



Artikel Penelitian

Pengaruh Konsentrasi Agen Pensulfonasi Terhadap Karakteristik Membran Selulosa Bakterial Tersulfonasi Pada Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell*

Mahdiya Nayla^{1*}, Cynthia Linaya Radiman²

¹ Program Studi Teknik Industri, Fakultas Teknik dan Teknologi Informasi, Universitas Jenderal Achmad Yani Yogyakarta, Yogyakarta, Indonesia, 55293

² Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia, 40116

INFO ARTIKEL**ABSTRAK****Sejarah Artikel**

Diterima 06 Oktober 2021

Direvisi 07 Juni 2022

Tersedia online 04 Januari 2023

* Penulis korespondensi :
mahdiyanayla@gmail.com

This study aims to determine the effect of the concentration of chlorosulfonic acid sulfonating agents on bacterial cellulose membranes for DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) applications. The concentration of chlorosulfonic acid used was 0.5-3% with sulfonation using the MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) method. The membrane characterization includes functional group analysis by FTIR, swelling, proton conductivity, ion exchange capacity, SEM (Scanning Electron Microscopy), and determination of sulfur content by EDS (Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy). The results of the FTIR analysis showed the appearance of a peak at a wave number of 1163 cm⁻¹, which indicated the asymmetric vibration of S=O in the sulfonate. The membrane swelling test showed that the degree of swelling increased in proportion to the percentage of chlorosulfonic acid content. The values of the conductivity and ion-exchange capacity of the sulfonated bacterial cellulose membrane also increased, as did the degree of swelling. The photo of the membrane surface with SEM shows the morphology of the bacterial cellulose membrane fibers. The sulfur content on the surface of the sulfonated bacterial cellulose membrane increases with the increase in the percentage of chlorosulfonic acid. This shows that there are more hydrogen groups substituted with -SO₃H on the bacterial cellulose membrane. The best sulfonation of bacterial cellulose membranes with 3% chlorosulfonic acid resulted in a characteristic degree of swelling of 183.54%, conductivity of 0.052 S/cm, ion exchange capacity of 3.88 meq/g, and a percentage of sulfur content of 0.94%.

Keywords: fuel cell, bacterial cellulose membrane, chlorosulfonic acid

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi agen pensulfonasi asam klorosulfonat pada membran selulosa bakterial untuk aplikasi DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*). Konsentrasi asam klorosulfonat yang digunakan 0,5-3% dengan sulfonasi menggunakan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*). Karakterisasi membran meliputi analisis gugus fungsi dengan FTIR, *swelling*, konduktivitas proton, kapasitas penukar ion, SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dan penentuan kadar sulfur dengan EDS (*Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Hasil analisis FTIR menunjukkan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1163 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi asimetris S=O pada sulfonat. Uji pengembangan membran menunjukkan bahwa derajat pengembangan mengalami kenaikan sebanding dengan persentase kadar asam klorosulfonat. Nilai konduktivitas dan kapasitas penukar ion membran selulosa bakterial tersulfonasi juga meningkat sebanding dengan derajat *swelling*. Foto permukaan membran dengan SEM menunjukkan morfologi serat membran selulosa bakterial. Kadar sulfur pada permukaan membran

selulosa bakterial tersulfonasi semakin besar seiring dengan bertambahnya persentase asam klorosulfonat. Hal ini menunjukkan semakin banyaknya gugus hidrogen yang tersubstitusi dengan $-SO_3H$ pada membran selulosa bakterial tersebut. Sulfonasi membran selulosa bakterial paling baik dengan asam klorosulfonat 3% menghasilkan karakteristik derajat pengembangan 183,54%, konduktivitas 0,052 S/cm, kapasitas penukar ion 3,88 meq/g, serta persentase kadar sulfur 0,94%.

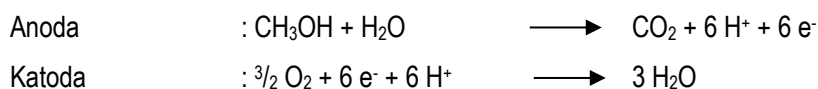
Kata kunci: *fuel cell*, membran selulosa bakterial, asam klorosulfonat

1. Pendahuluan

Bahan bakar fosil merupakan sumber energi yang saat ini banyak digunakan oleh masyarakat. Penggunaan bahan bakar fosil memiliki dampak terhadap lingkungan, yaitu menghasilkan gas karbon dioksida [1]. Sel bahan bakar (*fuel cell*) menjadi salah satu alternatif sumber energi yang banyak digunakan sebagai pengganti bahan bakar fosil [2]. Sel bahan bakar *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) merupakan perangkat yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik melalui reaksi elektrokimia tanpa adanya proses pembakaran [3]. *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) merupakan salah satu PEMFC yang menggunakan metanol sebagai bahan bakar di anoda dan dinilai lebih aman dibanding PEMFC lain yang menggunakan hidrogen sebagai bahan bakarnya [4,5]. Pada dasarnya sel bahan bakar terdiri dari lima komponen dasar yaitu:

1. Anoda berpori yang memungkinkan bahan bakar untuk masuk dan mengalami kontak dengan elektrolit
2. Katoda untuk dapat melewati oksidator masuk, sehingga bereaksi dengan elektrolit
3. Elektrolit yang bekerja sebagai konduktor ion negatif atau positif. Jenis elektrolit (seperti asam folat, oksida padat atau polimer yang sesuai) menentukan suhu operasi sel bahan bakar
4. Katalis yang digunakan untuk memfasilitasi reaksi reduksi-oksidasi

