

## Karakterisasi Membran Hibrid Polisulfon Tersulfonasi/Bentonit

### *Characterization of Sulfonated Polysulfone/Bentonite Hybrid Membranes*

B. Piluharto<sup>\*)</sup>, I. Syafi'i, R. Indahsari, T. Haryati  
Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Jember  
<sup>\*)</sup>Email: bampito.fmipa@unej.ac.id

#### ABSTRACT

Sulfonated polysulfone membrane is one of the alternative membranes as replacing Nafion membrane for the fuel cell application. This membrane was prepared by introducing sulfonic group in the polysulfone structure backbone, so that provides the ionic membrane. However, more ionic groups in the SPSF membrane lead to loss mechanical stability. This study aims to prepare the hybrid membrane from SPSF and bentonite. In here, various of bentonite concentrations were used as variable to study water uptake and ion-exchange capacity properties. As the results, increasing bentonite concentrations lead to increase water uptake and ion-exchange capacity. By the functional group analysis, proved that adding bentonite in SPSF did not change structure of SPSF, means that interaction between SPSF and bentonite were physical interactions.

Keywords: sulfonated polysulfone, electrolyte membrane, water uptake, ion-exchange capacity

#### PENDAHULUAN

*Fuel cell* adalah salah satu energi alternatif yang dapat memproduksi listrik, air, dan panas dengan oksidasi bahan bakar menggunakan reaksi elektrokimia (Smith *et al.*, 2001). Ada tiga komponen yang sangat penting dalam *fuel cell* yakni bahan bakar, elektroda (anoda dan katoda), dan Membran Polimer Elektrolit (MPE). MPE adalah bagian yang sangat menarik karena merupakan komponen kunci dalam *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) (Costamanga *et al.*, 2001). Sampai sekarang, MPE yang dipergunakan secara luas dalam *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) adalah Nafion. Nafion masih memiliki beberapa kelemahan, antara lain adalah harganya mahal dan permeabilitas metanol tinggi. Salah satu cara yang digunakan untuk meminimalisir kekurangan ini adalah dengan mengganti nafion menggunakan polisulfon.

Polisulfon adalah polimer termoplastik yang dapat dengan mudah disubstitusi dengan menggunakan proses sulfonasi (Handayani *et al.*, 2008). Namun, di sisi lain peningkatan derajat sulfonasi umumnya menyebabkan ketahanan mekanik yang rendah (Piluharto *et al.*, 2011). Modifikasi diperlukan untuk meningkatkan kinerja dari MPE yang berbasis polisulfon (PSF). Mekanisme yang dipilih untuk memperbaiki kelemahan ini adalah dengan hybrid menggunakan bentonit. Bentonit dipilih sebagai material hybrid karena

pertimbangan harga, ketersediaan, sifat fisik, ketahanan panas, dan ketahanan kimianya yang tinggi (Linggawati *et al.*, 2004). Fokus dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh dari variasi konsentrasi bentonit yang dihibrid pada polisulfon tersulfonasi (SPSF) terhadap karakteristik kimia dan fisiknya.

Artikel ini mengkaji pengaruh jumlah bentonit pada sifat daya serap air (DSA) dan kapasitas penukar ion (KPI) membran hybrid SPSF/Bentonit. Analisis gugus fungsi juga dilakukan untuk mengetahui interaksi antara SPSF dan Bentonit.

#### METODE

Bahan-bahan yang digunakan meliputi: Polisulfon (PSF, 35000 Da) berasal dari Udel, Lempung bentonit berasal dari Aldrich, Asam asetat 97% berasal dari Merck, dan N,N-dimethylacetamide (DMAc).

#### Sintesis Polisulfon tersulfonasi

Polisulfon tersulfonasi (SPSF) diperoleh dengan merefluks PSF dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 g PSF; 50 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 M). Proses sulfonasi disertai dengan pengadukan kuat dan dilakukan pada suhu 80°C selama 3 jam. Setelah proses sulfonasi selesai, padatan SPSF dipisahkan dari pelarut. Padatan SPSF dicuci dengan air terdestilasi untuk menghilangkan residu yang terkandung dalam permukaan padatan; padatan SPSF dikeringkan, dan ditimbang untuk menentukan berat SPSF.

