

STUDI AB INITIO: STRUKTUR MEMBRAN NATA DE COCO TERSULFONASI

Sitti Rahmawati¹, Cynthia Linaya Radiman², Muhamad A. Martoprawiro³
Universitas Tadulako^{1,2}, Institut Teknologi Bandung³

sittirahmawati.q3a@gmail.com¹

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan energi interaksi dimer nata de coco tersulfonasi dengan satu dan dua molekul air dengan menggunakan metode komputasi ab initio. Hasil perhitungan energi interaksi dimer nata de coco tersulfonasi dengan satu dan dua molekul air menggunakan metode B3LYP dengan basis set 6-311G** menunjukkan perubahan energi interaksi antara nata de coco tersulfonasi dengan dua molekul air adalah -28,45 kkal/mol, lebih besar dibandingkan dengan interaksi dengan satu molekul air, yaitu -14,03 kkal/mol. Terdapat satu ikatan hidrogen intermolekul pada dimer nata de coco tersulfonasi dengan panjang ikatan 1,984 Å, dua ikatan hidrogen pada interaksinya dengan satu molekul air, dan tiga ikatan hidrogen pada interaksinya dengan dua molekul air. Kekuatan ikatan hidrogen tersebut terdapat pada rentang 1,5-2,2 Å, jenis ikatan hidrogennya adalah ikatan hidrogen sedang. Perbedaan energi interaksi menunjukkan proses pelepasan atau transfer proton pada gugus sulfonat yang terdapat pada nata de coco tersulfonasi.

Kata Kunci: Energi, AB initio, Nata de coco tersulfonasi

1. Pendahuluan

Salah satu komponen penting dalam sel bahan bakar Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) adalah membran polimer elektrolit. Pada umumnya membran polimer elektrolit yang digunakan secara komersial hingga saat ini adalah Nafion®. Harga yang mahal dan tidak ramah lingkungan bila bahan tersebut tidak dipakai lagi menjadi salah satu kelemahan Nafion® sehingga diperlukan usaha untuk mendapatkan material lain sebagai pengganti. Salah satu material yang berpotensi adalah *nata de coco*, suatu selulosa yang disintesis oleh bakteri, yang dimodifikasi secara kimia dengan cara sulfonasi, untuk meningkatkan konduktivitas protonnya. Nata de coco tersulfonasi berpotensi untuk diaplikasikan pada teknologi sel bahan bakar yang relatif murah dengan konduktivitas proton mendekati Nafion yaitu $2,16 \times 10^{-2}$ S/cm, (nata de coco terfosfatasi = $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm) [1], sehingga pada penelitian ini difokuskan pada perhitungan struktur elektronik secara ab initio membran polimer nata de coco tersulfonasi dan optimasi geometri berbagai struktur nata de coco tersulfonasi untuk mengetahui secara mikroskopis, interaksi intermolekul dan antar molekul nata de coco tersulfonasi.

2. Metode Komputasi

Metode B3LYP / 6-311G (d) digunakan untuk menghitung:

