

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Sulfonasi

Reaksi sulfonasi merupakan reaksi dengan tipe substitusi elektrofilik, dimana bila atom yang lebih elektronegatif seperti oksigen dan kerapatan elektron tertarik pada atom sulfur yang kemudian akan menjadi suatu pusat elektrofilik. Pusat elektrofilik ini dapat bereaksi dengan sistem elektron yang mengalami delokalisasi dari suatu cincin aromatik pada posisi kerapatan elektron yang lebih tinggi, yang mengontrol posisi dan tipe dari gugus fungsi lain di sekitar cincin aromatik. Reaksi sulfonasi berlangsung sangat mudah dengan adanya gugus seperti -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OH, -SH, diketahui dapat meningkatkan kerapatan elektron pada cincin aromatik. Keberadaan substituen lain pada cincin aromatik dapat menyebabkan lebih menyukai pemasukan gugus -SO<sub>3</sub>H tergantung pada substituen pengaruhnya contohnya untuk yang lebih menyukai pengaruh para dari pada orto adalah -OH, -OR, -SH, -SR, -halogen, -NO (Fessenden & Fessenden, 1992).

Kondisi reaksi sulfonasi biasanya bergantung pada faktor:

- Tingkat sulfonasi (jumlah dari -SO<sub>3</sub>H yang dapat masuk pada cincin aromatik)
- Tipe bentuk isomer
- Jumlah dari asam sulfonat (mereduksi desulfonasi)

Reaksi sulfonasi dari literatur biasanya dilakukan pada rentang temperatur 20°C hingga 300°C. Sulfonasi dapat memberikan hasil dengan naiknya temperature pada beberapa agen sulfonasi tertentu.

Metode konvensional untuk preparasi dari senyawa aromatic dengan massa molekul yang rendah dilakukan secara sulfonasi homogen dalam suatu larutan dengan menggunakan asam sulfat pekat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai agen sulfonasi. Metode lain yang sangat potensial adalah sulfonasi heterogen yang dapat di gunakan untuk polimer dengan massa molekul yang lebih besar, pada metode ini

senyawa kimia asal dan keberadaan agen sulfonasi berada dalam fasa yang berbeda.

Asam sulfat dengan sistem  $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  merupakan agen sulfonasi yang sering digunakan bersifat agen oksidatif dan agen dehidrasi untuk senyawa hidroksi pada oleum. Beberapa reaksi seperti oksidasi dan dehidrasi, sulfonasi dilakukan dengan mereaksikan asam sulfat pekat dengan senyawa alifatik. Asam sulfat juga merupakan agen sulfonasi yang baik untuk sulfonasi senyawa aromatik. Suatu senyawa cincin aromatik dapat di sulfonasi dengan kation sulfonik. Asam asetat anhidrid dan tetraklorometana sering dipilih digunakan pada pelarutan reaksi sulfonasi.

Sulfonasi homogen pada senyawa organik molekul kecil menggunakan  $\text{SO}_3$ , oksidasi pada senyawa alifatik berjalan secara paralel dengan sulfonasi dan pembentukan senyawa tidak jenuh menghasilkan produk samping dapat berupa alkohol, keton, asam karboksilat. Penambahan penstabil asam asetat untuk mereduksi pembentukan gugus sulfon pada reaksi ini. Konsentrasi  $\text{SO}_3$  berkurang setelah adisi asam asetat dimana asetil sulfat dan asam sulfat berada dalam kesetimbangan. Reaksi sulfonasi  $\text{SO}_3$  dengan molekul aromatis kecil terjadi dengan cepat pada keadaan awal dan kompleks  $\text{SO}_3$  dengan produk tersulfonasi terbentuk pada akhir reaksi, seperti pada reaksi sulfonasi benzen yang terjadi dalam waktu yang singkat dan toluena dapat bereaksi lebih cepat. Hasil sulfonasi sangat tergantung pada temperatur reaksi.

Sulfonasi metode heterogen lebih menguntungkan dibandingkan dengan metode homogen, karena tidak perlu memisahkan pelarut lagi, tetapi sangat sedikit laporan penelitian yang berhubungan dengan sulfonasi heterogen tersebut.

