



SKRIPSI

**PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL
TERHADAP DAYA SERAP DAN PERMEABILITAS
METANOL MEMBRAN KOMPOSIT
KITOSAN/MONTMORILONIT-GLUTARALDEHID**

**AKMAL JANUAR PRATAMA
NRP. 1412 100 108**

**Dosen Pembimbing
Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**



SCRIPT

**THE EFFECT OF METHANOL
CONCENTRATION VARIATION OF THE
PERMEABILITY AND METHANOL UPTAKE OF
COMPOSITE MEMBRANE
CHITOSAN/MONTMORILLONIT-
GLUTARALDEHYDE**

**AKMAL JANUAR PRATAMA
NRP. 1412 100 108**

**Advisor Lecturer
Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**

**PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL
TERHADAP DAYA SERAP DAN PERMEABILITAS
METANOL MEMBRAN KOMPOSIT
KITOSAN/MONTMORILONIT-GLUTARALDEHID**

SKRIPSI

Disusun Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Program Studi S-1
Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh :

AKMAL JANUAR PRATAMA
NRP. 1412 100 108

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

LEMBAR PENGESAHAN

**PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL
TERHADAP DAYA SERAP DAN PERMEABILITAS
METANOL MEMBRAN KOMPOSIT
KITOSAN/MONTMORILONIT-GLUTARALDEHID**

SKRIPSI

Disusun Oleh:

AKMAL JANUAR PRATAMA

NRP 1412 100 108

Surabaya, 01 Agustus 2016

**Menyetujui,
Dosen Pembimbing,**

Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D

NIP. 19610816 198903 1 001

**Mengetahui :
Ketua Jurusan Kimia,**

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

NIP. 19710616 199703 1 002

**PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL
TERHADAP DAYA SERAP DAN PERMEABILITAS
METANOL MEMBRAN KOMPOSIT
KITOSAN/MONTMORILONIT-GLUTARALDEHID**

Nama : Akmal Januar Pratama
NRP : 1412 100 108
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Dosen Pembimbing : Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D

Abstrak

Sintesis membran komposit kitosan/montmorilonit-glutaraldehyd (CS/MMT-GA) telah dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Pada penelitian ini, kitosan sebagai matriks polimer, montmorilonit sebagai filler anorganik dan glutaraldehyd sebagai agen pengikat silang. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi metanol (1; 2; 3; 4; 5 M) terhadap daya serap dan permeabilitas metanol membran komposit kitosan/montmorilonit-glutaraldehyd. Hasil FTIR menunjukkan bahwa membran komposit CS/MMT-GA telah berhasil disintesis. Modifikasi dengan glutaraldehyd memperbaiki sifat dan kinerja membran komposit. Peningkatan konsentrasi metanol cenderung menurunkan daya serap dan permeabilitas metanol. Metanol dengan konsentrasi 5 M menunjukkan hasil yang paling baik yakni nilai prosentase daya serap metanol sebesar 47,53% dan permeabilitas metanol sebesar $2,2664 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Kata kunci : Kitosan, membran komposit, glutaraldehyd, montmorillonit, DMFC, permeabilitas, daya serap metanol

**THE EFFECT OF METHANOL CONCENTRATION
VARIATION OF THE PERMEABILITY AND METHANOL
UPTAKE OF COMPOSITE MEMBRANE
CHITOSAN/MONTMORILLONIT-GLUTARALDEHYDE**

Name : Akmal Januar Pratama
NRP : 1411 100 108
Department : Chemistry FMIPA-ITS
Advisor Lecturer : Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D

Abstract

Synthesis of composite membrane chitosan / montmorillonite-glutaraldehyde (CS / MMT-GA) was performed using the method of phase inversion. In this study, chitosan as the polymer matrix, montmorillonite as the inorganic filler and glutaraldehyde as crosslinking agent. The purpose of this research was to determine the effect of variations in the concentration of methanol (1; 2; 3; 4; 5 M) of the methanol uptake and permeability of composite membrane chitosan / montmorillonite-glutaraldehyde. FTIR results showed that the composite membrane CS / MMT-GA has been successfully synthesized. Modifications with glutaraldehyde improve the properties and performance of the composite membrane. Increasing concentrations of methanol tends to decrease the absorption and permeability of methanol. Methanol with a concentration of 5 M showed the best result that the percentage of absorption of 47.53% methanol and methanol permeability of $2.2664 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Keyword : Chitosan, a composite membrane, glutaraldehyde, montmorillonite, DMFC, permeability, absorption of methanol

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur kehadiran Allah SWT yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah tugas akhir yang berjudul **“Pengaruh Variasi Konsentrasi Metanol Terhadap Daya Serap dan Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/Montmorillonit-Glutaraldehid”** dapat diselesaikan dengan baik. Skripsi ini berisi tentang penelitian yang merupakan lanjutan penelitian dari beberapa penulis sebelumnya. Pada penelitian ini difokuskan pada pengaruh variasi konsentrasi methanol terhadap daya serap metanol dan sifat permeabilitas membran komposit

Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D, selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prastyoko, S.Si., M.Sc., selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah tugas akhir ini dapat terselesaikan.
3. Drs. Agus Wahyudi, M.Si selaku dosen wali atas pengarahannya dalam pengambilan mata kuliah tugas akhir.
4. Kedua orang tua yang selalu memberikan semangat, dukungan serta doa.
5. Pusfita Sari yang selalu memberikan dorongan dan semangat positif.
6. Teman-teman mahasiswa Kimia 2012 (SPECTRA) dan semua pihak yang selalu memberikan dukungan dan doa selama penyusunan naskah tugas akhir ini.

7. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulisan naskah tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka apabila terdapat kritik dan saran yang membangun dari pembaca. Semoga naskah tugas akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 16 Juni 2016

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Batasan Masalah.....	5
1.4 Tujuan Penelitian.....	6
1.5 Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Sel Bahan Bakar (<i>Fuel Cell</i>)	7
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	9
2.3 Aplikasi Kitosan Untuk DMFC.....	10
2.4 Membran	12
2.4.1 Membran untuk <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	12
2.4.2 Membran Komposit	12
2.5 Montmorilonit Sebagai <i>Filler</i> Pada Membran	13
2.6 Ikatan Silang Kitosan/Glutaraldehid	14
2.7 Karakterisasi Membran Kitosan/Montmorilonit-Glutaraldehid (CS/MMT-GA	15
2.7.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	16
2.7.2 Analisis Daya Serap Air dan Metanol	19
2.7.3 Uji Permeabilitas Metanol	20

BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	21
3.1 Alat dan Bahan	21
3.1.1 Alat	21
3.1.2 Bahan	21
3.2 Prosedur Penelitian.....	21
3.2.1 Ekstraksi Kitosan.....	21
3.2.1.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang	21
3.2.1.2 Deproteinasi.....	22
3.2.1.3 Demineralisasi	22
3.2.1.4 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan.....	22
3.2.2 Sintesis Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit-Glutaraldehyd.....	23
3.2.3 Karakterisasi	24
3.2.3.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	24
3.2.3.2 Pengukuran Daya Serap Air dan Metanol	24
3.2.3.3 Uji Permeabilitas Metanol.....	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4.1 Ekstraksi Kitin dari Limbah Kulit Udang	27
4.1.1 Deproteinasi Kulit Udang	27
4.1.2 Demineralisasi Kulit Udang	28
4.1.3 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan.....	30
4.2 Sintesis Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit-Glutaraldehyd	34
4.3 Karakterisasi Membran	36
4.3.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	36
4.3.2 Analisis Daya Serap Air dan Metanol	37
4.3.3 Permeabilitas Metanol	39
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	43
5.1 Kesimpulan.....	43
5.2 Saran.....	43
DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN.....	55