Pada DMFC, membran mempunyai fungsi sebagai penghantar proton serta penyekat antara katoda dan anoda. Pada bagian anoda terjadi reaksi oksidasi dimana metanol diubah menjadi karbondioksida (CO_2). Pada katoda terjadi reaksi reduksi dengan terbentuknya uap air dari oksigen (O_2) di udara. Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut [6]:



Membran adalah komponen yang memegang peran penting dalam DMFC sebagai sarana transportasi ion H^+ dari anoda menuju katoda. Reaksi elektrokimia rangkaian DMFC terjadi pada membran atau biasa disebut *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM). Reaksi elektro-oksidasi metanol pada rangkaian DMFC menghasilkan elektron sehingga dapat menghantarkan listrik [5]. Karakteristik membran pada DMFC adalah konduktivitas proton tinggi, kapasitas penukar ion tinggi, stabilitas mekanik, termal dan kimia yang baik, *crossover* metanol rendah dan biaya produksi rendah [7]. Pada saat ini membran Nafion[®] banyak digunakan untuk DMFC. Nafion[®] adalah polimer *perfluorinated* yang memiliki karakteristik stabilitas kimia baik, stabilitas termal, dan konduktivitas proton yang tinggi. Karakteristik tersebut merupakan salah satu faktor yang menentukan kinerja DMFC [8,9]. Nafion[®] mempunyai permasalahan untuk aplikasi DMFC karena adanya permeasi metanol melalui membran yang sulit dihindari dan harga yang relatif mahal [10]. Pada penelitian sebelumnya telah dikaji bahwa membran selulosa bakterial dapat digunakan sebagai alternatif membran dalam aplikasi DMFC [11]. Membran selulosa bakterial adalah salah satu membran organik yang dibuat dari air kelapa dengan bantuan bakteri *Acetobacter xylinum*. Membran selulosa bakterial memiliki keunggulan untuk aplikasi DMFC, diantaranya sifat mekanik yang kuat dan harga yang relatif murah [12].

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi membran selulosa bakterial dengan sulfonasi untuk meningkatkan nilai konduktivitasnya. Pada membran selulosa bakterial gugus $-SO_3H$ akan terikat pada atom oksigen menggantikan atom hidrogen pada gugus $-OH$. Pada penelitian sebelumnya untuk aplikasi DMFC, membran PVDF tersulfonasi menunjukkan nilai konduktivitas proton lebih tinggi [13]. Sulfonasi parsial suatu kopolimer mengakibatkan peningkatan konduktivitas proton dan tetap menjaga permeabilitas metanol rendah [14]. Adanya gugus sulfonat ($-SO_3H$) akan menyebabkan polimer bersifat hidrofilik. Sifat hidrofilik menyebabkan polimer mudah berinteraksi dengan air atau bahan polar lainnya, maka polimer ini akan mudah membentuk ikatan hidrogen [15].

Penelitian ini menggunakan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*) atau dengan bantuan gelombang mikro untuk mensulfonasi membran selulosa bakterial. Penggunaan metode MAOS memiliki kelebihan dibanding metode

pemanasan konvensional, diantaranya pemanasan menjadi lebih seragam, lebih selektif, dan hasil yang lebih baik [16]. Pada metode konvensional, asam klorosulfonat (HSO_3Cl) digunakan sebagai reagen untuk mendapatkan membran kitosan tersulfonasi [17]. Asam klorosulfonat merupakan asam yang sangat reaktif bila dibanding dengan asam sulfat, sehingga dengan menggunakan reagen ini diharapkan reaksi sulfonasi berjalan dengan baik. Pada sintesis dengan gelombang mikro, dimetil formamid (DMF) digunakan sebagai reagen pengompleks sulfonat. DMF mempunyai sifat yang polar sehingga mengalami mekanisme pemanasan dipolar yang akan membantu sintesis reaksi berjalan cepat.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah air kelapa, sukrosa, bakteri *Acetobacter xylinum* sebagai starter, CH_3COOH (Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Merck), N,N-dimetilformamida (Merck), HCl 37% (Merck), H_2SO_4 98% (Merck), NaOH (Merck), dan aqua demineralisasi.

2.2. Pembuatan Membran Selulosa Bakterial

Membran selulosa bakterial dibuat dengan mendidihkan 5 L air kelapa kemudian ditambahkan 500 g gula pasir, 30 mL asam asetat, dan 25 g amonium sulfat. Larutan kemudian dipindahkan ke dalam wadah plastik pada saat larutan telah mencapai suhu kamar dan dimasukkan *Acetobacter xylinum* sebanyak 10% volume media. Larutan kemudian ditutup dengan kertas koran dan didiamkan selama 6 hari. Gel *nata de coco* yang terbentuk dicuci dengan air mendidih, larutan NaOH 1%, larutan CH_3COOH 1%, dan air mengalir. *Nata de coco* kemudian ditekan dengan *hydraulic-press* tekanan 100 bar selama 5 menit pada suhu ruang. Film tipis *nata de coco* kemudian dikeringkan di atas plat kaca.