Sulfonasi heterogen dapat digunakan secara komersial di industri karena dapat membuat ionomer tersulfonasi dengan murah dengan bahan baku limbah polimer polistiren sebagai contohnya. Secara umum sulfonasi polimer dapat dilakukan dengan reaksi heterogen atau reaksi homogen dalam pelarut terklorinasi. Komponen sulfonasi meliputi seperti:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan asetil yang telah digunakan untuk sulfonasi polimer khususnya polistirena.

## 2.2 Polistirena Tersulfonasi

Polistiren tersulfonasi telah banyak dikembangkan sebagai membran polimer elektrolit yang dapat digunakan sebagai membran *fuel cell* karena memiliki nilai konduktivitas yang tinggi. Membran polistirena tersulfonasi mengandung gugus sulfonat untuk penghantaran proton. Untuk menghasilkan nilai konduktivitas proton yang cukup, maka membran sPS harus memiliki tingkat sulfonasi yang tinggi (Mulijani, Dahlan, & Wulanawati, 2014). Fungsionalisasi polistiren untuk dijadikan membran didapat dengan cara sulfonasi. Pada penelitian sebelumnya (Hendrana et al., 2013) melakukan sulfonasi polystyrene secara heterogen dengan konsentrasi polistiren yang beragam dengan larutan polistiren yang sangat encer mewakili keadaan dimana larutan memiliki molekul tunggal dari polistiren, sedangkan konsentrasi tinggi mewakili kehadiran entanglement dari molekul sPS. Dihasilkan derajat sulfonasi yang tinggi pada larutan polistiren yang sangat encer (Hendrana et al., 2013). (Shin, Chang, Kim, Lee, & Suh, 2005) membuat membran yang dipreparasi dengan mengatur rasio dari stirena/divinil benzena (DVB) dalam campuran reaksi yang di impregnasi dalam membran porous poli tetrafluoro etilena (PTFE), substrat yang terendam lalu secara termal dipolimerisasi dan di sulfonasi dengan asam klorosulfonat. Menghasilkan peningkatan permeabilitas dari komposit membran seiring bertambahnya konten DVB dan pada penurunan rasio stirena/DVB permeabilitas metanol berkurang dari  $6.6 \times 10^{-7}$  to  $1.3 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s dan konduktivitas ion berkurang dari 0.110 (pada 25°C) ke 0.082 S/cm (pada 25°C).

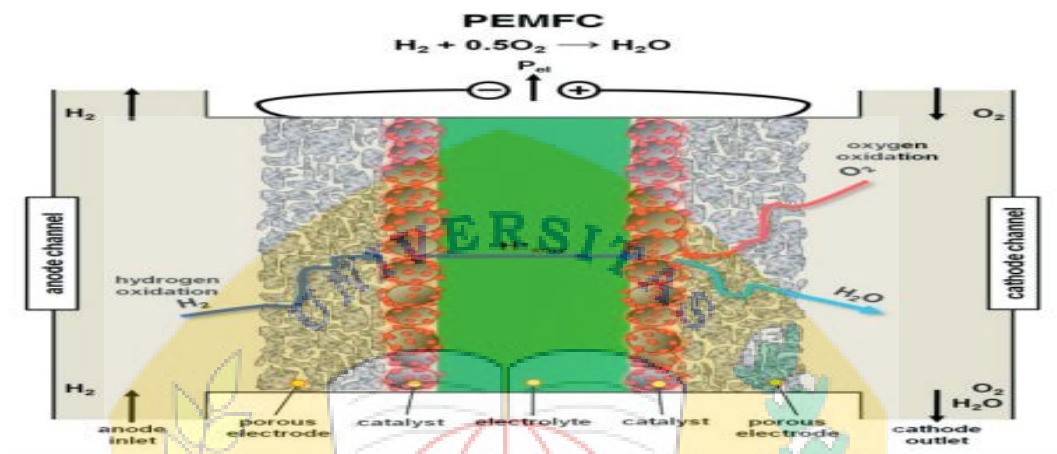
## 2.3 Fuel cell

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah perangkat elektrokimia yang mengubah energy kimia dari bahan bakar dan oksidan langsung menjadi energi listrik. Struktur fisik dasar dari sebuah sel tunggal terdiri dari lapisan elektrolit yang di kedua sisinya terhubung dengan anoda berpori dan katoda. Dalam fuel cell, bahan bakar gas mengalir menuju anoda (elektroda negatif) dan oksidan (misalnya, oksigen dari udara) diumpankan secara kontinyu ke katoda (elektroda positif).

