

Analisis Teori Fungsional Kerapatan Struktur Membran *Nata de coco* Tersulfonasi

Sitti Rahmawati^{1,*}, Cynthia L. Radiman², Muhamad A. Martoprawiro², Siti Nuryanti¹, A. Ma'ruf³

¹PMIPA, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Tadulako, Jl. Soekarno-Hatta km. 9, Palu, Sulawesi Tengah, 94148

²Kimia Anorganik dan Fisik, FMIPA, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesa no 10 Bandung, Jawa Barat, 40132

³Kimia Analitik, FMIPA, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesa no 10 Bandung, Jawa Barat, 40132

*Penulis korespondensi: sittirahmawati@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v7.n2.23823>

Abstrak: Penelitian ini bertujuan untuk menentukan struktur paling stabil dari berbagai struktur membran polimer *nata de coco* tersulfonasi. Struktur energi minimum untuk dimer, trimer, tetramer dan pentamer *nata de coco* tersulfonasi ditentukan dengan metode DFT (teori fungsional kerapatan) dengan fungsional B3LYP dan basis set 6-311G(d). *Nata de coco* tersulfonasi merupakan polimer dengan satuan unit ulang (monomer) D-glukosa sulfonat dengan ikatan β -1,4. Hasil perhitungan struktur dimer, trimer, tetramer dan pentamernya menunjukkan tidak ada perubahan energi secara signifikan pada interaksinya dengan satu molekul air, yaitu sekitar -20.14 kkal/mol. Perhitungan energi tersebut memberikan dasar bahwa untuk perhitungan dan penelitian lebih lanjut tentang membran polimer *nata de coco* tersulfonasi bisa menggunakan bentuk dimernya.

Kata kunci: energi, DFT, *nata de coco* tersulfonasi

Abstract: This study aims to determine the most stable structure of the sulfonated *nata de coco* (SNDC) membrane. The minimum energies of the dimer, trimer, tetramer and pentamer of SNDC were calculated by the DFT method with B3LYP functional and 6-311G(d) basis set. The SNDC is a polymer that consists of D-glucose sulfonate as the repeating unit (monomer) with β -1,4 glycosidic bonds. The calculation results showed that the interaction energies between one water molecule and the dimer, trimer, tetramer or pentamer of the SNDC are almost the same; namely around -20.14 kcal/mol. Therefore, the dimer form can be used as the model compound for further DFT study of this SNDC material.

Keywords: energy, DFT, sulfonated *nata de coco*

PENDAHULUAN

Penelitian mengenai membran polimer elektrolit senantiasa berkembang. Polimer yang digunakan untuk membuat membran polimer elektrolit harus mempunyai kekuatan mekanik yang cukup tinggi untuk menahan tekanan antara katoda dan anoda, mempunyai kestabilan kimia dan konduktivitas ion yang cukup besar. Salah satu membran polimer elektrolit yang konduktivitas protonnya menyerupai Nafion adalah membran polimer selulosa bakteri (*nata de coco*) tersulfonasi ($2,16 \times 10^{-2}$ S/cm). Oleh karena itu *nata de coco* tersulfonasi memiliki potensi sebagai polimer pengganti Nafion.

Nata de coco atau selulosa bacterial merupakan polimer alami yang disintesis dari air kelapa dengan bantuan bakteri *Acetobacter xylinum*. Limbah air kelapa cukup banyak di Indonesia, sehingga *nata de coco* merupakan polimer alam yang sangat berpotensi

untuk dimanfaatkan sebagai salah satu membran polimer elektrolit untuk sel bahan bakar. *Nata de coco* mempunyai kelebihan yaitu kemurniannya tinggi, derajat kristalinitas tinggi, kerapatan antara 300-900 kg/m³, kekuatan/ketahanan mekanik tinggi, sifat termal yang baik, stabilitas kimia dan fisika yang baik, elastik, derajat pengembangan air yang besar, terbiodegradasi, dan tidak beracun (Piluharto 2001; Krystinowich 2001; Radiman & Yuliani 2008).