**Pembuatan membran PSF dan SPSF**

Tabel 1. Komposisi membran hibrid SPSF/bentonit

Pelarut (DMAc) (%)	Bentonit (%)	SPSF (%)
78	2	20
76	4	20
74	6	20
72	8	20

Pembuatan membran PSF dan SPSF diawali dengan melarutkan 5 gram dari padatan PSF atau SPSF ke dalam 21,3 mL pelarut (DMAc,  $\rho = 0.94 \text{ g / mL}$ ) pada  $\pm 27^\circ \text{C}$  selama 16 jam menghasilkan larutan polimer dengan konsentrasi 20 w/w. Setelah homogen, larutan didiamkan selama 4 jam, untuk menghilangkan gelembung udara. Kemudian, membran dicetak pada kaca datar dengan teknik inversi fasa. Membran yang telah dicetak pada kaca datar dibiarkan selama 12 jam untuk evaporasi polimer. Membran dicuci dengan air untuk menghilangkan residu dan kemudian dikeringkan dalam oven pada  $60^\circ \text{C}$  selama 4 jam untuk menghilangkan residu. Selanjutnya, membran SPSF disimpan dalam desikator (Piluharto *et al.*, 2011).

**Pembuatan Membran SPSF terhibrid**

Pembuatan membran SPSF dimulai dengan melarutkan 5 gram padatan SPSF kedalam pelarut (DMAc,  $\rho = 0.94 \text{ g / mL}$ ) (sesuai dengan komposisi pada tabel 1) pada  $27^\circ \text{C}$  selama 16 jam yang menghasilkan larutan polimer dengan konsentrasi 20% w/w. bentonit kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit dan diaduk kembali selama 4 jam pada  $\pm 27^\circ \text{C}$ . Setelah homogen, larutan dibiarkan selama  $\pm 4$  jam untuk menghilangkan gelembung udara. Setelah itu, membran dicetak pada kaca dengan teknik inversi fasa. Membran yang telah dicetak pada kaca datar dibiarkan selama 12 jam untuk evaporasi polimer. Membran dicuci dengan air untuk kemudian dikeringkan dalam oven pada  $60^\circ \text{C}$  selama 4 jam untuk menghilangkan residu. Selanjutnya, membran SPSF disimpan dalam desikator (Piluharto *et al.*, 2011).

**Analisis gugus fungsi dengan *Fourier Transform infrared (FTIR)***

Spektra FTIR dari membran PSF, SPSF, dan membran terhibrid ditentukan menggunakan FTIR dengan range bilangan gelombang  $800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Pengukuran Kapasitas Penukar Ion (KPI)**

KPI mengindikasikan jumlah dari mili-ekuivalen ion dalam 1 g polimer kering. Jumlah KPI dihitung menggunakan persamaan:  

$$\text{KPI} = (\text{B-P} \times 0.01 \times 5) / \text{M}$$

Di mana:

KPI: Kapasitas penukar ion (m-eq / g)

B : Jumlah dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang digunakan ketika titrasi (mL)

Q : Jumlah dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang digunakan untuk netralisasi membran PSF, SPSF, dan membran terhibrid yang dilarutkan dalam NaOH

0.01: konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$

5: factor hubungan yang menunjukkan perbedaan antara jumlah NaOH yang diambil untuk dilarutkan pada polimer dan untuk digunakan titrasi (Smitha *et al.*, 2003).

**Analisis Daya Serap Air**

Analisis daya serap air diperoleh dengan menggunakan metode gravimetri melalui sebelumnya (Piluharto *et al.*, 2011).

