

PEMANFAATAN POLISTIRENA LIMBAH BUNGKUS MAKANAN DAN ZEOLIT ALAM SEBAGAI MEMBRAN KOMPOSIT POLISTIRENA TERSULFONASI/KITOSAN VANILIN/ZEOLIT UNTUK APLIKASI MEMBRAN POLIMER ELEKTROLIT DALAM SEL BAHAN BAKAR (*FUEL CELL*)

Rachmat Surya D^{1*}, Edi Pramono¹, Ryan Crysandi¹, Hartini¹

¹Jurusan Kimia, FMIPA, UNS, Surakarta

*Korespondensi: rachmat_juadul@yahoo.com

Abstract

Research the manufacture of composite membranes waste sulfonated polystyrene, vanillin chitosan, polyethylene glycol and natural zeolites have been carried out. This study aimed to determine the effect of sulfonation and the addition of natural zeolite on the value of cation exchange capacity, swelling degree, and thermal properties of the composite membrane. Polystyrene sulfonated polystyrene was made by sulfonation method that was isolated from sterofoam wrap food waste. Composite membranes made with the addition of natural zeolite and polyethylene glycol variation (w/w). Cation exchange capacity analysis results showed an increases in the value of the variation of the addition of natural zeolite and polyethylene glycol. Fourier Transform Infra Red analysis showed the entry of sulfonate groups on polystyrene characterized by the absorption at a wavelength of 1180.44 cm⁻¹ indicating the presence of symmetric vibrations of functional groups S=O. Inclusion of vanillin in chitosan group characterized by vibrational C=N (imine) at wave number 1636.76 cm⁻¹ and loss of C=O absorption peaks at wave numbers aldehyde group in vanillin at 1666.50 cm⁻¹. All membranes variations have low homogeneity. All variation on the thermal test showed that the more the composition of the zeolite or PEG increases the thermal resistance of the membrane. Membrane that has the potential to be applied to the fuel cell is the addition of zeolite membranes with 3% and 6% polyethylene glycol by cation exchange capacity of 0.957 meq/g, 28.75% Swelling Degree and thermal resistance to a temperature of 250°C.

Keywords: *Cation exchange capacity, chitosan vanilin, natural zeolite, polymer electolite membrane, sulfonated polystyrene*

PENDAHULUAN

Selama ini bahan bakar dari fosil digunakan sebagai sumber energi utama yang keberadaannya tidak dapat diperbaharukan. Dengan terus berjalannya waktu, maka dibutuhkan sumber energi baru yang bisa mengurangi penggunaan minyak bumi untuk memenuhi kebutuhan manusia.

Banyak dikembangkan mesin – mesin penghasil energi listrik yang ramah lingkungan, salah satunya yaitu sel bahan bakar (*Fuel Cell*). Salah satu Jenis Fuel cell adalah *Polimer Electrolite Membrane Fuel Cell* (PEMFC). PEMFC menggunakan bahan bakar hidrogen dan oksigen

menghasilkan produk sisa yaitu air (H₂O). Dalam teknologi PEMFC terdapat beberapa komponen diantaranya elektroda, sumber bahan bakar dan membran elektrolit.

Dari sekian banyak jenis membran elektrolit yang telah dikembangkan, membran polimer berbasis *perfluorosulfonic acid* (PFSA) misalnya Nafion®, merupakan membran yang menjadi pilihan utama dan kini dapat dengan mudah ditemukan dipasaran namun memiliki harga yang cukup mahal dan penurunan konduktivitas ionik pada pemakaian diatas 80°C. Oleh karena itu saat ini beberapa usaha pengembangan membran polimer elektrolit terus dilakukan untuk mendapatkan membran polimer

dengan konduktivitas ionik dan stabilitas termal maupun kimia yang tinggi serta harga yang relatif murah.

Limbah bungkus makanan mengandung zat – zat kimia yang berbahaya bagi tubuh dan dapat diuraikan di dalam tanah dengan waktu yang lama. Limbah plastik mengandung jenis polimer sintetis diantaranya polistirena, polietilen, dan polipropilena (BPPOM., 2008).