1. Energi minimum struktur nata de coco tersulfonasi (dalam bentuk dimer)

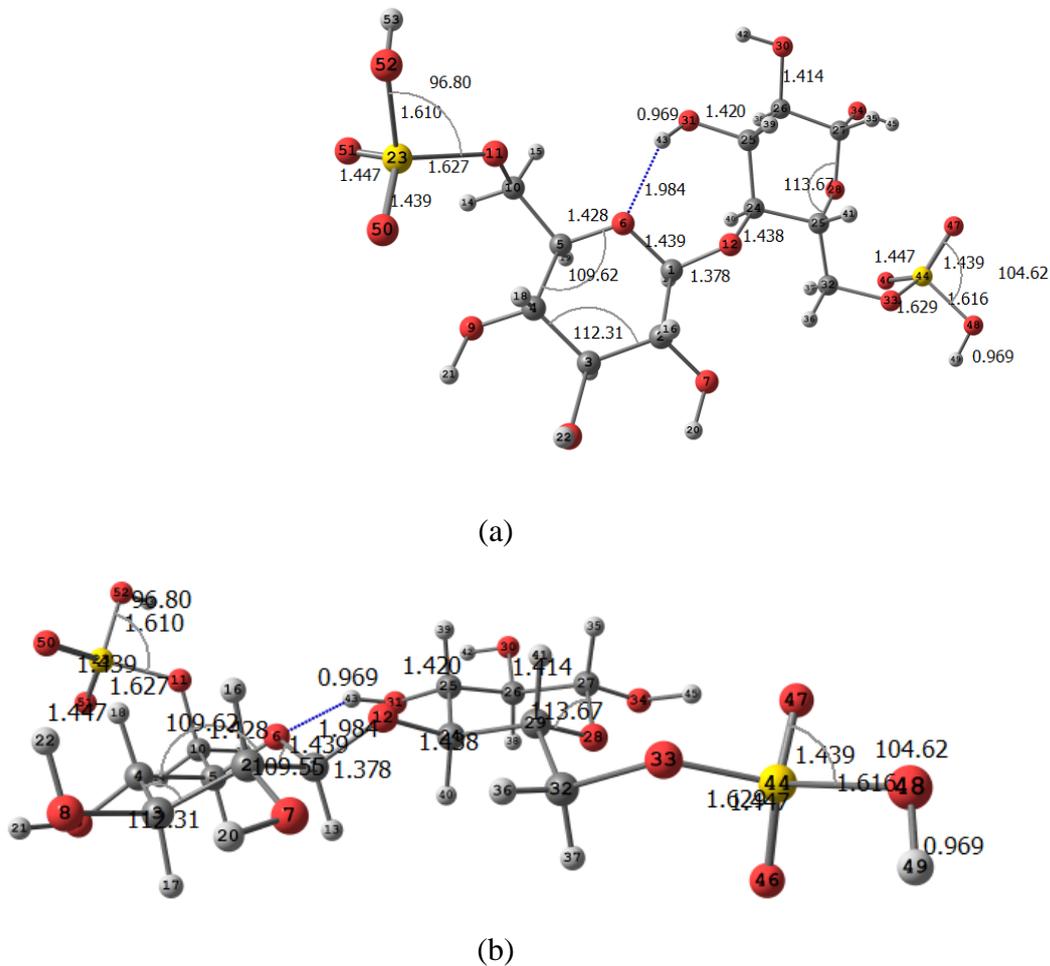
2. Energi interaksi dari nata de coco tersulfonasi dengan satu molekul air.

3. Hasil dan Pembahasan

Sifat-sifat Molekul

Tingkat teori perhitungan dan basis set yang digunakan akan menentukan besarnya parameter sifat-sifat molekul, seperti energi, momen dipol dan muatan atom. Hasil perhitungan menggunakan metode B3LYP/6-311G(d), menunjukkan harga energi dan momen dipol segmen dimer nata de coco tersulfonasi adalah sebesar 6,1955 Debye dan -2545.548 Hartree atau -1.597.356,8 kkal/mol. Air mempunyai momen dipol dan energi sebesar 2,2593 Debye dan -76,43 Hartree atau -47.960,59 kkal/mol. Kedua molekul tersebut telah stabil karena mempunyai energi yang telah negatif, dan dapat berinteraksi karena kedua molekul mempunyai momen dipol yang besar. Energi dan momen dipol bergantung pada geometri molekul. Struktur energi hasil optimasi merupakan struktur energi yang paling minimum, sehingga molekul tersebut dapat dikatakan stabil.

Molekul nata de coco tersulfonasi yang digunakan merupakan segmen dimer dari polimer nata de coco tersulfonasi yang mempunyai rantai panjang. Hasil optimasi menunjukkan panjang ikatan $S_{23}-O_{52}$, $S_{23} = O_{51}$, $S_{23} = O_{50}$ berturut-turut adalah 1,610 Å, 1,447 Å dan 1,439 Å. Sudut ikatan dalam cincin pyranosa $C_2-C_3-C_4$; $C_4-C_5-O_6$; $C_2-C_1-O_6$; $C_5-O_6-C_1$ berturut-turut adalah 112,31°, 109,62°, 109,6° dan 113,7°. Panjang ikatan, sudut-sudut ikatan dan sudut dihedral yang diperoleh dari hasil optimasi mirip dengan yang teramati pada pemodelan dan fleksibilitas rantai sisi pendek (SSC) membran asam perfluorosulfonat (perfluoro sulfonat acid, PFSA) [2,3] dan dapat dilihat pada Gambar 1a. Dihedral antara atom $C_2-C_3-C_4-C_5$; $O_6-C_1-C_2-C_3$; $O_6-C_5-C_4-C_3$; dan $C_1-C_2-C_3-C_4$ berturut-turut adalah 51,70°, 53,70°, -55,80° dan -51,08°. Terdapat satu ikatan hidrogen intermolekul pada dimer nata de coco tersulfonasi dengan panjang ikatan 1,984 Å. kekuatan ikatan hidrogen terdapat pada rentang 1,5-2,2 Å, jenis ikatan hidrogen tersebut adalah ikatan hidrogen sedang [4]. Sudut dihedral antara atom $O_6-C_1-O_{12}-C_{24}$ sebesar -85,41°, hal ini terjadi karena adanya gaya tolakan antara monomer penyusun nata de coco tersulfonasi. Gaya tolakan antara atom penyusun segmen dimer nata de coco tersulfonasi menyebabkan struktur molekulnya berbentuk struktur kursi (Gambar 1b).