2.3. Sulfonasi Membran Selulosa Bakterial

Membran selulosa bakterial yang diperoleh diukur ketebalannya dan dipotong persegi. Sulfonasi membran selulosa bakterial menggunakan reagen asam klorosulfonat dengan pelarut DMF. Asam klorosulfonat dilarutkan dalam pelarut DMF dengan konsentrasi 0,5-3% dan didinginkan pada suhu 4°C. Membran selulosa bakterial kemudian direndam dalam larutan tersebut selama 4 jam pada suhu 4°C. Membran selulosa bakterial selanjutnya disulfonasi dengan gelombang mikro selama 40 detik secara tidak kontinu dengan daya 560 watt. Membran selulosa bakterial yang telah disulfonasi tersebut selanjutnya dicuci dengan aqua dem hingga netral dan dikeringkan di atas plat kaca.

2.4. Karakterisasi Membran Selulosa Bakterial

2.4.1. Karakterisasi dengan FTIR

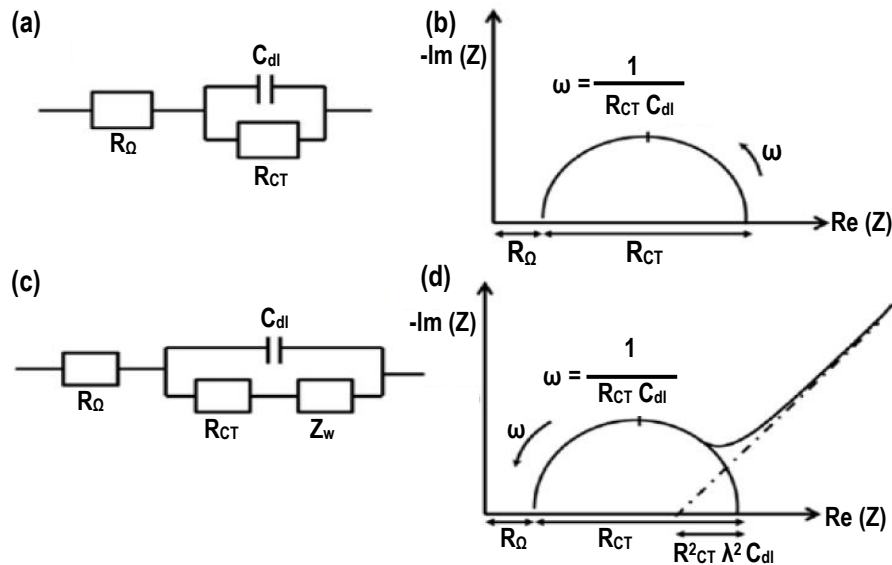
Analisis gugus fungsi dilakukan dengan menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*). Sampel membran selulosa bakterial dipotong dengan ukuran tertentu dan dianalisis. Sampel permukaan membran selulosa bakterial dan selulosa bakterial tersulfonasi diukur pada daerah bilangan gelombang 550-4000 cm^{-1} . Panjang gelombang yang dihasilkan bergantung pada struktur geometri, massa relatif, dan konstanta gaya pada ikatan.

2.4.2. Penentuan Kadar Sulfur dengan EDS

EDS digunakan untuk menganalisis persentase kandungan sulfur membran selulosa bakterial tersulfonasi. Prinsip kerja EDS adalah menembakkan sinar X pada bagian tertentu dalam sampel sehingga dapat diketahui komposisi sampel. Hasil penembakkan sinar X adalah puncak-puncak tertentu yang menginterpretasikan unsur yang terkandung dalam sampel. Penentuan kadar sulfur permukaan membran dengan EDS terangkai pada SEM JEOL-JSM-6510L.

2.4.3. Konduktivitas Proton

Membran selulosa bakterial tersulfonasi direndam dalam H_2SO_4 0,05 M kemudian dicuci dengan aqua dem hingga netral. Hambatan membran (R) diukur dengan Agilent LCR meter dengan frekuensi 20 Hz sampai 200 Hz menggunakan kawat krom [18]. Penentuan konduktivitas dilakukan dengan pengukuran hambatan membran selulosa bakterial tersulfonasi. Hambatan didapatkan dengan mengukur impedansi (Z) yang merupakan rasio tegangan terhadap arus sebagai fungsi frekuensi. Hasil pengukuran yang didapatkan diolah menggunakan *software* Zview2. Hambatan diperoleh dengan membuat plot Nyquist yang terdiri dari sumbu Z_{real} dan Z_{imaginer} . Impedansi umumnya dimodelkan dengan sirkuit ekuivalen yang biasa digunakan pada sirkuit Randles. Sirkuit *Randles* merupakan sirkuit sederhana yang umum digunakan untuk model sel elektrokimia. Sirkuit ini terdiri dari resistivitas larutan (R_{solution}), resistivitas polarisasi ($R_{\text{polarization}}$) dan kapasitansi lapis ganda (C_{dl}) [19]. Konduktivitas proton menunjukkan kemudahan proton melewati matriks membran. Hal ini menentukan sifat listrik dari material dan antarmuka elektrodanya. **Gambar 1** berikut adalah model sirkuit ekuivalen yang digunakan pada sirkuit Randles.