Polistirena mampu digunakan sebagai bahan pembuatan membran elektrolit (Smitha *et al.*, 2003). Polistirena sebagai bahan termoplastik mampu dijadikan bahan membran elektrolit dengan terlebih dahulu dilakukan sulfonasi untuk menghasilkan Polistirena Tersulfonasi (PST) agar dapat diaplikasikan pada Fuel cell (Smitha *et al.*, 2003). Gugus sulfonat mampu menghantarkan proton PST dibuat komposit dengan bahan lain untuk meningkatkan kemampuan tukar kation. Penambahan Kitosan termodifikasi Vanilin (Kitosan – Vanilin / KV) mampu mendukung kemampuan dari pertukaran kation yang disebabkan adanya gugus OH fenolik dari Vanilin. Zeolit ditambahkan pada material komposit karena zeolit sebagai proton konduktor memiliki sifat hidrofilik sehingga dapat meningkatkan konduktivitas ionik membran. Disamping itu, Penambahan oksida dapat meningkatkan sifat fisik dan ketahanan termal dari membran (Yang *et al.*, 2006). Membran PST/KV/Zeolit bersifat getas dan pecah – pecah jika dicetak. Untuk itu digunakan pemlastik (*plastisizer*) sehingga membran lebih elastis dan mudah dibentuk.

Dalam penelitian ini dibuat komposit dari PST/KV/PEG/Zeolit untuk aplikasi membran polimer elektrolit dalam sel bahan bakar dengan memvariasikan konsentrasi berat zeolit dan PEG untuk mengetahui pengaruhnya pada KTK dan SD.

2. METODE

Bahan. Limbah Styrofoam bungkus makanan. Kitosan dengan derajat deasetilasi (DD) 89% dari LIPI. Zeolit alam berasal dari Klaten jawa tengah, Vanilin (Merck), Kloroform (Merck), Piperidin (Merck), CH₃COOH (Merck), NaOH (Merck), NaCl (Merck), HCl (Merck), Etanol (Merck),

DMac (Merck), Diklorometan (Merck), PEG dengan berat molekul (BM) 1.000 (Merck).

Preparasi Limbah Styrofoam

Limbah Styrofoam bungkus makanan dilarutkan ke dalam 200 mL klorofoam dan diisolasi dengan meneteskan pada akuades panas.

Sintesis PST

1,2-diklorometana sebanyak 20 mL dimasukkan dalam labu leher dua lalu ditambahkan polistirena sebanyak 8 gram lalu distirer sampai semua polistirena larut dan jenuh. Setelah polistirena larut dan jenuh lalu ditambahkan Asetil Sulfat (10; 20; 30; 40; 50 mL) dan direfluks pada suhu 50°C selama 1 jam. Setelah direfluks selama 1 jam kemudian ditambahkan 2-propanol sebanyak 10 ml ditunggu sampai 10 menit setelah itu akan diperoleh larutan polistirena tersulfonasi. PST didapat dengan mengisolasi larutan hasil refluks ke dalam akuades mendidih sehingga terbentuk padatan putih (PST) [8].

Pembuatan Kitosan-vanilin (KV)

3,5 g vanilin dilarutkan dalam 15 mL etanol absolut dan ditambahkan 1,25 g kitosan (perbandingan kitosan: vanilin = 1: 2,8) dengan pengadukan serta ditambahkan 2 tetes larutan piperidin kedalam larutan yang berfungsi sebagai katalis. Pengadukan dilakukan selama 48 jam pada suhu ruang. Proses dilanjutkan dengan pengadukan pada suhu 80 °C selama 72 jam. Setelah itu, campuran disaring kemudian endapan dicuci dengan etanol. Kitosan-vanilin yang diperoleh dioven pada suhu 60 °C sampai kering [9].