Air kelapa merupakan material dasar dari *nata de coco*, yang tersedia dalam jumlah yang besar di seluruh Indonesia. *Nata de coco* diperoleh dari hasil fermentasi air kelapa menggunakan *Acetobacter xylinum*. *Nata de coco* disulfonasi melalui proses reaksi dalam *microwave*. Reaksi sulfonasi tersebut digunakan untuk meningkatkan hantaran ion hidrogen (transfer proton) membran elektrolit tersebut sehingga dapat meningkatkan konduktivitas

protonnya. *Nata de coco* tersulfonasi (NDCS) memiliki gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$) dan hidroksil ($-\text{OH}$) yang dapat berinteraksi dengan ion hidrogen (H^+), sehingga sangat potensi juga untuk aplikasi membran polimer elektrolit sel bahan bakar. Oleh karena itu pada penelitian ini difokuskan pada perhitungan struktur elektronik secara *ab initio* membran polimer NDCS dan optimasi geometri berbagai struktur NDCS untuk mengetahui interaksi intermolekul secara mikroskopis.

BAHAN DAN METODE

Pembuatan Struktur Awal dan Optimasi Geometri

Perhitungan komputasi yang digunakan untuk menghitung energi interaksi antar molekul selulosa bakterial (*nata de coco*) tersulfonasi adalah metode perhitungan mekanika kuantum *ab initio* dan semua perhitungan struktur elektronik menggunakan program Gaussian09. Pengerjaan perhitungan dimulai dengan pembuatan koordinat struktur awal molekul membran polimer *nata de coco* tersulfonasi dengan menyusun z-matriks molekul tersebut. Pada penyusunan z-matriks diperlukan parameter panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral. Struktur awal molekul dalam bentuk z-matriks kemudian dimasukkan ke dalam seperangkat perintah untuk dilakukan optimasi geometri senyawa pada perangkat lunak Gaussian09. Optimasi geometri dari molekul membran polimer *nata de coco* tersulfonasi (monomer, dimer, trimer dan seterusnya) menggunakan teori Hartree-Fock dan basis set 6-31G**. Selanjutnya dilakukan perhitungan lebih lanjut dengan metode DFT/B3LYP dengan basis set 6-311G(d). Dari hasil optimasi tersebut diperoleh konformasi struktur masing-masing molekul yang paling stabil.

Perhitungan Energi

Z-matrix struktur hasil optimasi untuk untuk setiap struktur NDCS (monomer, dimer, trimer dan seterusnya) digunakan untuk menghitung energi.

Perhitungan dilakukan dengan menggunakan metode DFT dengan fungsional B3LYP dan basis set 6-311G(d). Dari hasil optimasi perhitungan energi berbagai konformasi struktur tersebut dapat kita gambarkan adanya pengaruh ikatan hidrogen antar molekulnya. Struktur hasil optimasi NDCS masing-masing ditambahkan satu molekul air yang ditentukan dengan menggunakan metode yang sama. Hasil optimasi diharapkan akan diperoleh energi interaksi molekul air dengan gugus sulfonat (Chen & Paddison 2013; Rahmawati dkk. 2017).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Geometri