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Kerja DMFC.....	9
Gambar 2.2	Struktur (a). Kitin; dan (b). Kitosan	11
Gambar 2.3	Struktur Montmorilonit.....	13
Gambar 2.4	Prinsip Kerja FTIR	18
Gambar 2.5	Spektra infra merah: (a). Kitosan murni dan (b). Kitosan <i>Crosslinking</i> Glutaraldehyd	19
Gambar 3.1	Skema Alat Uji Permeabilitas	25
Gambar 4.1	Kitin Hasil Proses Demineralisasi Kulit Udang .	30
Gambar 4.2	Mekanisme Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan	31
Gambar 4.3	Kitosan Hasil Proses Deasetilasi Kitin.....	32
Gambar 4.4	Grafik Spektra FTIR (a). Kitin; (b). Kitosan.....	33
Gambar 4.5	Membran Komposit Kitosan/MMT- Glutaraldehyd.....	35
Gambar 4.6	Kurva Variasi Konsentrasi Metanol Terhadap Nilai Presentasi Daya Serap Metanol.....	38
Gambar 4.7	Kurva Hubungan Waktu Terhadap Konsentrasi Metanol Membran CS/MMT-GA	41

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Karakteristik Fisika dan Kimia Montmorillonit....	14
Tabel 4.1	Nilai Presentase Daya Serap Metanol	37
Tabel 4.2	Nilai Permeabilitas Metanol (P) Membran CS/MMT-GA	40

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Skema Kerja	55
Lampiran B	Perhitungan Pembuatan Larutan	56
Lampiran C	Perhitungan Derajat Deasetilasi Kitosan Dengan Metode <i>Baseline</i>	58
Lampiran D	Perhitungan Daya Serap Air dan Metanol.....	60
Lampiran E	Perhitungan Harga Permeabilitas Metanol.....	61

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Ketergantungan terhadap energi fosil terutama minyak bumi dalam pemenuhan konsumsi di Indonesia masih tinggi yaitu sebesar 96% (minyak bumi 48%, gas 18% dan batubara 30%) dari total konsumsi dan upaya untuk memaksimalkan pemanfaatan energi terbarukan belum dapat berjalan sebagaimana yang direncanakan. Di sisi lain, Indonesia menghadapi penurunan cadangan energi fosil yang terus terjadi dan belum dapat diimbangi dengan penemuan cadangan baru (Dewan Energi Nasional, 2014).

Di era globalisasi saat ini sudah banyak bermunculan sumber energi baru atau sumber energi alternatif seperti biogas, biodisel, dan *fuel cell*. Terdapat 6 macam *fuel cell* yang dikategorikan berdasarkan jenis elektrolitnya, yaitu AFC (*Alkaline Fuel Cell*), MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), dan SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Semua sel bahan bakar tersebut memiliki dasar mekanisme kerja yang sama, namun memiliki perbedaan dalam banyak aspek, diantaranya adalah perbedaan elektrolit, katalis, suhu operasi dan aplikasinya (Sopiana, 2005).

Dari beberapa sel bahan bakar yang telah disebutkan, DMFC merupakan sel bahan bakar yang paling populer penggunaannya. DMFC dapat menjadi sistem yang sangat menjanjikan dalam berbagai aspek karena mudah dimodifikasi, memiliki efisiensi yang tinggi, tidak memerlukan peralatan pengolahan bahan bakar, serta dapat beroperasi pada suhu rendah antara 40 – 120 °C (Smitha dkk, 2005). Selain itu DMFC memiliki keuntungan dengan menggunakan bahan bakar metanol yang tidak memerlukan suatu peralatan tertentu untuk mengolahnya, sehingga bisa langsung digunakan dalam sel bahan bakar. DMFC merupakan sel bahan bakar yang memiliki

potensial untuk dikembangkan sebagai pengkonversi energi karena memiliki kepadatan energi yang cukup tinggi, dapat diisi ulang dan tahan lama. Selain itu jumlahnya juga melimpah dan murah, tingkat operasinya menjadi lebih sederhana serta dapat dikerjakan pada suhu rendah (Othman dkk, 2010).

Metoda DMFC memiliki beberapa kekhususan. Bahan yang dipakai sebagai sumber energi kimia yang akan dikonversikan ke bentuk energi listrik adalah metanol yang 100% terbarukan. Sel DMFC biasanya terdiri atas katoda dan anoda yang terhubung oleh suatu membran polielektrolit. Pada membran polielektrolit, oksidasi katalitik proton terjadi pada anoda yang kemudian bergerak menuju katoda melalui polimer membran. Pada waktu yang sama, elektron yang dihasilkan pada anoda bergerak menuju katoda melalui sirkuit listrik eksternal. Selanjutnya, proton dan elektron secara bersamaan bergerak menuju permukaan katoda dan bereaksi dengan oksigen menghasilkan air (Vaghari dkk, 2013). Prinsip dari DMFC ini adalah bahwa metanol pada anoda akan dioksidasi menjadi proton dan karbon dioksida, sedangkan pada katoda akan terjadi reaksi antara proton dan gas oksigen menghasilkan air dan panas (Othman dkk, 2010). Dalam sistem DMFC ini pergerakan proton dari anoda ke katoda melalui suatu membran polimer. Komponen ini merupakan komponen yang berperan penting karena berfungsi untuk memisahkan katoda dan anoda pada sel bahan bakar, serta sebagai penghantar proton (Cui dkk, 2009). Secara umum, membran yang baik harus memiliki konduktivitas yang tinggi (lebih dari 0,08 S/cm pada suhu 25 °C), *crossover* metanol yang rendah (lebih kecil dari $5,6 \times 10^{-6}$ cm²/S pada suhu 25 °C), stabilitas mekanik dan kimia yang tinggi (jika bisa lebih dari 100 °C) dan harganya yang murah (Hasani-Sadrabadi dkk, 2010).

Salah satu bahan yang dapat dipakai sebagai elektrolit adalah membran bermuatan. Sampai saat ini membran bermuatan yang sering digunakan dalam *fuel cell* adalah Nafion[®] yang diproduksi oleh Du Pont. Nafion[®] merupakan asam perfluorosulfonat, memiliki ikatan kuat C-F yang menyebabkan

Nafion bersifat hidrofobik dan mempunyai kestabilan kimia yang baik. Gugus sulfonatnya menjadikan Nafion juga bersifat hidrofilik sehingga dapat menyerap air dalam jumlah banyak. Dalam keadaan terhidrasi ion H^+ terikat lemah pada gugus sulfonat, sehingga dapat dengan bebas bergerak dan menjadi konduktor ionik yang baik (yakni sebesar $10^{-2} S cm^{-1}$ dalam keadaan terhidrasi penuh) (Costamagna, 2001).

Nafion[®] memiliki beberapa kelemahan, diantaranya *crossover* metanolnya yang tinggi, dan kerumitan dalam pembuatannya membuat harga menjadi mahal yaitu sekitar US\$700 per m^2 (Costamagna, 2001). Oleh karena itu diperlukan suatu bahan pengganti Nafion[®] yang memiliki konduktivitas proton yang tinggi, biaya produksi dan *crossover* metanol yang rendah, kadar air yang baik diatas suhu $100^{\circ}C$, serta tahan lama (Rikukawa, 2000).