Pembuatan Membran Polimer

Digunakan variasi penambahan Zeolit pada membran dengan komposisi PST: KV: PEG: Zeolit = 12 %: 3 %: 6%: (1%; 2%; 3%; 4%) dan variasi penambahan PEG 2%; 4%; 6%; 8% dengan komposisi zeolit 4%. masing – masing komposisi dilarutkan pada Dimetil Asetamida dengan komposisi total 10 g (b/b). Larutan campuran di Stirer selama 24 jam dan di cetak pada plat kaca dan diuapkan selama 12

jam pada oven dengan suhu 40°C sehingga didapat membran komposit.

Analisis Kapasitas Penukar Kation (KTK)

Membran dengan ukuran 2 x 2 cm ditimbang dan dicatat beratnya. Membran dimasukkan dalam erlenmeyer dan ditambahkan 50 mL HCl 0,1 M. (khusus kitosan vanillin penambahan HCl diganti akuades). kemudian dioven pada suhu 60 °C selama satu jam. Kedalam erlenmeyer ditambahkan 50 mL larutan NaCl 1 M dan didiamkan semalam. Larutan kemudian diambil 10 mL dan dititrasi dengan larutan NaOH 0,005 M. Penentuan nilai KPK menggunakan persamaan:

$$KPK = \frac{V \text{ NaOH} \times M \text{ NaOH}}{\text{berat membran}}$$

Swelling degree (SD) air pada membran

SD membran ditentukan dengan menimbang membran dengan ukuran 2 x 2 cm dioven 60 °C selama 12 jam dan ditimbang sebagai berat kering kemudian membran direndam dalam 50 mL akuades selama 24 jam. Akuades yang menempel dipermukaan membran dibersihkan dengan tissue kemudian membran ditimbang sebagai berat basah.

Nilai derajat *swelling* ditentukan sebagai persen (%) perbandingan membran berat kering dengan berat membran basah. Swelling air pada membran dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{swelling degree} = \frac{W \text{ basah} - W \text{ kering}}{W \text{ kering}} \times 100\%$$

Analisis FTIR

Analisa spektra FT-IR diperoleh dari pengukuran menggunakan alat IRPrestige-21 SHIMADZU dengan plat KBr. Range bilangan gelombang dari 4000-400 cm⁻¹ dengan resolusi 4 cm⁻¹.

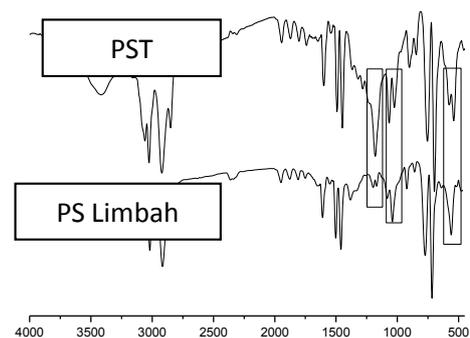
Uji Termal

Ketahanan termal membran komposit dianalisa menggunakan alat Linseis STA PT-1600. Pemanasan dilakukan pada suhu 30-700 °C dengan kecepatan pemanasan 20 °C per menit pada atmosfer udara dan reference Al₂O₃.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Polistirena Tersulfonasi

Polistirena sebagai polimer dengan penyusun gugus benzena yang terikat pada rantai karbon dapat dimodifikasi menjadi material penukar kation dengan menambahkan gugus yang mudah melepas kation seperti gugus ~SO₃H. Gugus ~SO₃H ditambahkan pada matriks polimer melalui reaksi substitusi gugus Hidrogen yang terikat pada benzena oleh sulfur trioksida terprotonasi (~SO₃H) dengan suatu agen sulfonasi. Pada penelitian ini digunakan asetil sulfat sebagai agen sulfonasi karena bereaksi dengan matriks polimer polistirena sehingga menghasilkan sebaran sulfonat yang homogen.