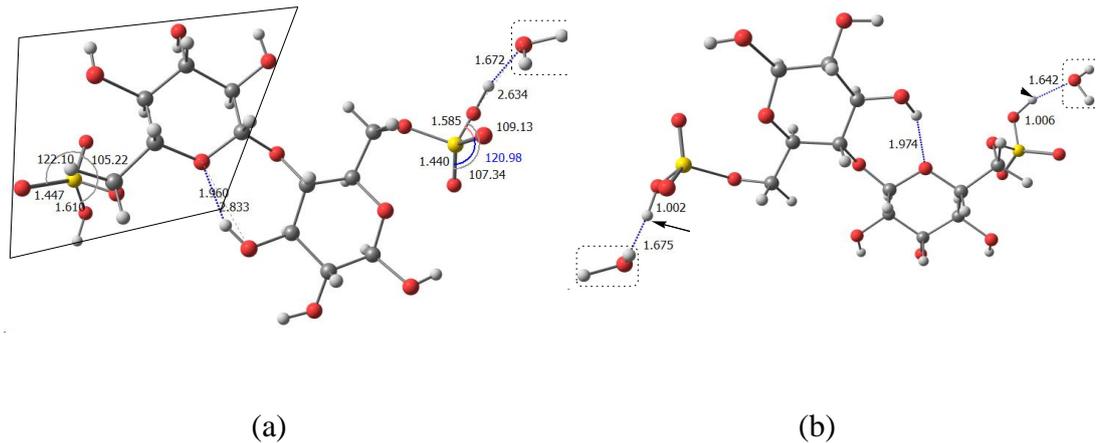
Gambar 1 Hasil optimasi (B3LYP/6-311G **) Struktur dimer nata de coco tersulfonasi

Sifat-sifat Interaksi antar molekul

Momen dipol dimer nata de coco dan air menunjukkan kedua molekulnya sama-sama polar, sehingga dapat berinteraksi dengan kuat. Setelah diinteraksikan dengan satu molekul air pada salah satu gugus sulfonat dihedral yang terbentuk antara atom $O_6-C_1-O_{12}-C_{24}$ sebesar $-86,73^\circ$. Besarnya dihedral berubah $1,32^\circ$ dari dihedral awal. Hal ini terjadi karena interaksi dengan satu molekul air memberikan tambahan gaya tolakan pada dimer nata de coco tersulfonasi. Interaksi dengan dua molekul air pada kedua gugus sulfonat, besarnya dihedral yang terbentuk hanya berubah $0,59^\circ$, terjadi keseimbangan gaya tolakan karena pada masing-masing monomernya terdapat satu molekul air pada gugus sulfonatnya.

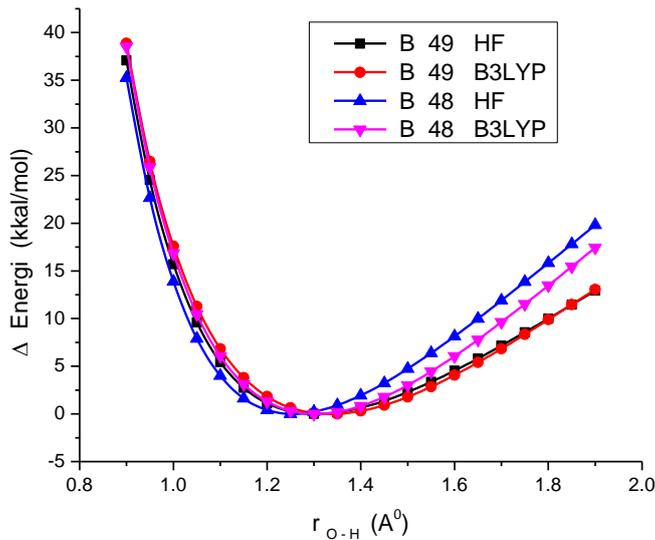
Energi interaksi antara dimer nata de coco tersulfonasi dengan satu dan dua molekul air sebesar $-2622,44$ au dan $-2698,90$ au. Hasil perhitungan koreksi BSSE memberikan hasil yang hamper sama yaitu $-2622,43$ au dan $-2698,89$ au. Perubahan energi interaksi antara nata de coco tersulfonasi dengan dua molekul air adalah $-28,45$