Salah satu matriks membran yang diunggulkan untuk menjadi alternatif Nafion[®] adalah kitosan yang merupakan polimer dengan rantai utama hidrokarbon. Kitosan adalah biopolimer alam yang bersifat hidrofilik, memiliki gugus-gugus reaktif yang dapat berfungsi sebagai jalur proton, dan dapat bersifat konduktif saat dilarutkan dalam larutan asam (Ma dkk, 2013). Selain itu kitosan juga memiliki sifat *biodegradable*, *biocompatibility* yang baik dengan material organik ataupun anorganik, serta bersifat non-toksik (Brine dkk, 1992) sehingga kitosan dapat digunakan sebagai material membran komposit yang berpotensi menghasilkan kinerja yang baik pada *fuel cell*. Kitosan dapat dihasilkan dari limbah hewan *crustaceae* seperti udang, lobster dan kepiting (Goncalves, 2005).

Disisi lain kitosan dalam keadaan murni mempunyai beberapa kelemahan karena merupakan biopolimer yang memiliki stabilitas termal rendah. Selain itu atom hidrogen pada monomer kitosan terikat sangat kuat menyebabkan mobilisasi tidak dapat berlangsung dibawah pengaruh medan listrik kitosan sendiri. Hal ini berdampak pada nilai konduktivitas proton yang dimiliki kitosan menjadi rendah (Ma dkk, 2013). Namun kelemahan

tersebut dapat diatasi karena kitosan mempunyai gugus amino bebas dan hidroksi sehingga mudah untuk dimodifikasi (Goncalves, 2005).

Penggunaan kitosan sebagai matriks polimer pada membran elektrolit secara umum dapat digolongkan menjadi tiga. Golongan pertama sebagai polimer *blend* dengan bahan dasar kitosan, golongan kedua sebagai garam kompleks kitosan yang dibentuk melalui ikat silang, dan golongan ketiga kitosan sebagai matriks yang diperkuat dengan penambahan *filler* untuk membran komposit (Ma dkk 2013).

Montmorilonit menjadi kandidat yang sering digunakan sebagai *filler* pada sintesis membran komposit karena memiliki gugus hidrofilik yang atraktif terhadap matriks polimer, terutama kitosan, serta memiliki ketahanan termal yang baik pada suhu tinggi. Montmorilonit merupakan material yang memiliki banyak kandungan silika (SiO_2), dan struktur lapisan silika ini berguna untuk menahan pergerakan metanol yang akan melewati membran (Fu dkk, 2008). Montmorilonit juga merupakan material konduktor proton yang memiliki konduktivitas ionik yang cukup bagus yakni sebesar $1 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu kamar (Faheem, 2008).

Untuk memaksimalkan kinerja dan sifat dari membran komposit, diperlukan tambahan agen pengikat silang, yang dapat berfungsi sebagai penghubung antara matriks kitosan dan *filler* montmorillonit salah satu yang bisa dipakai adalah gluteraldehid. Dasar pemilihannya adalah karena gugus karbonil pada satu molekul gluteraldehid bisa berikatan dengan rantai samping gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada dua molekul kitosan membentuk ikatan *imin* ($-\text{C}=\text{N}-$) yang cukup stabil. Kestabilan ikatan *imin* ditandai dengan adanya gejala resonansi elektronik dari ikatan *etilenat* ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-$) yang berdekatan. Selain itu gluteraldehid juga dapat meningkatkan sifat kekerasan membran komposit sehingga secara langsung dapat memperbaiki sifat ketahanan mekanik dan termalnya. Disisi lain, adanya agen pengikat silang juga dapat menurunkan tingkat kristalinitas membran komposit sehingga

terdapat lebih sedikit struktur amorf, dan akibatnya mampu meningkatkan transportasi ion sekaligus dapat mengurangi permeabilitas metanol pada suatu sistem DMF (Ma dkk, 2013).

Semakin tinggi konsentrasi metanol, konduktivitas protonnya semakin kecil dan permeabilitasnya semakin rendah. Hal tersebut menunjukkan nilai permeabilitasnya bagus namun nilai konduktivitasnya tidak bagus. Penentuan konsentrasi metanol yang lebih rendah dari 5 M didasarkan pada tim penelitian sebelumnya yang sudah pernah menggunakan konsentrasi metanol lebih besar dari 5 M. Penelitian tersebut menghasilkan nilai konduktivitas yang rendah karena terjadi penyumbatan pada membran sehingga proton yang melewati membran sedikit dan menyebabkan penggunaan bahan bakar menjadi tidak efisien.

Membran dalam sistem DMFC berfungsi sebagai pemisah antara anoda dan katoda. Proton yang dihasilkan dari oksidasi metanol menyerang ke katoda, dan dengan fungsi seperti ini metanol tidak boleh ikut melewati membran. Membran dengan kualitas tertentu dapat menahan pergerakan metanol dengan nilai permeabilitas tertentu pula. Namun, konsentrasi metanol yang dipakai tidak memiliki pengaruh yang linier dengan nilai permeabilitas ini. Penyebabnya mungkin adalah interaksi kimiawi yang rumit yang terjadi pada material membran.

Berdasarkan penjelasan diatas, maka penelitian ini dilakukan untuk membuat membran komposit kitosan/gluteraldehid-montmorilonit dan menyelidiki pengaruh variasi konsentrasi metanol terhadap permeabilitas metanol, dan analisis prosentasi penyerapan air dan metanol pada membran tersebut.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan, maka diperlukan informasi konsentrasi optimum metanol dan kecenderungannya terhadap membran kitosan/montmorillonit-gluteraldehid.

1.3 Batasan Masalah

Penentuan kinerja membran komposit kitosan-gluteraldehid/monmorilonit dengan menggunakan konsentrasi gluteraldehid 0.15 M per 2 gram kitosan pada konsentrasi metanol 1, 2, 3, 4, 5 M dan prosentase tetap monmorilonit sebesar 10% *b/b* untuk 2 gram komposisi kitosan. Membran komposit dibuat dari kitosan sebagai matriks dan montmorilonit sebagai filler anorganik serta gluteraldehid sebagai *plasticizer*.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi metanol terhadap daya serap dan permeabilitas metanol membran komposit kitosan/montmorilonit-gluteraldehid yang disintesis sesuai batasan masalah.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan alternatif dalam pengembangan membran komposit pada *fuel cell* untuk aplikasi DMFC sehingga menambah wawasan mengenai penggunaan membran yang baik untuk aplikasi DMFC.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

Sel bahan bakar pertama kali dirakit oleh seorang ahli fisika amatir Sir Wiliam robert Grove pada tahun 1839 dengan melakukan pembalikan elektrolisa air, dengan memakai elektroda platina. Grove mencampurkan hidrogen dan oksigen dan memproduksi listrik dan air. Pada tahun 1889, penggunaan istilah *fuel cell* pertama diperkenalkan oleh Ludwig Mond dan Charles Langer. mereka membangun *fuel cell* menggunakan udara dan gas buang industri batubara (Suhada, 2001). Wiliam White Jacques merupakan ilmuwan pertama yang ikut mengembangkan dengan menggunakan asam fosfat sebagai elektrolit (Markun dan Sulistiyani, 2008).

Sel bahan bakar merupakan metoda elektrokimia yang memiliki efisiensi yang tinggi dalam menghasilkan energi dan harga operasional yang tidak mahal (Srinivasan, 2005). Sel bahan bakar mengubah energi kimia dari bahan bakar alami secara elektrokimia menjadi energi listrik. Proses ini menghasilkan panas, sehingga efisiensinya tidak bisa menggunakan siklus Carnot dari Hukum Kedua Termodinamika. Operasi dari sel bahan bakar ini sederhana dan lebih efisien dibandingkan sistem pembakaran bahan bakar pada mesin (Zaidi dkk, 2009).