Gambar 1. Spektrum IR Polistirena Limbah dan Polistirena Limbah Tersulfonasi (PST)

b. Karakterisasi Polistirena Tersulfonasi

Pada spektra PST muncul spektra baru yaitu pada panjang gelombang 1180,44 cm⁻¹ dan 1246,02 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi dari gugus fungsi O=S=O yang simetris. Menurut literatur, gugus sulfonat berada pada rentang 1000 dan 1400 cm⁻¹. Disamping itu, adanya spektra baru PST pada panjang gelombang 528 cm⁻¹

menunjukkan bahwa gugus sulfonat yang masuk pada polistirena menempati posisi para.

Smitha (2003) melaporkan bahwa masuknya sulfonat pada posisi para ditandai dengan adanya spektra baru pada serapan sekitar 520 cm^{-1} .

Analisis Kapasitas Tukar Kation (KTK), Rendemen, dan Swelling Degree (SD) PST

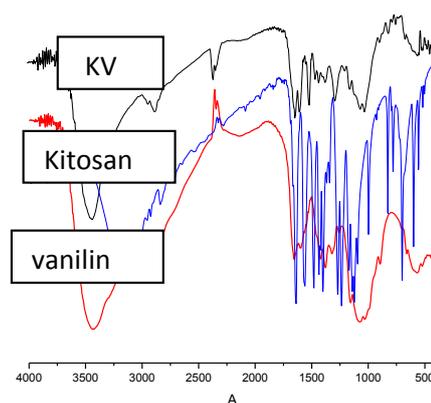
Kapasitas Tukar Kation (KTK) adalah ukuran kemampuan suatu bahan dalam menukarkan kation dalam gugus fungsi dengan kation yang ditambahkan untuk mengganti kation-kation pada suatu material. Membran polimer elektrolit yang digunakan dalam *fuel cell* memiliki KTK yang cukup tinggi, karena dengan KTK tinggi maka kemampuan untuk menghantarkan kation akan semakin besar. Pada PST mengandung gugus sulfonat yang terprotonasi ($\sim\text{SO}_3\text{H}$) sehingga mudah untuk melepas H^+ .

Semakin banyak gugus sulfonat yang ditambahkan dalam rantai polimer maka sifat kapasitas ionik semakin meningkat. Pada kitosan vanilin, vanilin memiliki gugus OH fenolik yang mudah melepaskan H^+ . Analisa rendemen digunakan untuk mengetahui kelarutan dari material. PST dengan penambahan asetil sulfat 10 mmol diberi kode PST 10, PST dengan penambahan asetil sulfat sebanyak 20 mmol diberi kode PST 20 dan seterusnya. Hasil analisa nilai KTK dan rendemen dari PST dengan variasi sulfonasi dapat dilihat pada Gambar 4.

Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin banyak gugus sulfonat yang dihasilkan, maka KTK akan semakin besar. sulfonat yang lebih banyak mengakibatkan kelarutan PST meningkat karena adanya gugus $\sim\text{SO}_3\text{H}$ yang bersifat polar dan larut didalam akuades yang bersifat polar saat dilakukan isolasi. Sehingga rendemen yang dihasilkan relatif lebih kecil. Pembuatan membran komposit menggunakan PST 30 karena PST 30 memiliki KTK relatif tinggi yaitu 1,039 meq/gr dengan rendemen yang cukup tinggi yaitu 93,03% jika dibanding PST 40.

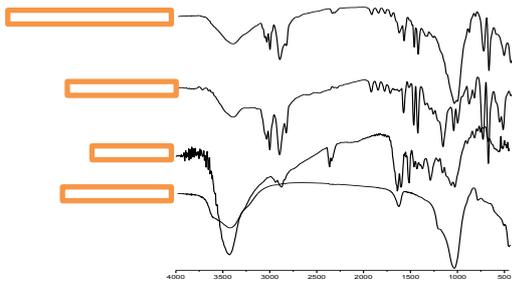
Sintesis dan karakterisasi Kitosan Vanilin

Kitosan vanilin sebagai hasil reaksi dari kitosan dan vanilin menghasilkan suatu padatan kuning kecoklatan. Vanilin mengandung gugus fenol yang bersifat asam akan mengakibatkan polimer mudah untuk melepas ion H^+ . Kemudahan polimer untuk melepaskan ion H^+ memberikan sifat konduktivitas ionik dan menyebabkan polimer kitosan-vanilin bermuatan. Sifat konduktivitas ionik yang disumbangkan oleh gugus fenolik memungkinkan pemanfaatan kitosan-vanilin sebagai polimer penukar kation atau membran elektrolit.