**HASIL DAN PEMBAHASAN****Analisis Gugus Fungsi**

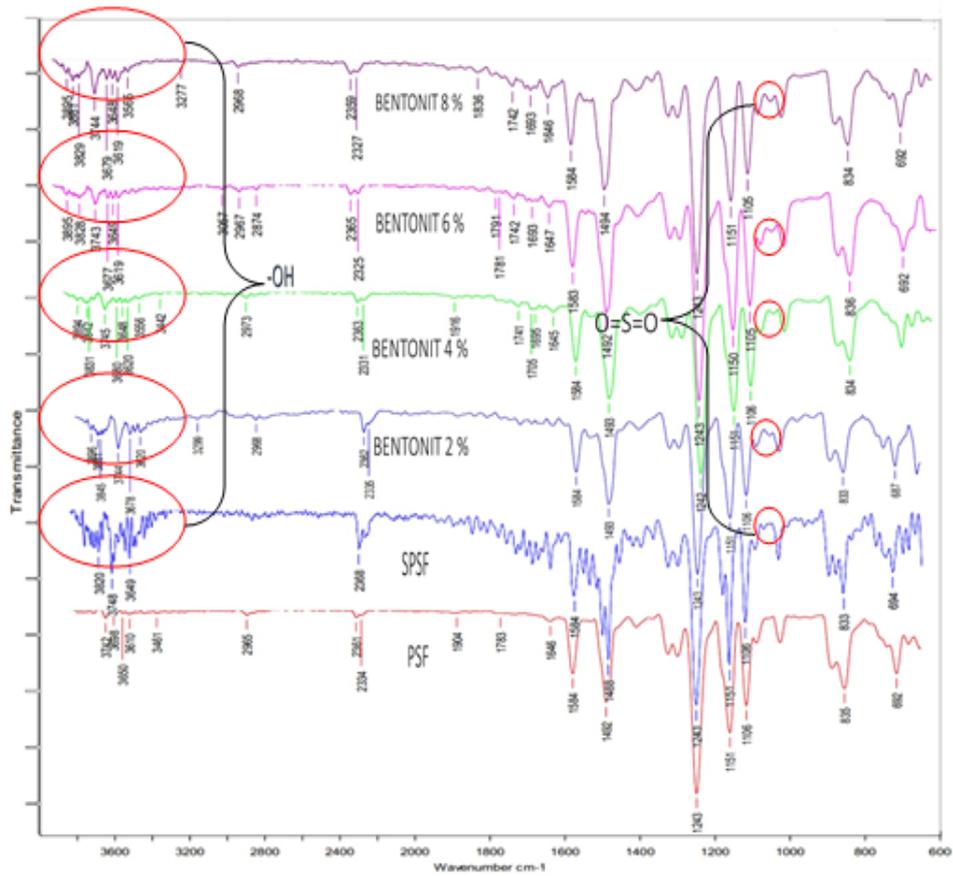
Perbedaan spektra FTIR dari membran PSF, SPSF, dan membran terhibrid dapat dilihat dari hasil pita absorpsi infrared pada enam membran yang diuji dengan FTIR. Membrane SPSF dan membrane hybrid (Gambar 1) terdapat serapan panjang gelombang di daerah  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak  $-\text{OH}$  dan pada daerah  $\sim 1025 \text{ cm}^{-1}$  merupakan puncak  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  dari gugus sulfonat sedangkan pada membrane PSF tidak menunjukkan adanya kedua puncak tersebut. Berdasarkan hasil tersebut dapat dikatakan bahwa proses sulfonasi telah berhasil. Dengan analisis gugus fungsi, terbukti bahwa penambahan bentonit dalam SPSF tidak mengubah struktur dari SPSF, yang berarti bahwa interaksi antara SPSF dan bentonit merupakan interaksi fisik.

**Kapasitas Penukar Ion (KPI)**

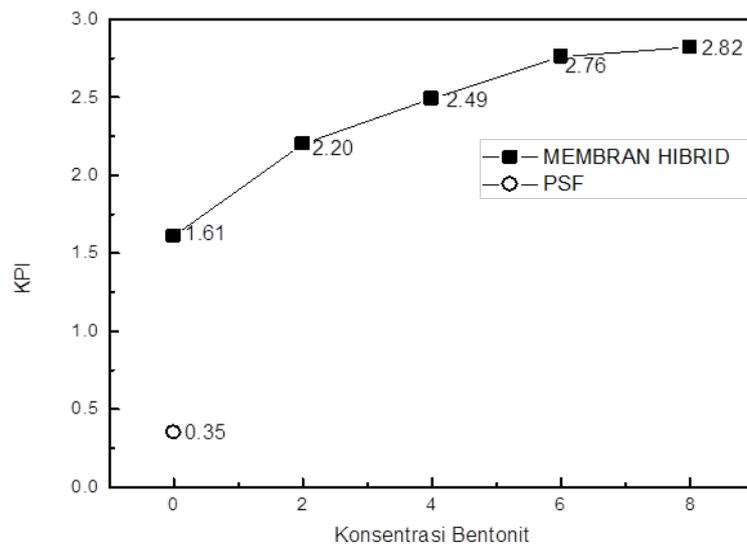
Gambar 2 menunjukkan bahwa membran SPSF dan terhibrid bentonit memiliki hasil KPI yang lebih tinggi dibandingkan membran PSF. Hasil ini dikarenakan substitusi gugus ionik ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) dari proses sulfonasi sebelumnya. Pengaruh keberadaan gugus ionik  $\text{SO}_3\text{H}$  menyebabkan penambahan nilai KPI antara membran PSF ( $0.35 \text{ meq / g}$ ) dengan SPSF ( $1.61 \text{ meq / g}$ ). Pengaruh keberadaan bentonit dalam membran terhibrid juga menyebabkan kenaikan nilai KPI meskipun nilainya tidak sebesar akibat pengaruh sulfonasi, ini dikarenakan partikel bentonit hanya menyebabkan eksfoliasi struktur antara polimer SPSF dengan bentonit.