Gambar 1. (a) Representasi sirkuit Randles (b) Karakteristik plot Nyquist sirkuit Randles (c) Representasi sirkuit Randles dengan elemen Warburg (d) Karakteristik plot Nyquist sirkuit Randles dengan elemen Warburg [20]

2.4.4. Kapasitas Penukar Ion

Membran selulosa bakterial tersulfonasi ditimbang kemudian direndam dalam 40 mL HCl. Membran selulosa bakterial tersulfonasi dinetralkan dengan cara direndam dalam 50 mL NaOH selama 24 jam. Larutan NaOH sebanyak 10 mL dititrasi dengan H₂SO₄ 0,01 N [21]. Nilai kapasitas penukar ion ditentukan dengan **Persamaan 1**:

$$KPI = \frac{(V_{\text{blanko}} - V_{\text{sampel}}) \times [\text{asam}] \times f}{m} \quad (1)$$

Pada **Persamaan 1** tersebut, V_{blanko} dan V_{sampel} merupakan volume H₂SO₄ untuk mentitrasi NaOH dan volume H₂SO₄ untuk mentitrasi NaOH setelah perendaman. Faktor f merupakan pengenceran, $[\text{asam}]$ adalah normalitas H₂SO₄ dan m adalah massa membran selulosa bakterial dalam satuan gram.

2.4.5. Swelling

Besarnya derajat *swelling* menyatakan kemampuan membran untuk mengalami penggembungan akibat masuknya pelarut ke dalam membran. Uji *swelling* dilakukan dengan menimbang massa membran kemudian merendamnya dalam aqua dm selama 24 jam pada suhu ruang. Membran dikeringkan dengan kertas tissue sehingga air pada permukaan hilang. Membran ditimbang hingga massanya konstan. Nilai *swelling* membran dihitung dengan **Persamaan 2** [22]:

$$Swelling = \frac{(m - m_0)}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

Pada **Persamaan 2** di atas, m dan m_0 merupakan massa membran selulosa bakterial setelah perendaman dan massa membran selulosa bakterial sebelum perendaman dalam satuan gram.

2.4.6. Morfologi Membran dengan SEM

Uji SEM dilakukan untuk mengetahui struktur permukaan dan penampang lintang membran. Pengujian dilakukan dengan mengeringkan membran terlebih dahulu. Sampel dipotong dengan ukuran tertentu kemudian dicelupkan ke dalam nitrogen cair. Membran dipatahkan pada kedua ujungnya kemudian ditempelkan pada *specimen chamber* untuk dilakukan pengamatan dan pemotretan SEM.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Membran Selulosa Bakterial

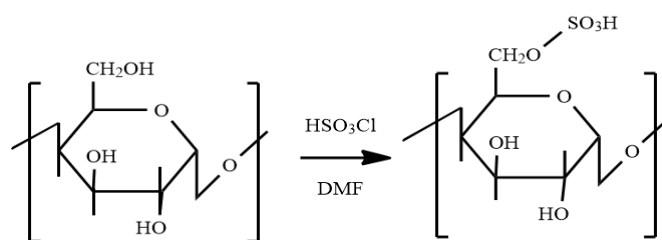
Nata de coco adalah selulosa yang dihasilkan oleh *Acetobacter xylinum* melalui proses metabolisme glukosa. Pada penelitian ini, air kelapa digunakan sebagai media pertumbuhan bakteri serta sumber glukosa. Air kelapa disaring terlebih dahulu untuk menghilangkan kotoran seperti sisa kulit kelapa yang tercampur kemudian dipanaskan hingga mendidih. Air

kelapa yang telah mendidih kemudian ditambahkan gula pasir, amonium sulfat, dan asam asetat. Gula pasir berfungsi sebagai sumber makanan dan sumber karbon bagi bakteri *Acetobacter xylinum*. Amonium sulfat merupakan sumber nitrogen bagi pertumbuhan bakteri sedangkan asam asetat berfungsi sebagai pengatur pH pertumbuhan *Acetobacter xylinum* yaitu pH sekitar 4-5. Campuran yang telah mendidih dan larut sempurna tersebut dimasukkan ke dalam wadah plastik. Campuran ditutup dengan kertas koran dan dibiarkan hingga suhu 25-30°C kemudian ditambahkan bakteri *Acetobacter xylinum* sebanyak 10% volume media. Larutan kemudian ditutup kembali dengan kertas koran dan dibiarkan selama 6 hari. Gel *nata de coco* yang diperoleh dicuci dengan air mendidih selama 15 menit kemudian direndam dalam NaOH 1% selama 24 jam dan asam asetat 1% selama 24 jam. Tahap akhir pencucian *nata de coco* dilakukan dengan air mengalir untuk membersihkan sisa asam asetat dan NaOH. *Nata de coco* yang telah dicuci diukur ketebalannya menggunakan mikrometer dan diperoleh ketebalan 5,41 mm.

Membran selulosa bakterial diperoleh melalui proses penekanan gel *nata de coco* menggunakan *hydraulic-press* dengan tekanan 100 bar pada suhu 25°C. Proses penekanan dilakukan untuk menghilangkan air dari *nata de coco*. *Nata de coco* yang telah dihilangkan airnya dikeringkan di atas plat kaca selama 1 hari. Membran yang didapatkan kemudian diukur ketebalannya dan didapatkan ketebalan membran selulosa bakterial 0,075 mm.

3.2. Sulfonasi Membran Selulosa Bakterial

Pada *penelitian* ini modifikasi membran selulosa bakterial dilakukan dengan proses sulfonasi. Modifikasi dilakukan untuk meningkatkan nilai konduktivitas proton dan kapasitas penukar ion membran selulosa bakterial. Sulfonasi dilakukan dengan mensubstitusi atom hidrogen pada gugus hidroksi C nomor 6 monomer rantai selulosa dengan gugus sulfonat (-SO₃H). Asam klorosulfonat digunakan sebagai reagen pensulfonasi karena asam klorosulfonat lebih reaktif dibandingkan dengan asam sulfat, sehingga diharapkan sulfonasi dapat berlangsung lebih baik. DMF digunakan sebagai pengompleks asam klorosulfonat pada sintesis dengan gelombang mikro. Hal ini dikarenakan DMF merupakan pelarut polar sehingga diharapkan terjadi mekanisme pemanasan dipolar yang membantu mempercepat reaksi sintesis [17]. **Gambar 2** berikut adalah reaksi sulfonasi membran selulosa bakterial.