Gambar 2. Perbandingan Spektra IR Vanilin, kitosan, dan kitosan vanilin

Pada Gambar 2 menunjukkan perbandingan spektra kitosan dan kitosan vanilin. Munculnya puncak $\text{C}=\text{N}$ pada bilangan gelombang $1641,42\text{ cm}^{-1}$ tidak berbeda jauh dari penelitian Taphakorn (2006) dan Riham (2011) yang mendapatkan serapan gugus $\text{C}=\text{N}$ (imina) pada bilangan gelombang 1635 cm^{-1} dan 1632 cm^{-1} . Selain serapan $\text{C}=\text{N}$, hilangnya serapan $\text{C}=\text{O}$ aldehyd vanillin pada $1666,50\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan bahwa material kitosan termodifikasi vanilin telah berhasil disintesis.



Gambar 3. Perbandingan spektra komposit dengan material penyusun

Karakterisasi membran Komposit

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengetahui adanya puncak gabungan dan puncak karakteristik material penyusun pada komposit. Gambar 3 menunjukkan bahwa membran komposit memiliki berbagai puncak gabungan dari material penyusun. Pada bilangan gelombang 1180 cm^{-1} membran komposit, terdapat puncak gabungan dari PST, KV dan Zeolit. Tidak ada puncak baru yang muncul pada membran komposit. Sehingga membran komposit benar-benar gabungan dari material penyusun dan tidak terbentuk ikatan baru.

Analisa Kapasitas Tukar Kation (KTK) dan Swelling Degree membran

Analisa KTK dari membran komposit PST/KV/PEG-Zeolit ditunjukkan pada gambar 8. Membran dibuat dengan variasi penambahan Zeolit dengan perbandingan berat/berat untuk mengetahui pengaruhnya dalam nilai KTK dan Swelling Degree (derajat pengembangan).

Dari gambar 5 menunjukkan bahwa penambahan zeolit dapat meningkatkan nilai

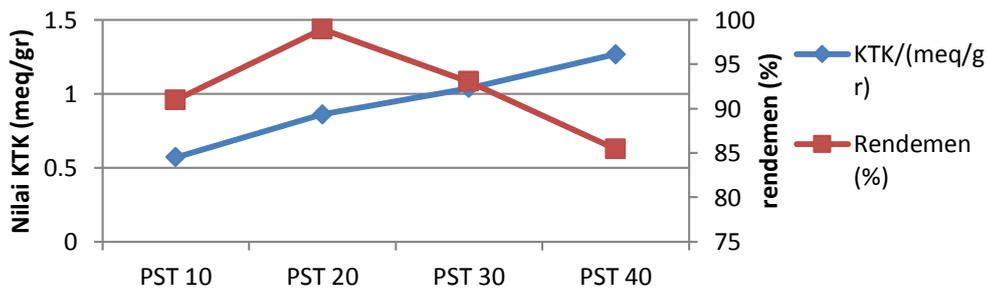
KTK membran. Hasil menunjukkan pada komposisi zeolit 2 % memiliki nilai KTK yang paling tinggi yaitu 1,268817204 meq/gr dan pada penambahan lebih dari 4 % terjadi penurunan nilai KTK, hal ini dimungkinkan sebaran material membran tidak merata dibandingkan dengan penambahan 3% zeolit. Sehingga nilai KTK yang didapatkan relatif lebih kecil.

Penambahan zeolit sebagai bahan komposit dapat meningkatkan nilai tukar kation karena zeolit mengandung ion-ion yang dapat dipertukarkan. Selain itu, karena zeolit bersifat hidrofilik sehingga transport proton juga akan semakin meningkat.