Reaksi elektrokimia berlangsung pada elektroda untuk menghasilkan arus listrik (Giorgi & Leccese, 2013). Arus listrik dan energi panas yang dihasilkan dari

setiap jenis sel bahan bakar merupakan hasil reaksi kimia yang terjadi di katoda dan anoda.

Operasi sel bahan bakar tidak berdasarkan siklus termal dan sebagai konsekuensinya sel ini mempunyai efisiensi konversi yang sangat tinggi, mempunyai emisi yang sangat rendah dan bahkan nol, sedangkan air adalah hanya produk ketika hidrogen dan oksigen digunakan sebagai reaktan (Chen, Bocarsly, & Benziger, 2005).



Gambar 2.1 Skema Sel Bahan Bakar (Choi, Kim, Park, & Kim, 2012).

Pada sel bahan bakar membran pertukaran proton ini yang digunakan sebagai umpan adalah gas hidrogen, dimana pada bagian anoda gas ini akan mengalami oksidasi menjadi proton dan elektron. Proton bergerak dari anoda menuju ke katoda melalui membran (Fimrite, Struchtrup, & Djilali, 2005). Sementara elektron akan mengalir melalui sirkuit bagian luar. Pada bagian lain, oksigen pada katoda tereduksi kemudian bereaksi dengan proton yang menghasilkan air.

Keunggulan fuel cell dibandingkan dengan pembangkit listrik jenis lain karena beberapa hal, antara lain :

- Dapat menggunakan bahan bakar dari selain bahan bakar fosil / bahan bakar variatif (gas metan, etanol dan lain-lain)
- Konversi energi yang lebih sempurna (efisiensi tinggi, panas buangan dapat digunakan kembali)

- Ramah lingkungan (Emisi rendah, tidak berisik, hasil buangan tidak berbahaya, contoh air)
- Dapat ditempatkan dimana saja sesuai kebutuhan
- Ukuran yang fleksibel dan cukup tahan lama dengan tingkat kehandalan tinggi (selama bahan bakar diberikan)
- Digunakan untuk banyak aplikasi (pelaratan elektronika, kendaraan, antariksa, pembangkit listrik besar)(Farooque & Maru, 2001).

Sementara ini kekurangannya belum ada harga standar dipasaran, belum banyak industri yang menggunakannya dan infrastruktur yang belum maksimal mendukung (Farooque & Maru, 2001).

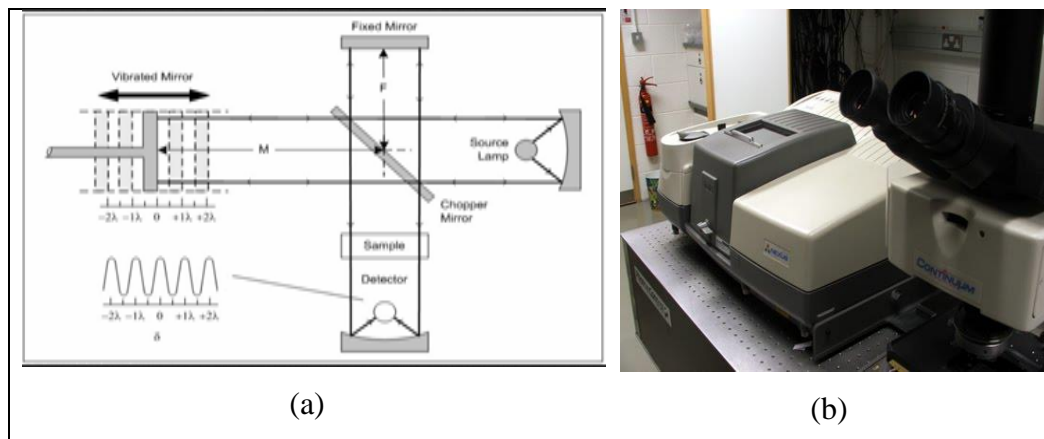
## 2.4 Teknik Karakterisasi

### 2.4.1 Spektroskopi FT-IR

merupakan salah satu alat atau instrument yang dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsi, mengidentifikasi senyawa dan menganalisis campuran dari sampel yang dianalisis tanpa merusak sampel. Daerah inframerah pada spektrum gelombang elektromagnetik dimulai dari panjang gelombang 14000  $\text{cm}^{-1}$  hingga 10<sup>-1</sup>. Berdasarkan panjang gelombang tersebut daerah inframerah dibagi menjadi tiga daerah, yaitu IR dekat (14000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) yang peka terhadap vibrasi *overtone*, IR sedang (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) berkaitan dengan transisi energi vibrasi dari molekul yang memberikan informasi mengenai gugus-gugus fungsi dalam molekul tersebut, dan IR jauh (400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) untuk menganalisis molekul yang mengandung atom-atom berat seperti senyawa anorganik tapi butuh teknik khusus (Schechter, 1997; Griffiths dan Chalmers, 1999). Biasanya analisis senyawa dilakukan pada daerah IR sedang (Tanaka dkk, 2008).