**Analisis Daya Serap Air**

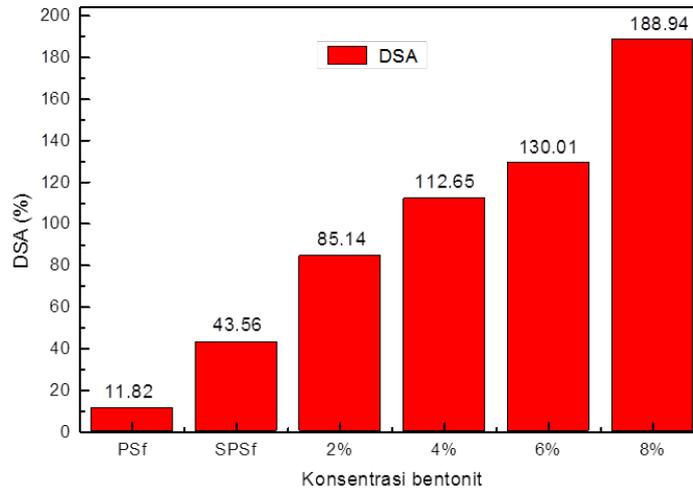
Gambar 3 menunjukkan pengaruh sulfonasi terhadap daya serap air. Daya serap air dari SPSF ( $43.56\%$ ) lebih tinggi dari pada membran PSF ( $11.82\%$ ).



Gambar 1. Analisis gugus fungsi membran PSF, SPSF, dan membran terhibrid.



Gambar 2. Hasil KPI membran PSF, SPSF, dan terhibrid bentonit.



Gambar 3. Analisis Daya Serap Air

Hal ini dikarenakan proses sulfonasi dalam SPSF menyebabkan adanya substitusi gugus ionik ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), yang mana menyebabkan penambahan sifat hidrofilisitas dari membran. Pengaruh dari proses hibrid dengan bentonit terhadap daya serap air juga menyebabkan peningkatan yang signifikan. Peningkatan kemampuan daya serap air secara umum diakibatkan karena keberadaan dari partikel bentonit. Partikel bentonit dapat dengan mudah mengabsorb air karena keberadaan dari gugus silanol ( $\text{Si-OH}$ ) yang akan berinteraksi dengan air. Hal inilah yang menyebabkan peningkatan jumlah bentonit juga meningkatkan sifat hidrofilisitas dari membran terhibrid.

#### KESIMPULAN

Membran hibrid dari SPSF dan bentonit telah berhasil disintesis dengan variasi konsentrasi bentonit sebagai material hibrid. Peningkatan konsentrasi bentonit menyebabkan penambahan daya serap air dan kapasitas penukar ion. Hasil analisis gugus fungsi, menunjukkan bahwa penambahan bentonit dalam SPSF tidak merubah struktur dari SPSF, hal ini menunjukkan bahwa interaksi antara SPSF dengan bentonit adalah interaksi fisik.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Costamanga P & Srinivasan S, 2001, Quantum Jumps In The PEMFC Science And Technology From The 1960 To The Year 2000, Part I, Fundamental Scientific Aspects. *J Power Sources*, 102:242 –52
- Handayani S., Eniya LD, Widodo WP & Roekmijati WS, 2008, Proton Transport Properties at High Temperature of Modified Sulfonated Polyether-ether Ketone Membrane for Direct Methanol Fuel Cells Application, *Journal of Chemical Engineering of Japan*
- Linggawati A., Muhdarina, Lang D, Mohammad WA, 2004, *Synthesis And Characterization Of Clay Filled Polysulfone Membran: The Effect Of Composition And Calcination Of Clay*, Selangor, Malaysia
- Piluharto B, Suendo V, & Ciptati T. Radiman, CL, 2011, Strong Correlation Between Membrane Effective Fixed Charge And Proton Conductivity In The Sulfonated Polysulfone Cation-Exchange Membranes, *Ionics*, 17:229-238
- Smith JM, Van Ness HC, & Abbott MM. 2001, *Chemical Engineering Thermo-dynamics*, 6<sup>th</sup>, McGraw-Hill Book Company, New York