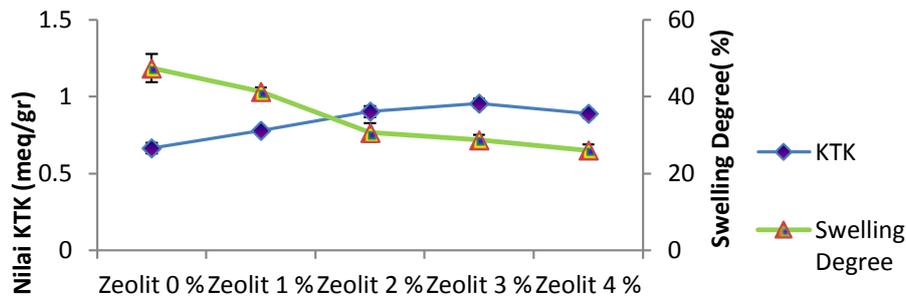
Pada analisa *swelling degree* (derajat pengembangan) membran komposit dilakukan untuk mengetahui pengaruh zeolit sebagai oksida dan penukar kation alami dalam meningkatkan sifat fisik membran. Dari gambar 8 menunjukkan bahwa membran tanpa penambahan zeolit memiliki nilai *swelling degree* 47,4137931%.

Variasi penambahan PEG sebagai pemlastis dapat dilihat pada Gambar 6. Penambahan komposisi berat PEG cenderung menurunkan nilai KTK. Hal ini dimungkinkan adanya interaksi ikatan hidrogen antara plastisizer dengan matriks membran yang menyebabkan kation yang seharusnya dapat dipertukarkan menjadi lebih sulit lepas sehingga KTK menurun.

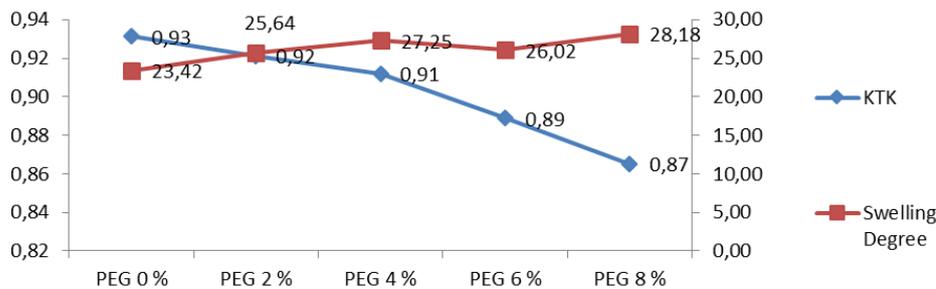
Swelling Degree meningkat pada penambahan komposisi PEG disebabkan PEG sebagai material hidrofil mudah berinteraksi dengan air sehingga penyerapan air pada sistem membran lebih mudah terjadi.



Gambar 1. Hubungan antara rendemen dan KTK Pada Variasi konsentrasi Penambahan Asetil Sulfat



Gambar 5. KTK dan rendemen membran komposit dengan variasi penambahan zeolit alam



Gambar 6. KTK dan Swelling Degree membran variasi PEG

Uji Termal Membran Komposit

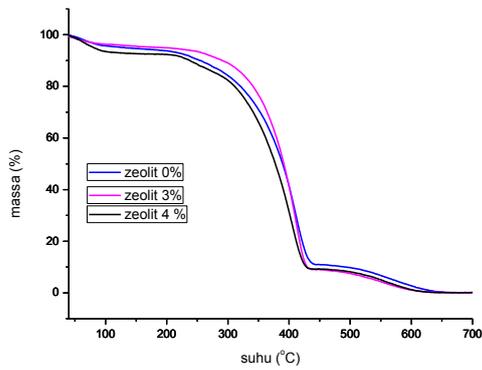
Uji termal pada membran komposit dilakukan untuk mengetahui suhu degradasi akibat pengaruh panas yang diberikan. Pada variasi zeolit alam menunjukkan bahwa penambahan komposisi zeolit meningkatkan ketahanan termal membran karena kandungan aluminasilika zeolit memiliki ketahanan termal yang tinggi sehingga energi yang dibutuhkan untuk menginisiasi pemecahan dan pemutusan ikatan menjadi lebih besar.