kkal/mol, lebih besar dibandingkan dengan interaksi dengan satu molekul air, yaitu -14,03 kkal/mol. Hal ini menunjukkan pada interaksi dengan satu molekul dua molekul air kedua proton pada gugus sulfonat dimer nata de coco tersulfonasi dapat ditransfer sedangkan pada interaksi dengan satu molekul air hanya satu proton yang dapat di transfer. Pada interaksi nata de coco tersulfonasi dengan satu molekul air, ada dua ikatan hidrogen yang teramati, dan pada interaksi dengan dua molekul air terdapat tiga ikatan hidrogen dengan rentang jarak antara 1,1-2,2 Å (Gambar 2).



Gambar 2. Hasil optimasi (B3LYP/6-311G **) Struktur nata de coco tersulfonasi dengan n molekul air (a)satu; (b) dua

Hasil perhitungan scan energi interaksi dimer nata de coco tersulfonasi dengan satu molekul air menggunakan metode HF dan B3LYP dapat di lihat pada Gambar 3. Grafik energi interaksi tersebut sesuai dengan potensial Lennard-Jones (LJ). Menurut potensial LJ, kekuatan tolak menolak mempunyai pangkat duabelas dan kekuatan tarik menarik mempunyai pangkat enam. Potensial LJ berbanding terbalik terhadap jarak, sehingga semakin dekat jarak maka interaksi tolak menolak lebih dominan, ditandai dengan energi interaksi dimer nata de coco tersulfonasi dengan air lebih besar, sebaliknya semakin jauh jarak interaksi tarik menarik yang lebih dominan. Namun pada jarak tertentu energi interaksi akan mencapai energi paling minimum yaitu pada jarak antara 1,2-1,3 Å.



Gambar 3 Grafik energi interaksi dimer nata de coco tersulfonasi-air terhadap jarak interaksi

4. Kesimpulan dan saran

Hasil perhitungan energi interaksi dimer nata de coco tersulfonasi dengan satu dan dua molekul air menggunakan metode B3LYP dengan basis set 6-311G** menunjukkan perubahan energi interaksi antara nata de coco tersulfonasi dengan dua molekul air adalah -28,45 kkal/mol, lebih besar dibandingkan dengan interaksi dengan satu molekul air, yaitu -14,03 kkal/mol. Terdapat satu ikatan hidrogen intermolekul pada dimer nata de coco tersulfonasi dengan panjang ikatan 1,984 Å, dua ikatan hidrogen pada interaksinya dengan satu molekul air, dan tiga ikatan hidrogen pada interaksinya dengan dua molekul air. Kekuatan ikatan hidrogen tersebut terdapat pada rentang 1,5-2,2 Å, jenis ikatan hidrogennya adalah ikatan hidrogen sedang. Perbedaan energi interaksi menunjukkan proses pelepasan atau transfer proton pada gugus sulfonat yang terdapat pada nata de coco tersulfonasi.

Daftar Pustaka

- [1] Radiman, C.L dan Himawan, H, 2014, Nata de coco tersulfonasi untuk membran polimer elektrolit pada sel bahan bakar methanol, Skripsi, ITB. Bandung.
- [2] Paddison, S.J, and Elliott, J.A., 2005, Molecular Modeling of the Short-Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Membran, *J. Phys. Chem. A*, 109: 7583-7593
- [3] Paddison, S. J.; Elliott, J. A, 2006, On the consequences of side chain flexibility and backbone conformation on hydration and proton dissociation in perfluorosulfonic acid membrans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8: 2193–2203
- [4] Jeffrey, G.A., 1997. An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, Inc., Oxford.