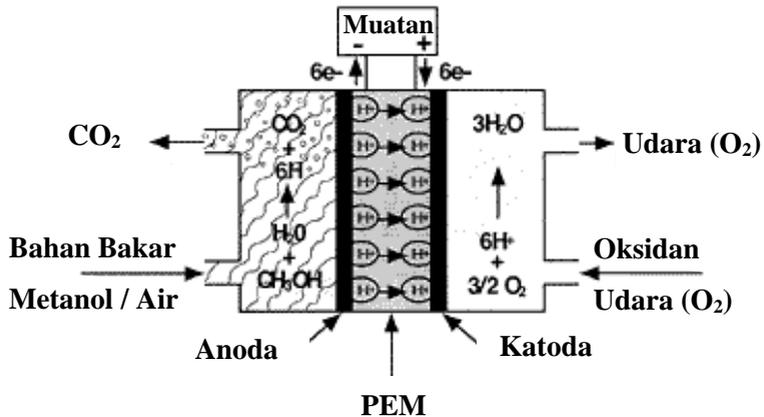
Berdasarkan jenis elektrolit yang digunakan, sel bahan bakar terdapat 6 macam:

- a. *Alkaline fuel cell* (AFC), sel bahan bakar ini menggunakan alkaline sebagai elektrolitnya dan sistem pembakarannya dihasilkan dari gas hidrogen dan oksigen murni.
- b. *Direct methanol fuel cell* (DMFC), sel bahan bakar ini menggunakan membran polimer sebagai elektrolitnya, sedangkan anodanya menggunakan katalis platinum-ruthenium, sementara protonnya

dapat dihasilkan dari reaksi oksidasi metanol secara langsung.

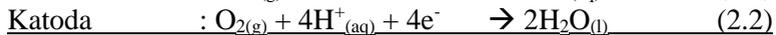
- c. *Molten carbonate fuel cell* (MCFC), sel bahan bakar ini menggunakan garam molten karbonat yang disuspensikan ke dalam pori matriks keramik sebagai elektrolitnya dan menggunakan bahan bakar gas yang berasal dari metana, batu bara atau gas alam lainnya
- d. *Phosphoric acid fuel cell* (PAFC), sel bahan bakar ini mengandung anoda dan katoda yang terbuat dari dispersi platinum secara halus
- e. *Proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC), sel bahan bakar ini menggunakan basa berair (*water-based*) dan membran asam polimer sebagai elektrolitnya dengan katalis elektroda platinum. Sel bahan bakar ini dapat beroperasi pada temperatur dibawah 100 °C.
- f. *Solid oxide fuel cell* (SOFC), sel bahan bakar ini menggunakan padatan keramik sebagai elektrolitnya (Lucia, 2014).

Sel bahan baku terdiri dari elektrolit, katoda dan anoda. Anoda berfungsi sebagai penyuplai bahan bakar, sedangkan katoda berfungsi sebagai penyuplai oksigen. Elektrolit berfungsi sebagai media pergerakan ion-ion dari anoda ke katoda (Zaidi dkk, 2009). Sel bahan bakar menghasilkan energi listrik dari reaksi antara hidrogen dan oksigen tanpa diiringi emisi yang berbahaya terhadap lingkungan. Gambar 2.1 menggambarkan prinsip kerja dari sel bahan bakar. Membran penukar proton dilapisi dengan katalis yang terbuat dari platina dan elektroda yang terbuat dari grafit.



Gambar 2. 1 Skema Kerja DMFC (Ladelta, 2007)

Reaksi yang terjadi pada Gambar 2.1 adalah:



Gas hidrogen bereaksi di anoda menghasilkan proton dan elektron. Proton bergerak menuju katoda melalui membran yang kemudian bereaksi dengan oksigen. Elektron bergerak dari anoda menuju katoda menghasilkan energi listrik. Elektron di katoda digunakan untuk reaksi antara proton dan oksigen. Reaksi ini menghasilkan air dan panas (Spohr, 2005).

2.2 *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*

DMFC menjadi diminati karena kerapatan energinya cukup besar, bahan bakar metanolnya dapat diperbaharui (*renewable*), dan dapat dioperasikan pada suhu rendah, serta rendah polusi (Othman dkk, 2010). Selain itu DMFC juga memiliki desain reaktor sederhana, mudah disimpan dan memiliki densitas tinggi dibandingkan dengan gas hidrogen yang digunakan sebagai sumber proton. Metanol tidak berbahaya jika disimpan dalam suatu

wadah tertentu, sehingga sel bahan bakar yang menggunakan metanol dapat dibawa kemana saja dengan aman (Bagotsky, 2006).

Penggunaan metanol dalam sel bahan bakar didasarkan pada kemampuannya dalam reaksi oksidasi yang menghasilkan proton dan mudah beraksi di anoda. Skema pada Gambar 2.1 menunjukkan bahwa elektron yang dihasilkan akan bergerak melalui skirkuit eksternal/ rangkaian listrik luar dari anoda ke katoda (Luo, 2005).

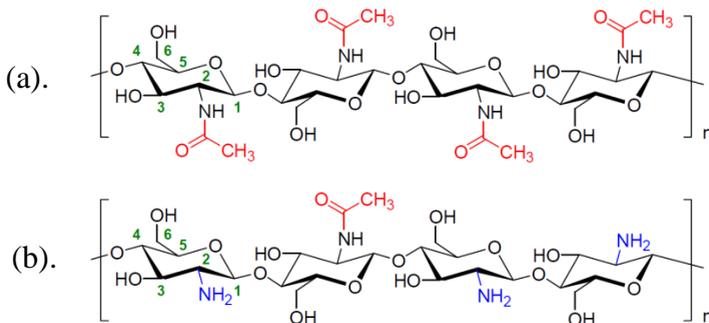
Permasalahan yang sering muncul dari skema kerja DMFC tersebut adalah adanya permeasi metanol melalui membran yang sulit dihindari, atau dikenal dengan istilah *methanol crossover*. Permeasi metanol ini selain dapat menyebabkan hilangnya sebagian penggunaan bahan bakar metanol, sekitar lebih dari 40%, ia juga dapat menyebabkan laju reaksi menjadi lambat akibat pembentukan potensial campuran yang terjadi di katoda sehingga menurunkan kerja sel volta secara keseluruhan (Juhana dkk, 2013). Oleh karena itu, DMFC yang digunakan harus memiliki sifat permeabilitas metanol yang rendah agar metanol tidak bisa melewati membran menuju ke katoda. Jika metanol dapat mengalir dari anoda ke katoda, maka sistem kerja DMFC tidak efektif karena mengganggu reaksi di katoda (Tripathi dan Shahi, 2011).

2.3 Aplikasi Kitosan Untuk DMFC

Kitosan merupakan senyawa polimer yang dapat dihasilkan dari kitin dengan menghilangkan gugus asetilnya menggunakan basa pekat. Secara umum, kitin dengan derajat deasetilasi diatas 70% dapat disebut sebagai kitosan (Purwanti, 2010).