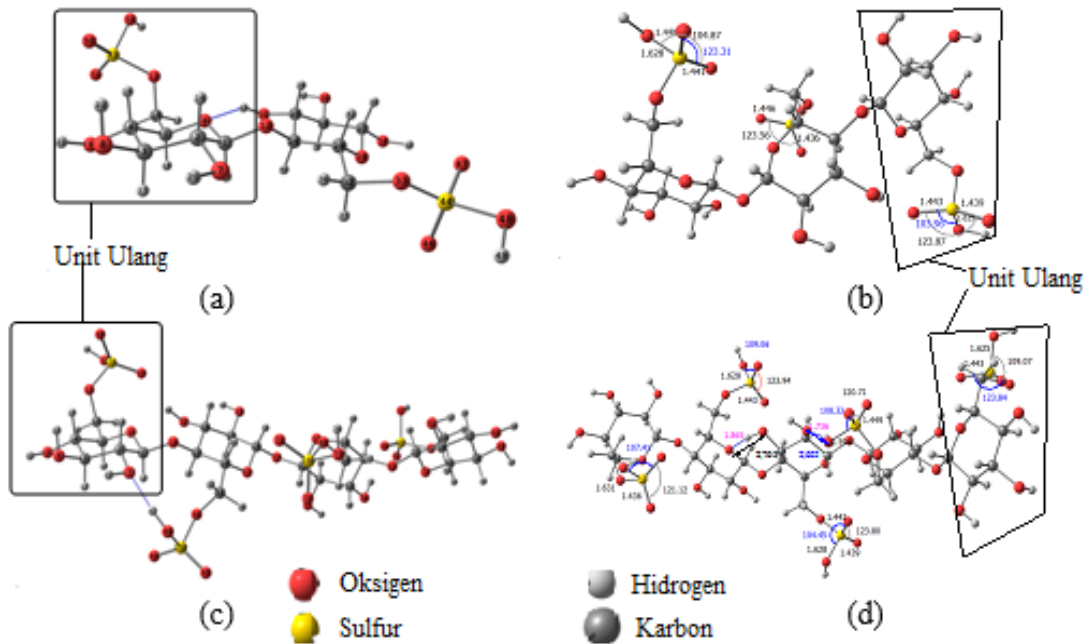
NDCS merupakan polimer dengan unit ulang D-glukosa sulfonat dengan ikatan β -1,4. Struktur dengan energi minimum dari (2,3,4, dan 5) unit ulang NDCS ditentukan dengan menggunakan fungsional B3LYP/6-311G(d). Ikatan hidrogen diamati baik antara gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$), antara gugus sulfonat dengan gugus hidroksil ($-\text{OH}$) atau antara sesama gugus hidroksil. Hasil optimasi, jarak O-H, O---O, O---H dan sudut ikatan O-H...O yang diperoleh ditampilkan pada Tabel 1.

Hasil optimasi geometri menunjukkan bahwa struktur dari NDCS cenderung linier hampir sama dengan struktur selulosa yang linier. Hasil geometri struktur (2-5) unit ulang NDCS ditampilkan pada Gambar 1. Dari hasil optimasi geometri diketahui jarak, sudut, dan dihedral antar atom pada molekul tersebut, juga diketahui atom-atom yang berinteraksi membentuk ikatan hidrogen intramolekul.

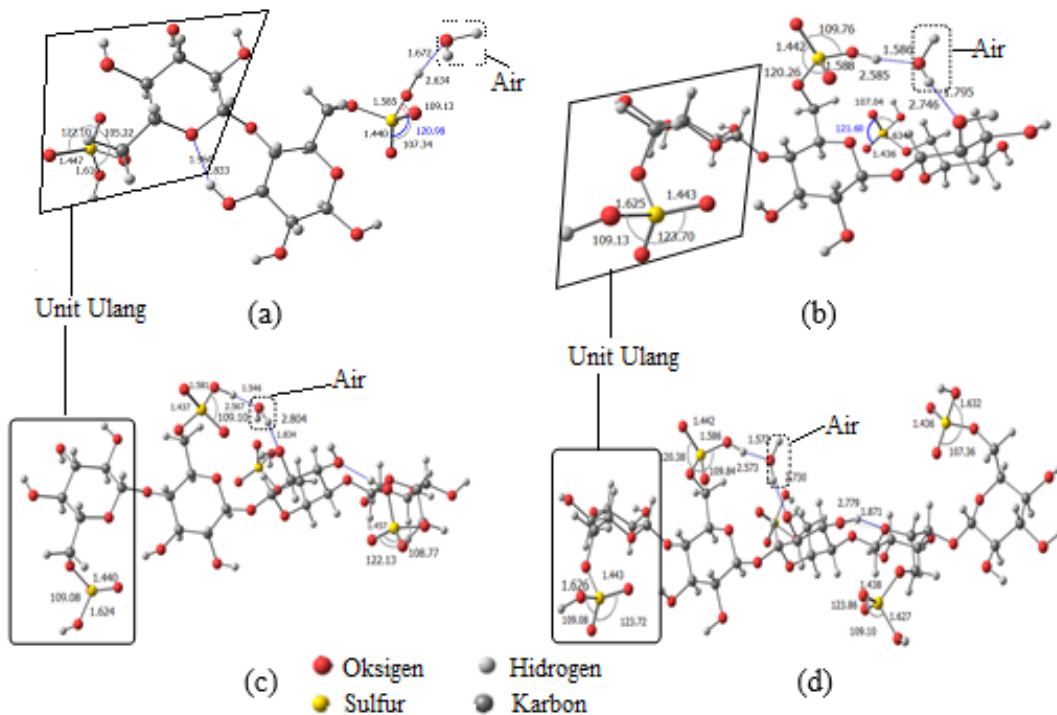
Ikatan hidrogen adalah salah satu tinjauan penting pada penentuan konformasi dan struktur molekul. Struktur hasil optimasi NDCS menunjukkan adanya ikatan hidrogen intramolekul. Pada dua unit ulang, jarak ikatan hidrogen (O6--H43) yang terbentuk 1,984 Å dan jarak O31---O6 adalah 2,849 Å. Jarak O31-H43 pada gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$) 0,97 Å sama dengan jarak O-H yang teramati pada pemodelan dan