Dari Gambar 7 menunjukkan bahwa membran komposit variasi Zeolit menunjukkan adanya 2 tahapan degradasi yang ditandai dengan penurunan massa seiring bertambahnya energi dari panas yang diberikan. Pengurangan massa pertama terjadi pada suhu dibawah 100 °C akibat dari hilangnya kandungan air pada membran komposit. degradasi membran komposit terjadi pada suhu 180 °C – 450 °C.

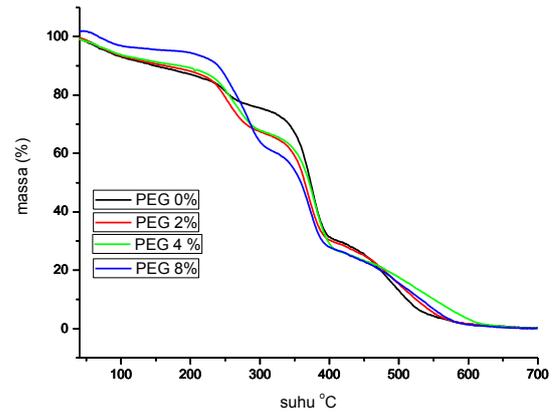
Pada suhu tersebut terjadi penurunan massa signifikan yang

disebabkan pemutusan rantai samping dari kitosan vanilin, PST dan dan PEG, disamping itu pemutusan ikatan pada rantai utama polistirena menjadi monomer yang lebih kecil juga terjadi hampir serentak pada suhu tersebut. Tahap degradasi kedua terjadi pada suhu 460 °C – 650 °C. Pada suhu ini terjadi degradasi pemutusan rantai utama kitosan sehingga menyisakan residu berupa arang. Termogram membran komposit variasi PEG dapat dilihat pada gambar 8.

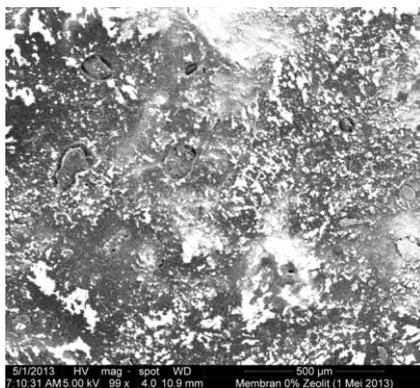
Termogram variasi PEG menunjukkan bahwa semakin banyak PEG yang ditambahkan akan berpengaruh pada suhu degradasi membran. Semakin banyak massa PEG, degradasi terjadi pada suhu yang lebih tinggi. Gugus hidroksi dari PEG mampu membentuk ikatan hidrogen dengan gugus OH dalam kitosan atau KV. Sehingga penurunan massa terjadi pada suhu yang lebih tinggi dan berlangsung secara perlahan-lahan.



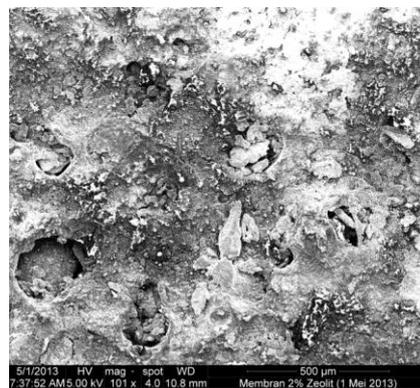
Gambar 7. Termogram variasi komposisi zeolit