Nama IUPAC dari kitin dan kitosan masing-masing adalah *poly-(N-acetyl- β -glucosamine)* dan *poly-(2-amino-2-deoksi- β (1-4)-D-glucopiranos)*. Kitosan merupakan senyawa yang sukar larut dalam air namun memiliki sifat hidrofilitas dan reaktivitas kimia yang baik sehingga kitosan memiliki sifat polielektrolit kationik dengan $pK_a \approx 6,5$ dan dapat berperan sebagai penukar ion sehingga dapat digunakan sebagai pengikat atau absorben logam-

logam berat. Kitosan memiliki muatan positif pada gugus NH_3^+ sehingga dapat membentuk agregat dengan berbagai senyawa polianion seperti glukosaminoglikan, lipid, lignosulfonat, kolagen, dan alginat, serta dapat membentuk kelat dengan ion logam berat lainnya (Chakrabarty dkk, 2010). Struktur kitin dan kitosan dapat dilihat pada Gambar 2. 2 Struktur (a). Kitin; dan (b). Kitosan (Thatte, M.R., 2004).



Gambar 2. 2 Struktur (a). Kitin; dan (b). Kitosan (Thatte, M.R., 2004)

Terlihat bahwa transformasi kitin menjadi kitosan diawali dengan pemutusan antara gugus ($-\text{NH}-$) dan gugus asetil (COCH_3) melalui suatu reaksi hidrolisis oleh basa kuat (Nugroho dkk, 2011).

Kitosan dapat digunakan sebagai polielektrolit kation karena memiliki gugus amino pada strukturnya (Wan dkk, 2003). Gugus amino dapat terprotonasi ketika membran kitosan mengembang dalam air karena terdapat ion hidroksida yang berasal dari air. Dengan adanya sifat pengantar ion ini, membran kitosan dapat digunakan sebagai membran penukar proton dalam sel bahan bakar (Wan dkk, 2003). Kitosan memiliki gugus hidroksi dan amin yang dapat memberi jembatan hidrogen secara intermolekuler atau intramolekuler. Jaringan hidrogen yang kuat terbentuk, sehingga membuat kitosan tidak larut dalam air. Gugus-gugus fungsi dari kitosan (gugus amino pada posisi C-2, gugus

hidrosil sekunder pada C-3, dan gugus hidroksi primer pada C-6) membuatnya mudah dimodifikasi secara kimia (Kaban, 2009).

2.4 Membran

2.4.1 Membran untuk *Direct Methanol Fuel Cell*

Proton exchange membrane (PEM) merupakan salah satu komponen yang berfungsi untuk memisahkan senyawa- senyawa dan sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H^+) yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda. Karakteristik membran elektrolit untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas ionik yang besar, permeabilitas metanol yang rendah, kestabilan kimia dan mekanik yang bagus (Hartanto dkk, 2007). PEM secara luas diaplikasikan pada beragam bidang diantaranya dalam proses pemurnian dan sel bahan bakar (*fuel cell*) hal ini karena sifat utama yang dimiliki oleh membran untuk menukarkan ion (Pramono dkk, 2012).

PEM memiliki sifat permeabilitas metanol yang relatif rendah, kemampuan modifikasi kimia, stabilitas termal baik, harga yang relatif murah, dan menyimpan air pada temperatur tinggi (Tohidian dkk, 2013).

2.4.2 Membran Komposit

Kitosan dimanfaatkan dalam berbagai bidang, seperti teknologi pengolahan air, membran pemisah, dan PEM. Membran berbahan dasar kitosan dapat dibentuk dengan mudah, memiliki sifat kimia dan stabilitas termal yang baik, serta hidrofilitas tinggi (Vaghari dkk, 2013).

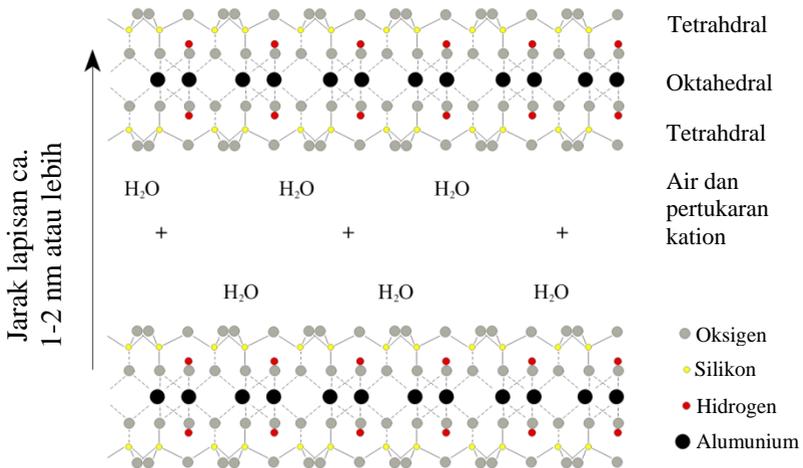
Secara umum komposit dapat didefinisikan sebagai gabungan dua atau lebih material untuk mendapatkan suatu material baru. Bahan komposit mempunyai komposisi dan ciri-ciri yang berbeda dari sifat dan ciri konstituen asalnya. Bahan komposit terdiri dari dua fasa, yaitu fasa terdispersi dan fasa pendispersi. Fasa terdispersi selalu terdiri dari bahan *filler*, sedangkan fasa pendispersi terdiri dari matriks (Im, 2011). Berdasarkan matriksnya komposit dibagi menjadi tiga bagian,

yaitu komosit bermatirks polimer, komposit bermatriks logam, dan komposit bermatriks keramik (Gunawan, 2011).

Komposit membran dapat digunakan untuk memperoleh material membran dengan sifat-sifat yang diinginkan oleh sistem DMFC. Membran komposit Nafion-laponit teraktivasi merupakan salah satu contoh membran komposit yang digunakan sebagai membran sel bahan bakar. Membran komposit ini memiliki ketahanan termal tinggi, dan konduktivitas proton yang lebih tinggi dibandingkan membran Nafion murni (Arico, 2003).

2.5 Montmorilonit Sebagai *Filler* Pada Membran

Montmorilonit merupakan mineral yang paling banyak ditemukan didalam batuan bentonit. Montmorilonit juga sering disebut sebagai mineral liat jenis TOT (2:1) yang berarti struktur lembarannya tersusun dari dua lapisan tetrahedral dan satu lapisan oktahedral dengan rumus molekul $Al_{3,15}Mg_{0,85}(Si_{8,00})O_{20}(OH)_4X_{0,85}nH_2O$ (Mulder, 1996). Gambar 2.3 memperlihatkan struktur dua dimensi dari montmorilonit.



Gambar 2. 3 Struktur Montmorilonit (Winataputra, 2010)

Montmorilonit dipilih sebagai *filler* pada membran karena memiliki kemampuan penukar kation yang besar. Selain itu, montmorilonit juga mempunyai kemampuan untuk mengembang serta kemampuan untuk diinterkalasi dengan senyawa-senyawa organik dan membentuk material komposit organik-anorganik. Kemampuan tersebut menyebabkan ruang antar lapis montmorilonit mampu mengakomodasi kation dalam jumlah besar (Mulder, 1996). Disamping itu, montmorilonit juga memiliki gugus hidrofilik yang atraktif terhadap matriks polimer, dan memiliki tingkat stabilitas termal yang baik pada suhu tinggi. Lapisan silikat pada montmorilonit berfungsi untuk menahan pergerakan metanol ketika melewati membran, serta merupakan material konduktor proton dengan konduktivitas ionik sebesar $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu kamar (Doyle dkk, 2010). Kandungan dan Sifat Fisik montmorilonit dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Kandungan dan Sifat Fisik Montmorilonit (Mulder, 1996)