Gambar 2. Reaksi sulfonasi membran selulosa bakterial

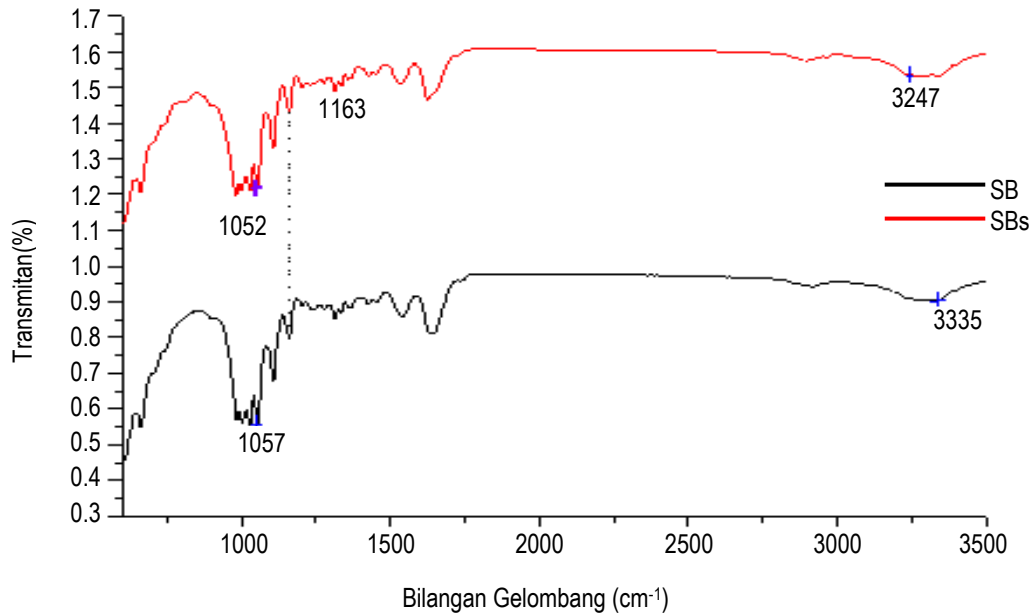
Proses sulfonasi dilakukan dengan mencampurkan asam klorosulfonat dan DMF pada suhu 4°C sehingga dihasilkan konsentrasi larutan 0,5-3%. Sulfonasi dilakukan dengan persentase asam klorosulfonat maksimal sebesar 3% dari volume total campuran asam klorosulfonat-DMF. Hal ini dikarenakan pada persentase di atas 3% membran mengalami degradasi dan sulit untuk dilakukan pencetakan membran kembali. Membran selulosa bakterial direndam dalam larutan asam klorosulfonat-DMF pada suhu 4°C selama 4 jam. Perendaman dilakukan untuk memberi waktu larutan masuk dalam matriks polimer membran. Perendaman dilakukan pada suhu rendah dikarenakan asam klorosulfonat merupakan reagen yang sangat reaktif, sehingga diharapkan tidak terjadi reaksi sulfonasi secara acak [23]. Sulfonasi membran selulosa bakterial dilakukan secara tidak kontinu selama 40 detik dengan gelombang mikro daya 560 watt. Suhu maksimal larutan setelah reaksi dengan gelombang mikro adalah 120°C. Membran selulosa bakterial dicuci dengan aqua dm hingga netral untuk menghilangkan sisa DMF dan asam klorosulfonat. Membran kemudian diberi kode sesuai dengan konsentrasi asam klorosulfonat seperti pada **Tabel 1** berikut.

Tabel 1. Kode Membran dan Konsentrasi Asam Klorosulfonat yang digunakan

No.	Kode Membran	Konsentrasi Asam Klorosulfonat (%)
1.	SBs-0,5	0,5
2.	SBs-1	1
3.	SBs-2	2
4.	SBs-3	3

3.3. Analisis FTIR

Analisis gugus fungsi dengan FTIR dilakukan pada membran selulosa bakterial dan membran selulosa bakterial tersulfonasi. Analisis FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 550-4000 cm^{-1} . Membran yang digunakan untuk uji FTIR adalah membran selulosa bakterial yang belum tersulfonasi dan membran dengan SBs-3. **Gambar 3.** menunjukkan spektrum FTIR membran selulosa bakterial dan membran selulosa bakterial tersulfonasi. Pada spektrum terdapat puncak bilangan gelombang 1052 cm^{-1} dan 1057 cm^{-1} yang merupakan regangan C-O pada alkohol atom C-6 dari selulosa. Munculnya puncak pada bilangan gelombang 3247 cm^{-1} dan 3335 cm^{-1} menunjukkan adanya regangan -OH. Pada kedua membran muncul puncak pada bilangan gelombang 1163 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi regangan S=O dari sulfonat [24]. Adanya vibrasi regangan S=O pada membran selulosa bakterial yang belum tersulfonasi terjadi akibat proses pembuatan selulosa bakterial menggunakan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan proses pencucian yang belum optimal. Adanya gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ yang tersubstitusi lebih terlihat dengan penambahan unsur sulfur pada uji menggunakan EDS.