Metode fourier transform infrared (FTIR) yang merupakan metode bebas reagen, tanpa penggunaan radioaktif dan dapat mengukur kadar hormon secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis gugus fungsi suatu sampel dilakukan dengan membandingkan pita absorpsi yang terbentuk pada spektrum infra merah menggunakan spektrum senyawa pembanding (yang sudah diketahui).

Skema alat spektroskopi inframerah menurut Anam dkk (2007) yaitu sebagai berikut:



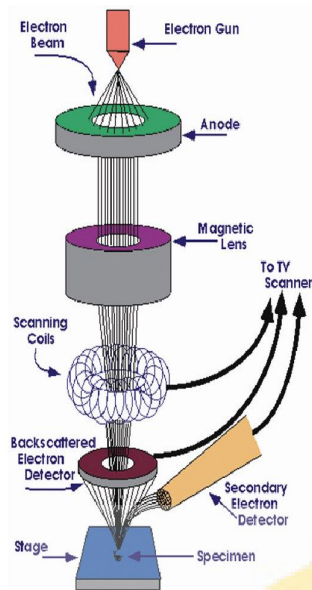
Gambar 2.2 (a) Diagram Instrumen FT-IR dan (b) Instrumen FT-IR

Diagram instrumen FTIR di ilustrasikan pada gambar 2.2. Spektra infra red dihasilkan melalui pengumpulan interferogram dari sinyal sampel dengan interferometer yang terdiri dari pemecah sinar (beam splitter), fixed mirror dan moving mirror. ketika cahaya mengenai beam splitter, beam splitter akan mentransmisikan dan merefleksikan rasi ke kaca tetap dan kaca bergerak dalam jumlah yang sama (50%:50%). setelah mengenai kedua kaca tersebut sinar di refleksikan kembali ke beam splitter dan selanjutnya bergabung menjadi sinar baru yang kemudian di lewati ke sampel. Sampel akan mengabsorpsi panjang gelombang cahaya yang tergabung. selanjutnya detektor merekam energi total pada setiap panjang gelombang atau frekuensi yang telah di absorpsi oleh sampel untuk menghasilkan spektra FTIR (astuti, 2016)

Spektroskopi FT-IR banyak digunakan sebagai metode penentuan komposisi kimia yang ada pada sampel membran serta mendeteksi berbagai macam senyawa yang terlokalisasi pada permukaan sampel. selain itu spektroskopi IR juga dapat digunakan untuk menentukan kristalinitas dari membran polimer.

#### 2.4.2 Scanning Elektron Microscopy (SEM)

Mikroskop pemindai elektron (*Scanning Electron Microscope*; SEM) adalah jenis mikroskop elektronik yang mencitrakan permukaan sampel oleh pemindaian dengan pancaran tinggi elektron. Analisa SEM juga bermanfaat untuk mengetahui mikrostruktur (termasuk porositas dan bentuk retakan) benda padat.



Gambar 2.3 Skema alat SEM dan instrument SEM )

Electron gun menghasilkan electron beam dari filamen. Pada umumnya electron gun yang digunakan adalah tungsten hairpin gun dengan filamen berupa lilitan tungsten yang berfungsi sebagai katoda. Tegangan yang diberikan kepada lilitan mengakibatkan terjadinya pemanasan. Anoda kemudian akan membentuk gaya yang dapat menarik elektron melaju menuju ke anoda. Lensa magnetik memfokuskan elektron menuju suatu titik pada permukaan sampel. Sinar elektron yang terfokus memindai (scan) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai. Ketika elektron mengenai sampel, maka akan terjadi hamburan elektron, baik Secondary Electron (SE) atau Back Scattered Electron (BSE) dari permukaan sampel dan akan dideteksi oleh detektor dan dimunculkan dalam bentuk gambar pada monitor CRT.