Kandungan	% Berat
Na ₂ O	1,44
Al ₂ O ₃	27,50
CaO	3,78
SiO ₂	58,25
MgO	3,10
Sifat Fisik	Keterangan
Warna	Putih
Sistem Kristal	Monoklinik (010)
Densitas	2-3 g/m ³
Kekerasan	1-2
<i>Specific gravity</i>	2,0-2,7
<i>Surface area</i>	750 m ² /g

2.6 Ikatan Silang Kitosan/Glutaraldehid

Penelitian tentang modifikasi kitosan telah banyak dilakukan. Kitosan memiliki sifat mudah larut dalam asam-asam

organik. Jika dimanfaatkan sebagai adsorben, kitosan kurang resisten terhadap asam. Untuk meningkatkan stabilitas kitosan dalam asam perlu penambahan agen pengikat silang (*cross-linker agent*). Kitosan yang tidak berikat silang (*uncrosslinking*) memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dari pada kitosan yang berikat silang, namun ketahanan fisik kitosan fisik kitosan berikat silang lebih baik terhadap asam dari pada yang tidak berikat silang. Salah satu agen ikat silang adalah glutaraldehid. Telah dilaporkan bahwa penambahan glutaraldehid akan meningkatkan kualitas kitosan terutama terhadap stabilitas sifat fisik mekaniknya (Pratt dkk, 2013).

Crosslinking kovalen dari kitosan dapat dibagi menjadi tiga jenis dalam hal strukturnya, yaitu (1). *Crosslinking* kitosan dengan jaringan polimer hibrida; (2). *Crosslinking* kitosan dengan jaringan polimer hibrida, yakni terjadinya reaksi *crosslinking* antara unit struktur rantai kitosan dan unit struktur dari rantai polimer jenis lain; (3). Interaksi sebagian atau keseluruhan jaringan polimer, dimana polimer dari jenis lain terperangkap dalam *crosslinking* jaringan kitosan (Ma, 2013).

Selain digunakan untuk mendapatkan sifat mekanik yang baik, *crosslinking* juga berguna untuk mengurangi permeabilitas metanol pada sistem DMFC, dan mengurangi kristalinitas membran kitosan sehingga dapat meningkatkan transportasi ion (Huawen dkk, 2013).

2.7 Karakterisasi Membran Kitosan/Montorilonit-Glutaraldehid (CS/MMT-GA)

Ada tiga karakterisasi yang dilakukan dalam penelitian ini. Pertama, untuk melihat terbentuknya membran komposit sebagai hasil modifikasi berupa kitosan/ montmorilonit-glutaraldehid (CS/MMT-GA) sebagai suatu produk yang bisa meyakinkan, maka perlu dilakukan proses karakterisasi dengan metode *Fourier Transformation Infra Red* (FTIR) yang bertujuan untuk mendeteksi keberadaan gugus fungsi khas pada membran komposit. Kedua, salah satu parameter yang sangat penting

dalam pengaplikasian membran untuk sel bahan utamanya pada *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) adalah permeabilitas metanol). Ketiga, salah satu sifat fisis membran yang tidak kalah penting dan cukup signifikan untuk mempengaruhi efisiensi kinerja membran adalah sifatnya terhadap tingkat peyerapan air dan metanol.

2.7.1 *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) merupakan salah satu teknik analitik yang sangat baik dalam proses identifikasi struktur molekul suatu senyawa karena dapat digunakan untuk mengidentifikasi sampel berbagai macam fase (padat, cair, gas). Selain itu informasi tentang struktur molekul dapat diperoleh dengan cepat dan akurat (memiliki resolusi yang tinggi) (Harmita, 2006).

Karakterisasi FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) bertujuan untuk mengidentifikasi sampel yang belum diketahui kandungan senyawanya, untuk menentukan kualitas atau konsistensi sampel, dan untuk menentukan intensitas suatu komponen dalam sebuah campuran. Intensitas menunjukkan banyaknya senyawa dalam campuran sedangkan frekuensi menunjukkan jenis senyawa yang terdapat dalam sampel (Thermo Nicolet, 2001).

Karakterisasi ini penting dilakukan untuk mendeteksi gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam membran yang dibuat. Munculnya puncak-puncak dari hasil karakterisasi IR selanjutnya dibandingkan dengan teori. Apabila gugus dari senyawa yang diinginkan muncul, maka produk yang diinginkan sudah didapat. Gugus fungsi tersebut dapat teridentifikasi karena adanya vibrasi molekul-molekul akibat penyinaran oleh radiasi infra merah.

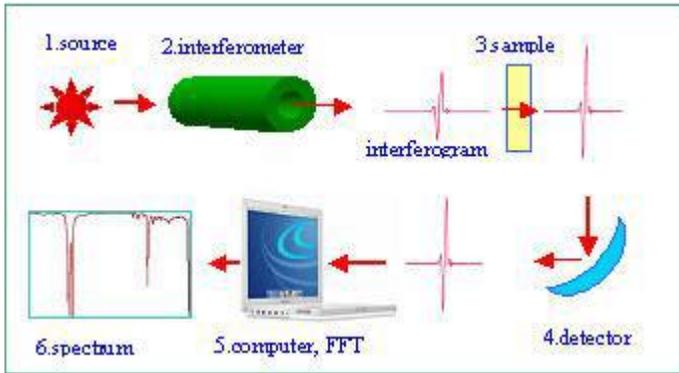
Instrumen FTIR memiliki 5 komponen yang saling terintegrasi. Komponen tersebut diantaranya *source*, *interferometer*, *sample*, *detector*, dan *computer*. *Source* merupakan sinar infra merah yang digunakan, *Interferometer* memberikan sinyal ke detektor sesuai dengan intensitas frekuensi vibrasi

molekul yang berupa interferogram (Bassler, 1986). *Sample* merupakan material yang dianalisa, *detector* berfungsi sebagai penangkap intensitas infra merah yang telah melewati sampel, *computer* berfungsi untuk mengubah sinyanya yang diterima detektor sehingga didapatkan spektrum IR (Thermo Nicolet, 2001).

Spektroskopi FTIR merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada panjang gelombang 0,75 – 1.000 μm atau bilangan gelombang 13.000 - 10 cm^{-1} . Penyerapan gelombang elektromagnetik dapat menyebabkan terjadinya eksitasi tingkat-tingkat energi pada molekul, yang dapat berupa eksitasi elektronik, vibrasi, atau rotasi (Yudhapratama, 2010).

Prinsip kerja spektrofotometer FTIR adalah fotometri. Ilustrasi dari prinsip kerja spektroskopi FTIR ditunjukkan oleh Gambar 2.4. Sinar infra merah yang menuju ke sampel akan melalui *interferometer* terlebih dahulu untuk difokuskan pada wadah sampel. Kemudian sinar yang ditransmisikan oleh sampel kemudian ditangkap oleh detektor. Perubahan intensitas sinar menghasilkan suatu gelombang *interferens*. Gelombang ini diubah menjadi sinyal oleh detektor, kemudian diubah menjadi sinyal digital. Pada sistem optik FTIR, radiasi laser diinterferensikan dengan radiasi infra merah agar sinyal radiasi infra merah diterima oleh detektor secara utuh dan lebih baik (Khopkar, 2008).

Interferogram memberikan informasi berdasarkan intensitas spektrum dari setiap frekuensi. Informasi yang keluar dari detektor diubah menjadi data digital dalam komputer dan ditransformasikan sebagai domain, tiap-tiap satuan frekuensi dipilih dari interferogram yang lengkap (*fourier transform*). Sinyal tersebut diubah menjadi spektrum IR yang sederhana (Margono, 2000).