Gambar 3. Spektrum IR membran selulosa bakterial (SB) dan membran selulosa bakterial tersulfonasi (SBs).

3.4. Analisis EDS

Kadar sulfur pada permukaan membran selulosa bakterial tersulfonasi dianalisis dengan menggunakan EDS. Pada penentuan komposisi unsur membran ditentukan unsur karbon, oksigen, dan sulfur. **Tabel 2.** menunjukkan kadar sulfur pada permukaan membran selulosa bakterial tersulfonasi.

Tabel 2. Kadar sulfur pada permukaan membran selulosa bakterial tersulfonasi

No.	Kode Membran	% Massa		
		S	C	O
1	Sbs-0,5	0,26	56,19	43,40
2	SBs-1	0,29	56,64	42,97
3	SBs-2	0,58	54,41	45,01
4	SBs-3	0,94	53,54	45,52

Berdasarkan **Tabel 2** di atas dapat diketahui bahwa semakin banyak konsentrasi agen pensulfonasi menyebabkan kadar sulfur membran selulosa bakterial tersulfonasi semakin meningkat. Kadar sulfur terbesar terdapat pada membran SBs-3 sebesar 0,94% dari komposisi membran secara keseluruhan.

3.5. Konduktivitas Proton

Konduktivitas merupakan kemampuan menghantarkan muatan listrik suatu material. Pada DMFC, kinerja sel bahan bakar salah satunya ditentukan oleh kemampuan membran menghantarkan proton. Pengukuran konduktivitas membran selulosa bakterial tersulfonasi dilakukan pada temperatur 80°C, hal ini dikarenakan DMFC dioperasikan pada suhu tersebut [25]. Nilai konduktivitas proton membran selulosa bakterial tersulfonasi ditunjukkan pada **Tabel 3.**

Tabel 3. Nilai konduktivitas proton membran selulosa bakterial tersulfonasi

No.	Kode Membran	Konduktivitas (S/cm) x 10 ⁻²
1.	SBs-0,5	0,57
2.	SBs-1	0,65
3.	SBs-2	0,87
4.	SBs-3	5,19
5.	Nafion®	10

Berdasarkan **Tabel 3.** dapat diketahui bahwa semakin meningkatnya kadar asam klorosulfonat menyebabkan nilai konduktivitas proton membran selulosa bakterial tersulfonasi semakin meningkat. Hal ini disebabkan karena adanya gugus sulfonat yang lebih bersifat elektrolit kuat dibandingkan dengan gugus -OH. Pada membran selulosa bakterial, atom H pada gugus -OH disubstitusi dengan gugus -SO₃H. Semakin banyak gugus -SO₃H yang terikat pada membran menyebabkan kenaikan konduktivitas proton membran. Nilai konduktivitas proton membran terbesar terjadi pada konsentrasi asam klorosulfonat sebesar 3%.

3.6. Kapasitas Penukar Ion

Kapasitas penukar ion menyatakan kemudahan matriks membran polimer untuk menukarkan proton. Kapasitas penukar ion juga dapat digunakan untuk melihat nilai konduktivitas membran secara tidak langsung [26]. Semakin banyak proton yang dapat dipertukarkan, maka nilai konduktivitas proton juga mengalami peningkatan. Pengaruh konsentrasi asam klorosulfonat terhadap konduktivitas membran dapat dilihat pada **Tabel 4.**

Tabel 4. Pengaruh konsentrasi asam klorosulfonat terhadap KPI.

No.	Kode Membran	Kapasitas Penukar Ion
1.	SBs-0,5	1,65
2.	SBs-1	1,92
3.	SBs-2	2,89
4.	SBs-3	3,87

Pada **Tabel 4** terlihat bahwa semakin meningkatnya konsentrasi asam klorosulfonat menyebabkan kapasitas penukar ion membran semakin meningkat. Hal ini disebabkan karena gugus -SO₃H lebih mudah melepas H⁺ dibandingkan gugus -OH. Semakin banyak gugus sulfonat yang terikat pada membran selulosa bakterial menyebabkan nilai kapasitas penukar ion semakin meningkat.

Nilai kapasitas penukar ion membran berbanding lurus dengan nilai konduktivitas. Hal ini disebabkan karena semakin banyak proton yang dapat dipertukarkan menyebabkan nilai konduktivitas meningkat. Nilai kapasitas penukar ion juga berbanding lurus dengan derajat pengembangan membran. Adanya gugus sulfonat yang bersifat hidrofilik menyebabkan membran meregang sehingga memudahkan ion H⁺ untuk melewati membran.

3.7. Swelling

Swelling merupakan parameter yang menyatakan kemudahan air masuk ke dalam matriks membran polimer. Membran selulosa bakterial mempunyai jarak antar rantai polimer sehingga menyebabkan air dapat masuk pada matriksnya. Kemampuan proton untuk melewati matriks membran sebanding dengan kemampuan membran untuk menyerap air atau mengalami pengembangan [27]. Pengaruh konsentrasi asam klorosulfonat terhadap derajat *swelling* membran dapat dilihat pada **Tabel 5.**

