberapa nilai parameter salah satunya adalah nilai k_f yang selanjutnya dapat digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi kimia maju senyawa klorambusil.

Saat dilakukan analisis voltammogram siklik senyawa klorambusil dalam larutan asetonitril mengalami reaksi elektro oksidasi membentuk suatu radikal karbokation. Hal ini sesuai yang dimodelkan pada Gambar 5.

Reaksi elektrokimia zat pengalkil yang diikuti oleh reaksi kimia karbokation yang terbentuk akan diserang oleh nukleofil yang ada dalam larutan yaitu asetonitril dengan laju reaksi kimia maju (k_f) tertentu dan saat selurus potensial dibalik dapat tereduksi kembali pada katoda yang ditunjukkan dengan adanya arus puncak katodik (i_{pc}). Reaksi elektrokimia yang berlangsung pada permukaan elektroda diikuti dengan reaksi kimia.

Menurut Gosser, karakteristik reaksi elektrokimia terlihat dari nilai konstanta transfer elektron heterogen standar (k_s), sedangkan karakteristik reaksi kimia terlihat dari nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) dan konstanta laju reaksi kimia balik (k_b).

Berdasarkan data yang diperoleh, metode simulasi perangkat lunak Polar 4.2 hanya dapat digunakan untuk nilai i_{pc}/i_{pa} yang cukup besar, yaitu $>0,12$. Hal ini dibuktikan dengan nilai hasil simulasi yang tidak menghasilkan parameter yang sesuai dengan eksperimen. Untuk suhu 40°C tidak dapat dilakukan, karena nilai i_{pc}/i_{pa} yang rendah. Sehingga metode simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 kurang efektif untuk nilai i_{pc}/i_{pa} yang rendah, akibatnya nilai k_f yang dihasilkan juga tidak sesuai. Untuk menguji nilai k_f yang diperoleh dari data simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 ditolak atau tidak, maka dilakukan uji anova. Uji anova terhadap nilai k_f menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 menunjukkan bahwa F hitung lebih kecil dari F tabel, artinya pada

taraf nyata $\alpha = 0,05$ tidak terdapat perbedaan nilai k_f yang signifikan dari senyawa klorambusil pada suhu yang divariasikan (Lampiran 3). Sedangkan dari hasil uji Sbt (selisih berarti terkecil) diperoleh nilai hitung sebesar 1,4338 dan selisih nilai k_f ($k_{f2} - k_{f1}$), ($k_{f3} - k_{f1}$), ($k_{f3} - k_{f2}$) berturut-turut adalah 0,253; 0,259; 0,006.

Karena selisih nilai k_f (Δk_f) lebih kecil dari nilai hitung, maka uji Sbt diterima.

Artinya pada taraf nyata $\alpha = 0,05$ tidak terdapat perbedaan nilai k_f yang signifikan (Lampiran 4). Penentuan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) selain dilakukan dengan metode simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 dapat ditentukan menggunakan persamaan Nicholson-Shain.

Persamaan Nicholson-Shain merupakan persamaan yang digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) yang berdasarkan nilai banding i_{pc}/i_{pa} . Dari nilai i_{pc}/i_{pa} tersebut dapat dihitung nilai k_{ft} dan t dari senyawa klorambusil. Nilai k_{ft} dan nilai t semakin menurun pada laju selusur potensial (v) yang tinggi. Hal ini akan mempengaruhi nilai konstanta laju reaksi kimia majunya (k_f). Nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa klorambusil ditentukan dengan cara mengalurkan nilai k_{ft} dengan nilai t dalam bentuk kurva persamaan regresi linear. Dari kurva tersebut didapat *slope* yang merupakan nilai k_f dari senyawa klorambusil. Pengaluran nilai k_{ft} dengan nilai t disajikan pada Tabel 8-10.

Dari hasil pengaluran berdasarkan persamaan Nicholson-Shain maka diperoleh nilai k_f pada berbagai variasi suhu. Data nilai k_f Nicholson-Shain (belum terkoreksi), Polar 4.2 dan Nicholson-Shain (terkoreksi) disajikan pada Tabel 18.

Tabel 18. Data nilai k_f klorambusil yang divariasikan suhu 20°C; 25°C; 30°C; 40°C berdasarkan Nicholson-Shain (belum terkoreksi), Polar 4.2 dan Nicholson-Shain (terkoreksi)

Suhu (°C)	k_f (Nicholson-Shain belum terkoreksi)*	k_f (Nicholson-Shain terkoreksi)	k_f (polar 4.2)
20	3,639	5,821	3,1107
25	4,509	7,855	3,3201
30	5,108	7,287	3,2289
40	1,960	—	—

*(Apriani, 2008)

Pada simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 jenis karakteristik reaksi elektrokimia (ExCx) dapat ditentukan, dimana x pada E adalah reversibel, kuasi-reversibel atau tak-reversibel, juga x pada C menyatakan reversibel atau tak-reversibel. Karakterisasi x pada mekanisme ini diketahui dengan menghitung nilai k_s yang diperoleh. Berdasarkan simulasi perangkat lunak Polar 4.2 nilai k_s yang diperoleh adalah $> 2,5 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s artinya reaksi elektrolisis zat pengalkil antikanker ini pada permukaan elektroda kerja mengikuti mekanisme Eq. Sedangkan reaksi kimia susulannya (Cx) mengikuti Ci karena reaksi kimianya satu arah ($k_b=0$).

Sedangkan menurut Nicholson-Shain, dengan melihat perbandingan i_{pc}/i_{pa} dapat ditentukan mekanisme reaksi elektrokimianya. Berdasarkan Nicholson-Shain mekanisme reaksi elektrokimia yang terjadi adalah reversibel (Er) dan reaksi kimianya adalah irreversible (Ci). Sedangkan berdasarkan Polar 4.2 adalah EqCi. Metode simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 4.2 ini lebih baik jika dibandingkan dengan persamaan Nicholson-Shain, karena dengan Polar 4.2 jenis mekanisme reaksi elektrokimianya dapat ditentukan.