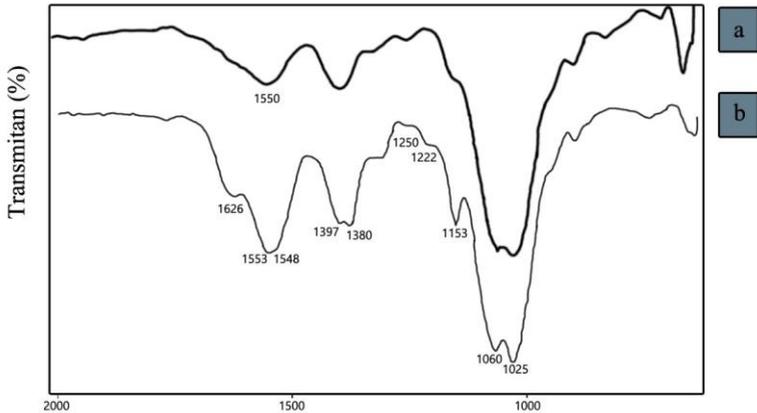


Gambar 2. 4 Prinsip Kerja FTIR (Thermo Nicolet, 2001)

Atom-atom didalam molekul mengalami peristiwa vibrasi. Hal ini tergantung pada atom-atom dan kekuatan ikatan yang menghubungkannya. Vibrasi molekul sangat khas untuk setiap molekul, biasanya disebut vibrasi *finger print* (Fessenden, 1994). Vibrasi molekul dapat digolongkan menjadi dua golongan besar, yaitu vibrasi regangan (*stretching*) dan vibrasi bengkokan (*bending*) (Hart, 1983). Vibrasi regangan terdapat dua jenis, yaitu regangan simetri yang unit strukturnya bergerak bersamaan dan searah dalam satu bidang datar dan regangan asimetri yang unit strukturnya bergerak bersamaan dan tidak searah tetapi masih dalam satu bidang datar (Christian, 1994).

Gambar 2. 5 Spektra infra merah: (a) Kitosan Murni dan (b) Kitosan *Crosslinking* Glutaraldehid (Dastimoghadam dkk, 2010) Gambar 2.5 menunjukkan contoh spektra infra merah dari membran kitosan murni dan membran kitosan *crosslinking* glutaraldehid. Puncak didaerah 1550 cm^{-1} menunjukkan deformasi N-H dari gugus amina. Puncak baru pada daerah bilangan gelombang 1626 cm^{-1} muncul setelah terjadi ikat silang dengan glutaraldehid yang merupakan ikatan imina ($\text{N}=\text{C}$). Ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi antara gugus amina pada kitosan dengan gugus aldehid pada glutaraldehid sehingga terbentuk basa *Schiff*. Penambahan glutaraldehid juga

memberikan perubahan pada puncak daerah panjang gelombang 1550 cm^{-1} sehingga puncaknya menjadi dua yaitu 1553 dan 1548 cm^{-1} , hal ini terjadi karena adanya *crosslinking* antara kitosan dan glutaraldehid (Dastimoghadam dkk, 2010).



Gambar 2. 5 Spektra infra merah: (a) Kitosan Murni dan (b) Kitosan *Crosslinking* Glutaraldehid (Dastimoghadam dkk, 2010)

2.7.2 Analisis Daya Serap Air dan Metanol

Analisis daya serap air bertujuan untuk mengetahui besarnya kemampuan membran untuk menyerap air. Sedangkan daya serap metanol bertujuan untuk mengetahui besarnya kemampuan membran untuk menyerap metanol. Analisis ini dapat digunakan untuk menentukan sistem ikatan dalam jaringan membran secara kuantitatif dan kualitatif. Selain itu, hasil perhitungan daya serap air dan metanol (WU dan MU) dapat digunakan untuk mengetahui sifat ketahanan mekanik dan termal suatu membran. Untuk mengetahui besarnya persentase WU dan MU dapat dihitung dengan persamaan (2.4). Membran dipotong kecil kemudian ditimbang masanya, setelah itu direndam dalam air deionisasi dan metanol pada wadah yang berbeda selama 24 jam (Li Y.S dkk, 2010).

$$\% \text{ WU (MU)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.4)$$

dengan W_{wet} adalah berat basah membran setelah masa perendaman; W_{dry} adalah berat kering membran sebelum masa perendaman.

2.7.3 Uji Permeabilitas Metanol

Uji permeabilitas metanol dilakukan untuk mengetahui pergerakan metanol ketika melewati membran. Permeabilitas suatu membran merupakan ukuran kecepatan dari suatu spesi atau konstituen menembus membran. Permeabilitas atau fluks yang mengalir melalui membran didefinisikan sebagai jumlah volume permeat yang melewati membran per satuan luas permukaan per satuan waktu. Nilai fluks menunjukkan kecepatan alir permeat saat melewati membran. Nilai fluks ini sangat bergantung pada jumlah dan ukuran pori-pori membran (Muliawati, 2012). Membran yang memiliki kinerja baik pada *fuel cell* adalah membran dengan nilai permeabilitas metanol yang rendah (Hickner dkk, 2004).

Permeabilitas metanol diukur pada suhu kamar dengan sel pengukuran permeasi yang memiliki dua kompartemen yang identik. Kompartemen A diisi dengan larutan metanol dalam air terdeionisasi, dan kompartemen B diisi dengan air terdeionisasi. Membran dipasang diantara dua kompartemen, dan diameter daerah difusi dicatat. Larutan pada kedua kompartemen diaduk dengan menggunakan *stirrer*. Konsentrasi metanol dalam kompartemen B diperiksa menggunakan piknometer untuk mengetahui kerapatan larutan (Yang, 2011). Nilai permeabilitas metanol diperoleh dengan menggunakan persamaan (2.5).

$$\text{Permeabilitas} = \frac{SV_B L}{AC_{AO}} \quad (2.5)$$

S adalah *slope* pada grafik; V_B (mL) adalah volume dari kompartemen B (air deionisasi); C_{AO} (mol/L) adalah konsentrasi awal metanol dalam kompartemen A (metanol); L (cm) adalah ketebalan membran; dan A (cm^2) adalah luas area dari membran.

BAB III METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah timbangan analitik, *miling tools*, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, pemanas elektrik, termometer, indikator, pH universal, kain katun, corong biasa, labu erlenmeyer, kaca arloji, cawan petri, magnetik stirrer, ayakan 100 *mesh*, *beaker glass*, *magnetic stirrer*, pengaduk ultrasonic, *plastic dish*, dan oven. Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transofrm Infra Red* (FTIR).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah air demineral, kulit udang berasal dari limbah Industri Rumah Petis Pak Imron di daerah Sekardangan-Sidoarjo, lempung jenis montmorilonit K-10, pelet NaOH (99% p.a), larutan Gluteraldehid 25%, asam asetat 2%, HCl 1 N.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitosan

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Umar (2015). Proses ekstraksi kitosan dari kulit udang melalui empat tahapan. Tahap pertama yakni tahap preparasi, deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi.

3.2.1.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang

Limbah kulit udang diambil dari rumah industri Petis pak Imron yang berlokasi di daerah Sekardangan, Sidoarjo. Limbah kulit udang dicuci dan dibersihkan dengan aquades untuk menghilangkan kotoran. Selanjutnya kulit udang dikeringkan di bawah sinar matahari selama tiga hari. Kulit udang yang sudah

kering digiling hingga halus kemudian diayak dengan ayakan 100 *mesh*.