Tabel 5. Pengaruh konsentrasi asam klorosulfonat terhadap derajat *swelling*

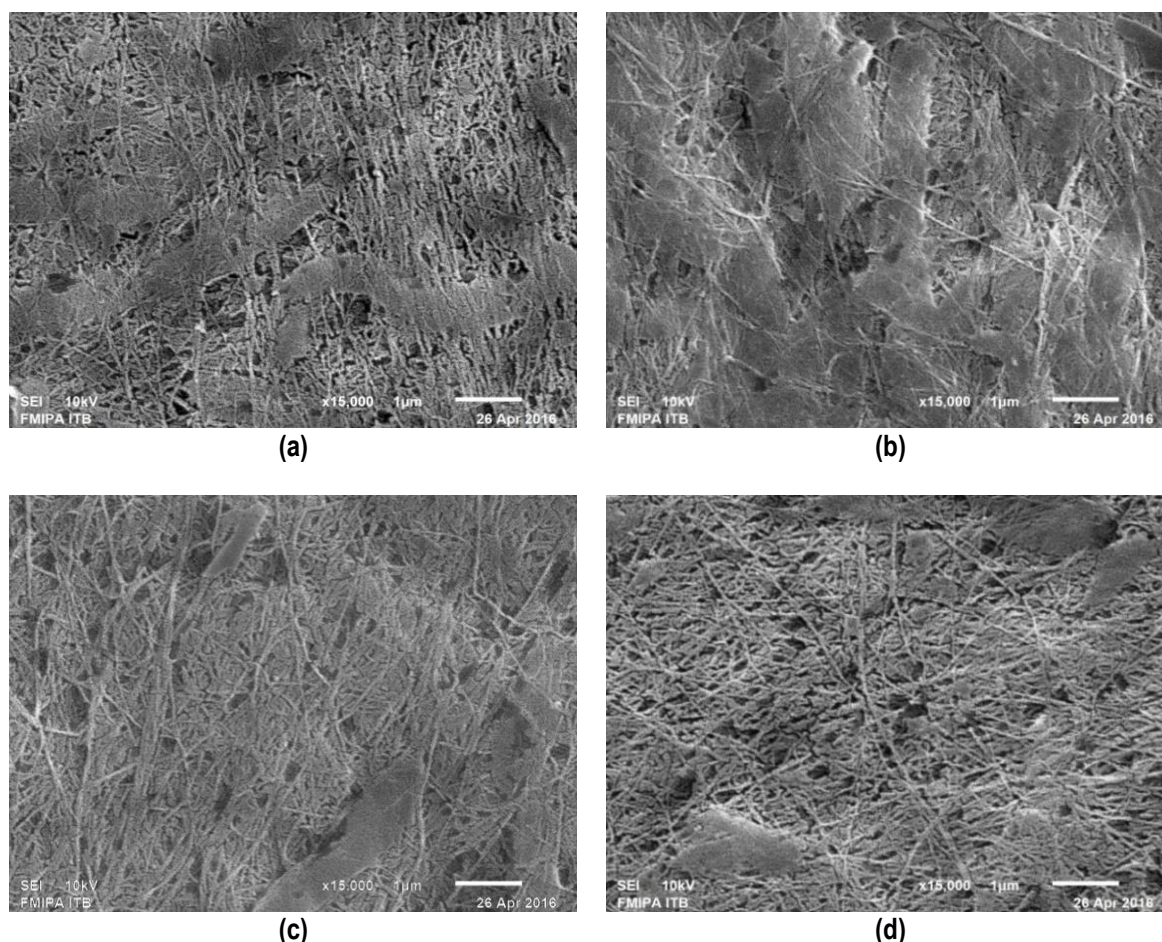
No.	Kode Membran	Derajat Pengembangan (%)
1.	SBs-0,5	141,84
2.	SBs-1	143,59
3.	SBs-2	146,50
4.	SBs-3	189,54

Tabel 5 menunjukkan bahwa persentase asam klorosulfonat sebanding dengan naiknya derajat pengembangan membran. Adanya gugus sulfonat yang tersubstitusi pada atom C nomor 6 unit glukosa pada polimer selulosa bakterial menyebabkan rantai antar polimer membran selulosa bakterial semakin merenggang sehingga menyebabkan air yang

masuk ke dalam matriks membran semakin banyak. Nilai derajat *swelling* terbesar diperoleh pada membran SBs-3 yaitu sebesar 189,54%.

3.8. Morfologi SEM

Morfologi permukaan membran selulosa bakterial tersulfonasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). **Gambar 4** menunjukkan morfologi permukaan membran pada pembesaran 15.000x. Pengaruh konsentrasi asam klorosulfonat yang digunakan untuk sulfonasi tidak terlalu signifikan pada morfologi permukaan membran yang dihasilkan.



Gambar 4. Morfologi permukaan membran perbesaran 15.000x (a) SBs-0,5 (b) SBs-1 (c) SBs-2 (d) SBs-3

Hasil SEM menunjukkan tidak ada perubahan signifikan pada morfologi permukaan membran selulosa bakterial dengan perbedaan kadar asam klorosulfonat. Pada SBs-0,5 serat membran selulosa bakterial terlihat lebih teratur dibandingkan SBs-1, SBs-2, dan SBs-3. Hal ini menunjukkan semakin banyak atom hidrogen yang tersubstitusi menyebabkan struktur rantai selulosa bakterial semakin tidak teratur [11].

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa membran selulosa bakterial tersulfonasi mempunyai potensi sebagai membran polimer elektrolit. Semakin meningkatnya konsentrasi asam klorosulfonat menyebabkan kenaikan nilai konduktivitas, KPI dan persentase kadar sulfur membran. Nilai optimum membran selulosa bakterial tersulfonasi diperoleh pada konsentrasi asam klorosulfonat 3% dengan persentase kadar sulfur 0,94%, konduktivitas 0,052 S/cm, kapasitas penukar ion 3,88 meq/g serta nilai derajat *swelling* 189,54%.