Tabel 1. Panjang ikatan dan sudut dari (2,3,4,5) unit ulang NDCS

<i>n</i>	$r_{\text{O-H}}$	$r_{\text{O...H}}$	$r_{\text{O...O}}$	Sudut (O-H...O)	dihedral
2	O ₃₁ -H ₄₃ 0,969	H ₄₃ ...O ₆ 1,984	O ₃₁ ...O ₆ 2,849	O ₃₁ -H ₄₃ ...O ₆ 147,58	-66,77
3	O ₃₀ -H ₄₂ 0,968	H ₄₂ ...O ₄₈ 2,048	O ₃₀ ...O ₄₈ 2,929	O ₃₀ -H ₄₂ ...O ₄₈ 150,30	176,91
4	O ₄₆ -H ₄₇ 0,991	H ₄₇ ...O ₇ 1,698	O ₄₆ ...O ₇ 2,676	O ₄₆ -H ₄₇ ...O ₇ 168,75	-150,13
	O ₃₀ -H ₄₂ 0,966	H ₄₂ ...O ₄₉ 2,103	O ₃₀ ...O ₄₉ 2,925	O ₃₀ -H ₄₂ ...O ₄₉ 141,99	137,15
	O ₅₈ -H ₇₀ 0,968	H ₇₀ ...O ₉₆ 2,070	O ₅₈ ...O ₉₆ 3,028	O ₅₈ -H ₇₀ ...O ₉₆ 169,87	36,05
5	H ₄₇ ...O ₅₇ 0,994	H ₄₇ ...O ₅₇ 1,759	O ₄₅ ...O ₅₇ 2,654	O ₄₅ -H ₄₇ ...O ₅₇ 152,00	-139,08
	O ₅₈ -H ₇₀ 0,972	H ₇₀ ...O ₇₉ 1,865	O ₅₈ ...O ₇₉ 2,764	O ₅₈ -H ₇₀ ...O ₇₉ 152,49	-55,97
	O ₃₀ -H ₄₂ 0,969	H ₄₂ ...O ₄₉ 2,054	O ₃₀ ...O ₄₉ 2,939	O ₃₀ -H ₄₂ ...O ₄₉ 150,94	176,64



Gambar 1. Hasil optimasi (B3LYP/6-311G(d)) struktur NDCS (a) 2 unit ulang; (b) 3 unit ulang; (c) 4 unit ulang; (d) 5 unit ulang



Gambar 2. Hasil optimasi (B3LYP/6-311G(d)) Struktur ((a) dua; (b) tiga; (c) empat; (d) 5) unit ulang NDCS + 1 molekul air

fleksibilitas rantai sisi pendek (SSC) membran asam perfluorosulfonat (perfluoro sulfonat acid, PFSA) (Paddison & Elliott 2005; Paddison & Elliott 2006). Secara keseluruhan ikatan hidrogennya berkisar 1,6977-2,1034 Å dengan sudut O-H...O antara 141,995-169,873o. Jenis ikatan hidrogen ini menurut kekuatannya termasuk ikatan hidrogen sedang

(Jeffrey 1997). Adanya ikatan hidrogen intramolekul antar dua unit D-glukosa sulfonat menyebabkan struktur molekul NDCS berbentuk linier dengan kristalinitas tinggi. Ikatan hidrogen pada selulosa berkisar 1,752-2,544 Å dengan sudut O-H...O antara 110,28-165,12o (Nishiyama *et al.* 2002).