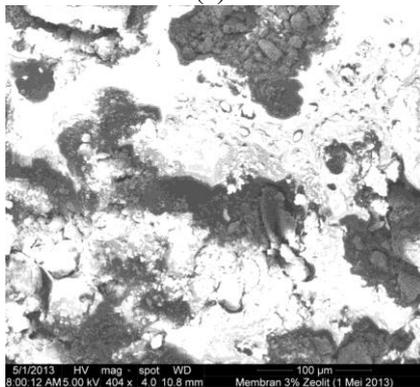
Gambar 8. Termogram variasi PEG



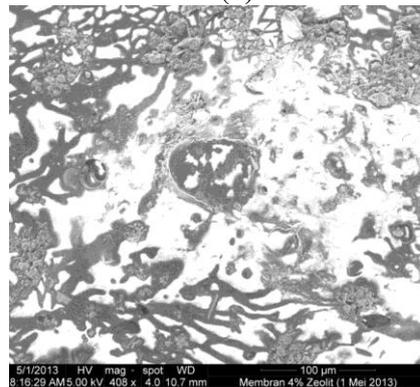
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 9. Morfologi membran (a) komposit zeolit 0%, (b) zeolit 2% , (c) zeolit 3%, (d) PEG 6%

Morfologi membrane Komposit

Morfologi membran komposit dapat diketahui dengan karakterisasi Scanning Electron Microscope (SEM). Gambar 9 menunjukkan bahwa pembuatan komposit menghasilkan membran dengan sebara yang kurang merata dan homogenitas yang

rendah. Pada komposisi zeolit 2% menunjukkan bahwa zeolit menutup pori dari PST dan PST juga menyelubungi Zeolit sehingga *swelling degree* membran komposit menurun dengan semakin besarnya komposisi zeolit.

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang dilakukan, didapatkan kesimpulan yaitu bertambahnya oksida zeolit alam pada membran komposit dapat meningkatkan ketahanan termal, KTK membran dan menurunkan *swelling degree* membran. Bertambahnya PEG menurunkan KTK, memperbesar *swelling degree* dan sedikit meningkatkan ketahanan termal membran dan membran dengan komposisi Zeolit 3 % dan PEG 6% dimungkinkan dapat diaplikasikan sebagai membran polimer elektrolit

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih penulis ucapkan kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi (DITLITABMAS Ditjen Dikti) yang telah memberikan dana penelitian ini melalui Program Kreativitas Mahasiswa-Penelitian (PKM-P) dan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

5. REFERENSI

- [1] Breck, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, London: John Wiley and Sons, hal 4.
- [2] BPPOM, 2008, Kemasan Polistirena Foam (Styrofoam), Info POM, Vol. 9, No. 5
- [3] Eniya, L.D. 2008. Sintesis dan Karakteristik Nanokomposit Membran ABS Tersulfonasi Sebagai Material Polielektrolit. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Vol. 2, No.1, hal 27-31.
- [4] Erfan Agusfiandifutra., 2008, *Pemanfaatan Limbah Cair Activated Alumina dan Glaswool PT. Pertamina UP IV Cilacap Sebagai Bahan Campuran Pembuatan Plafon*, Skripsi, Jurusan Teknik Lingkungan, Universitas Islam Indonesia.
- [5] Awaliyyah, R., Emir Jamal, Erma, M., Meta, W., Mukti Wahyuningjati, R. 2007. *Pembuatan Membran Fuel Cells dari Limbah Plastik LDPE (Low Density Poli-Ethilene)*. Bandung: ITB.
- [6] Makowski, H. S., R. D. Lundberg and J. Bock, 1975, *Process For The Sulfonation of An Elastomeric Polymer, US. Patent*, No. 4184988.
- [7] Sossina M. Haile Pasadena.2003. *Fuel cell materials and components*. Department of Materials Science and of Chemical Engineering, California Institute of Technology, hal 138-78.
- [8] Smitha, B., S. Sridhar and A. A. Khan, 2003, Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* Vol. 225, hal 63-76.
- [9] Wiyarsi, A., 2008, *Sintesis derivat kitosan vanilin dan aplikasinya sebagai agen antibakteri pada kain katun*. Skripsi, Program studi kimia, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [10] Yang, Y., Wang, P., and Zheng, Q., 2006, Preparation and Properties of polysulfone/TiO₂Composite Ultrafiltration Membranes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 44, hal 879-887.