Penelitian selanjutnya dapat dilakukan uji performa membran selulosa bakterial tersulfonasi pada aplikasi DMFC secara langsung. Pengujian performa membran selulosa bakterial tersulfonasi dapat dilakukan dengan optimasi lebih lanjut untuk meningkatkan kinerja membran.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih terutama ditujukan kepada Institut Teknologi Bandung untuk penelitian dan uji karakterisasi yang dilakukan. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada pihak-pihak yang membantu pelaksanaan penelitian.

Daftar Pustaka

- [1] S. A. Shaheen and T. E. Lipman, "Reducing greenhouse emissions and fuel consumption: sustainable approaches for surface transportation", *IATSS Research*, vol. 31, no. 1, pp. 6-20, 2007.
- [2] R. Q. Fu, J. J. Woo, S. J. Seo, J. S. Lee and S. H. Moon, "Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications", *Journal of Membrane Science*, vol. 309, no. 1-2, pp. 156-164, 2008.
- [3] M. M. Ahmad, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud and Z. Yaakub, "High power passive mDMFC with low catalyst loading for small power generation", *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp. 821-825, 2010.
- [4] V. Das, S. Padmanaban, K. Venkitesamy, R. Selvamuthukumar, F. Blaabjerg and P. Siano, "Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 10-18, 2017.
- [5] S. S. Munjewar, S. B. Thombre and R. K. Mallick, "Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 1087-1104, 2017.
- [6] S. Mekhilef, R. Saidur and A. Safari, "Comparative study of different fuel cell technologies", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 981-989, 2012.
- [7] D. u. Imaan, F. Q. Mir and B. Ahmad, "Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol) – graphene nanoplatelets (GNPs) proton exchange membrane for direct methanol fuel cells", *Materials Today: Proceedings*, vol. 26, no. 2, pp. 2901-2906, 2020.
- [8] F. A. Zakil, S. K. Kamarudin and S. Basri, "Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 5, pp. 841-852, 2016.
- [9] T. Makinouchi, M. Tanaka and H. Kawakami, "Improvement in characteristics of a Nafion membrane by proton conductive nanofibers for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, vol. 530, pp. 65-72, 2017.
- [10] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang and J. Zhang, "A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 169, no. 2, pp. 221-238, 2007.
- [11] A. Sarinastiti, "Pengaruh kondisi reaksi pada fosfatasi membran selulosa bakterial sebagai membran elektrolit dalam direct methanol fuel cell", Tesis, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 2012.
- [12] B. Piluharto, "Studi awal penggunaan nata de coco sebagai membran ultrafiltrasi", Tesis, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 2001.
- [13] K. Dutta, S. Das, P. Kumar and P.P. Kundu, "Polymer electrolyte membrane with high selectivity ratio for direct methanol fuel cells: A preliminary study based on blends of partially sulfonated polymers polyaniline and PVdF-co-HFP", *Applied Energy*, vol. 118, pp. 183-191, 2014.
- [14] S. Das, P. Kumar, K. Dutta and P. P. Kundu, "Partial sulfonation of PVdF-co-HFP : A preliminary study and characterization for application in direct methanol fuel cell", *Applied Energy*, vol. 113, pp. 169-177, 2014.
- [15] S. C. Gil, J. C. Kim, D. Ahn, J. S. Jang, H. Kim, J. C. Jung, S. Lim, D. H. Jung and W. Lee, "Thermally crosslinked sulfonated polyethersulfone proton exchange membranes for direct methanol fuel cells", *Journal of Membrane Science*, vol. 417-418, pp. 2-9, 2012.
- [16] P. Lidstrom, J. Tierney, B. Wathey and J. Westman, "Microwave assisted organic synthesis-a review", *Tetrahedron*, vol. 57, pp. 9225-9283, 2001.
- [17] Velianti, "Sintesis dan karakterisasi membran kitosan sulfat untuk aplikasi sel bahan bakar", Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 2008.
- [18] T. Elmer, M. Worall, S. Wu and S. B. Riffat, "Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp 913-931, 2015.
- [19] C. L. Radiman and G. Yuliani, "Coconut water as a potential resource for cellulose acetate membrane preparation", *Polymer International*, vol. 57, pp. 502-508, 2008.
- [20] N. Sekar and R. P. Ramasamy, "Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization", *Microbial & Biochemical Technology*, vol. 56, pp. 1-14, 2013.

- [21] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang and J. Zhang, "A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 169, pp. 221-238, 2007.
- [22] B. R. Evans, H. M. O'Neill, V. P. Malyvanh, I. Lee and J. Woodward, "Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 18, pp. 917-923, 2003.
- [23] H. Himawan, "Nata de coco tersulfonasi untuk membran polimer elektrolit pada sel bahan bakar methanol", Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 2014.
- [24] R. M. Sylverstein, F. X. Webster and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identificaion of Organic Compounds*, 7th ed., MA: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [25] A. B. Stambouli, "Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy", *Renewable and Sustanable Energy Reviews*, vol. 15, no. 9, pp. 4507–4520, 2011.
- [26] F. A. Putri, "Pengaruh kondisi fosfatasi terhadap karakteristik membran kitosan terfosfatasi sebagai elektrolit sel bahan bakar", Tesis, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 2012.
- [27] S. K. Kamarudin and N. Hashim, "Meterial, morphologies and structure of MEAs in DMFCs", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 2494-2515, 2012.