Tabel 2 Energi interaksi untuk struktur NDCS + H₂O

NDCS	E _{elec} (Au)	E (Hartree)	Δ E (Hartree)	Δ E (kkal/mol)
Dimer	-2545,9802	-2545,54837	-0,0321	-20,1431
dimer_Air	-2622,4503	-2621,99030		
Trimer	-3780,7416	-3780,10594	-0,0321	-20,1431
Trimer_Air	-3857,2118	-3856,54788		
Tetramer	-5015,5241	-5014,68430	-0,0321	-20,1431
Tetramer_Air	-5091,9937	-5091,12622		
Pentamer	-6250,2953	-6249,25183	-0,0321	-20,1431
Pentamer _air	-6326,7651	-6325,69374		
Air	-76,43393	-76,4098		

Perhitungan Energi

Energi interaksi (2,3,...5) unit ulang NDCS dengan satu molekul air pada posisi yang sama ditentukan dengan menggunakan metode DFT/B3LYP basis set 6-311G(d). Hasil optimasi berbagai struktur tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.

Dari hasil optimasi tersebut diperoleh data energi masing-masing struktur, sehingga dapat dihitung energi interaksinya menggunakan persamaan:

$$\Delta E = E_{(\text{NDCS})_n - \text{air}} - E_{(\text{NDCS})_n} - E_{\text{air}}$$

Perhitungan energi interaksi (ΔE) tersebut dapat dilihat pada Tabel 2. Energi interaksi (2,3,4,5) unit ulang NDCS dengan air tidak menunjukkan perubahan secara signifikan yaitu sekitar -20,1431 kkal/mol.

Hasil perhitungan ini hampir sama dengan hasil perhitungan Rahmawati *et al.* (2016) yaitu energi interaksi (2,3,4,5) unit ulang NDCS dengan air adalah -18,8253 kkal/mol. Berdasarkan hasil perhitungan tersebut, perhitungan lebih lanjut dapat menggunakan struktur dua unit ulang (dimer) NDCS karena untuk interaksinya dengan air dapat mewakili polimer NDCS yang panjang.

KESIMPULAN

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa tidak ada perubahan energi secara signifikan pada dimer, trimer, tetramer dan pentamer dari *nata de coco* tersulfonasi, yaitu sekitar -20,1431 kkal/mol. Perhitungan energi tersebut memberikan dasar bahwa untuk perhitungan dan penelitian lebih lanjut tentang membran polimer NDCS bisa menggunakan bentuk dua unit ulang (dimernya).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih pada Institut Teknologi Bandung dan Universitas Sebelas Maret atas bantuannya dalam perhitungan komputasi serta dukungan finansial dari Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia, melalui hibah penelitian dasar.

DAFTAR PUSTAKA

- Jeffrey, G.A., (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Inc., Oxford.
- Krystynowicz, (2001). Biosynthesis of Bacterial Cellulose and its Potential Application in The Different Industries, <http://www.biotechnology.pl.com/science/krystynomcz.htm>.
- Nishiyama, Y., Langan, P. & Chanzy, H. (2002). Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*. 124(31): 9074-9082.
- 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 membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 8(18): 2193-2203.
- Paddison, S.J. & Elliott, J.A. (2005). Molecular modeling of the short-side-chain perfluorosulfonic acid membrane. *The Journal of Physical Chemistry A*. 109(33): 7583-7593.
- Piluharto, B. (2001). Studi awal penggunaan *nata de coco* sebagai membran ultrafiltrasi. Tesis. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Radiman, C. & Yuliani, G. (2008). Coconut water as a potential resource for cellulose acetate membrane preparation. *Polymer International* 57(3): 502-508.
- Rahmawati, S., Radiman, C.L. & Martoprawiro, M.A. (2016). *Ab initio* calculation of hydration and proton transfer on sulfonated *nata de coco*. *European Journal of Chemistry*. 7(4): 442-447.
- Rahmawati, S., Radiman, C.L. & Martoprawiro, M.A. (2017). *Ab Initio* study of proton transfer and hydration in phosphorylated *nata de coco*. *Indonesian Journal of Chemistry*. 17(3): 523-530.
- Wang, C. & Paddison, S.J. (2013). Hydration and proton transfer in highly sulfonated poly (phenylene sulfone) ionomers: An *ab initio* study. *The Journal of Physical Chemistry A*. 117(3): 650-660.