3.2.1.2 Deproteinasi

Serbuk kulit udang hasil ayakan sebanyak 100 g dilarutkan dalam NaOH 3,5% dengan perbandingan serbuk kulit udang dan NaOH 3,5% sebesar 1 : 10 (b/v). Serbuk kulit udang yang telah dilarutkan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 800 rpm selama 2 jam pada suhu 65 °C. Endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain. Endapan dicuci menggunakan air terdemineralisasi sampai pH netral, kemudian dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C (Rahmatullah, 2013).

3.2.1.3 Demineralisasi

Endapan yang dihasilkan dari tahap deproteinasi dicampur dengan larutan HCL 1 N dengan perbandingan sebesar 1 : 15 (b/v). Endapan yang telah dicampur dengan larutan HCL 1 N kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 800 rpm selama 30 menit.

Campuran dibiarkan mengendap dan endapannya dipisahkan dari filtratnya dengan saringan kain. Endapan dicuci dengan air demineral hingga pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C. Endapan akhir dianalisa menggunakan spektroskopi FTIR untuk mengetahui apakah hasil yang diperoleh merupakan kitin dengan melihat puncak khas untuk kitin pada bilangan gelombang tertentu (Brine, 1992).

3.2.1.4 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Kitin yang dihasilkan dari proses demineralisasi dicampur dengan larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1 : 10 (b/v) sambil dipanaskan selama 4 jam pada suhu 120 °C. Endapan yang dihasilkan dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain. Selanjutnya endapan dicuci dengan air demineralisasi hingga pH

netral kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan merupakan kitosan, dan dianalisa dengan spektroskopi FTIR untuk mengetahui apakah hasil yang diperoleh merupakan kitosan dengan melihat puncak khas untuk kitin pada bilangan gelombang tertentu.

3.2.2 Sintesis Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit - Gluteraldehid

Sebanyak 2 g serbuk kering kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% (v/v) dengan volume 75 mL dalam *beaker glass* kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan hingga 80 °C selama 30 menit. Selanjutnya larutan gluteraldehid 0,15 M sebanyak 5 mL dilarutkan dalam asam asetat 2% sebanyak 45 mL dalam *beaker glass* lain kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan hingga 80 °C selama 30 menit. Kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 80 °C selama 30 menit. Pada *beaker glass* yang lain 0,2 gram montmorilonit (MMT) dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% (v/v) 25 mL dan diultrasonik selama 30 menit. Campuran montmorilonit dicampur dalam campuran kitosan dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit pada suhu 80 °C. Campuran diultrasonik kembali selama 30 menit agar seluruh lapisan montmorilonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan. Campuran kemudian dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih kemudian dikeringkan pada suhu kamar hingga didapatkan membran kering. Selanjutnya untuk menetralkan membran, larutan NaOH 1 N ditambahkan ke dalam membran kering beberapa kali dan kemudian dicuci dengan air deionisasi. Selanjutnya masing-masing membran dikarakterisasi.

3.2.3 Karakterisasi

3.2.3.1 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Membran yang akan dianalisa gugus fungsinya diambil dengan ketebalan 10 – 15 μm , kemudian dilakukan analisa pengukuran pada panjang gelombang antara 4000 – 400 cm^{-1} (Lavorgna dkk, 2010).

3.2.3.2 Pengukuran Daya Serap Air dan Metanol

Sampel membran komposit dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam. Membran dipotong menjadi 6 bagian kecil, kemudian masing-masing membran ditimbang berat keringnya. Masing-masing membran yang telah diketahui massanya direndam dalam akuades dan metanol 1, 2, 3, 4, 5 M selama 24 jam pada suhu ruang. Setelah itu permukaan membran dikeringkan dengan tisu dan segera ditimbang. Untuk menentukan persentase daya serap air dan metanol dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.4.

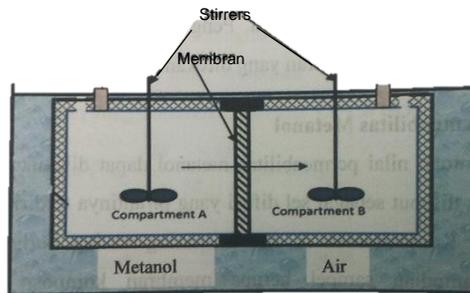
3.2.3.3 Uji Permeabilitas Metanol

Sesuai dengan sub bab 2.7.3, kompartemen A dan B masing-masing diisi larutan metanol dan aquades, kemudian sampel berupa membran komposit dengan ukuran luas penampang 3,14 cm^2 yang berbentuk lingkaran ditempatkan di antara keduanya. Pada proses pengujian selanjutnya, kedua kompartemen yang berisi metanol dan aquades tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* pada kecepatan konstan (Hong Wu dkk, 2007). Untuk pengujian permeabilitas metanol akan digunakan larutan metanol dengan variasi konsentrasi 1, 2, 3, 4, 5 M. Setiap 20, 40, 60, 80, 100 menit, sisi kompartemen B diambil larutannya sebanyak volume piknometer untuk mengetahui konsentrasi metanolnya melalui suatu teknik penggunaan piknometer. Pengujian permeabilitas ini dapat dilakukan dua kali (duplo) untuk setiap membran dengan variasi konsentrasi yang sama.

Untuk menentukan konsentrasi metanol yang dapat melewati membran, maka terlebih dahulu ditetapkan kurva

kalibrasinya dengan memplot nilai kerapatan *versus* konsentrasi metanol sebagai fungsi waktu, dan selanjutnya konsentrasi metanol pada kompartmen B dihitung dengan persamaan 2.5 seperti dikemukakan oleh (Yang, 2011).

Dengan, C adalah konsentrasi metanol, t_0 dan t adalah lama difusi metanol sebelum dan sesudah melewati membran, A dan L adalah luas dan ketebalan membran, D dan K adalah koefisien difusi dan partisi antara membran dan larutan. Sedangkan hasil perhitungan DK merupakan nilai permeabilitas membran (P). Gambar 3.1 memperlihatkan skema alat uji permeabilitas metanol.



Gambar 3.1 Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol (Osifo & Masala, 2010).

“Halaman ini sengaja dikosongkan.”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan modifikasi membran komposit kitosan-montmorilonit/gluteraldehid (CS/GA-MMT) untuk aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). Beberapa tahapan yang akan dibahas pada proses akhir pembuatan membran komposit ini adalah: pertama, isolasi senyawa kitin dari limbah kulit udang yang selanjutnya dilakukan proses deasetilasi untuk memperoleh kitosan sebagai bahan baku pembuatan membran. Untuk memastikan terbentuknya kitosan yang diperoleh, dapat diamati dari spektra FTIR dan hasil estimasi derajat deasetilasi yang telah dihitung dengan metode *baseline*. Tahap kedua yang akan dibahas adalah penentuan besarnya nilai permeabilitas metanol, serta analisis daya serap air dan metanol.

4.1 Ekstraksi Kitin dari Limbah Kulit Udang

Ekstraksi merupakan suatu teknik pemisahan beberapa bahan dari suatu padatan atau cairan (Sudjadi, 1988). Untuk memperoleh kitosan dari hasil proses isolasi pada limbah kulit udang, langkah awalnya adalah mendapatkan senyawa intermediet berupa ekstrak kitin yang diperoleh dari hasil ekstraksi limbah kulit udang. Kitin memiliki kerangka dasar yang sama sebagai dengan kitosan dengan rantai utama cincin selulosa, namun ada sedikit perbedaan pada gugus rantai sampingnya. Proses ekstraksi kitin dari kulit udang, melalui dua tahapan yakni deproteinasi dan demineralisasi. Setelah melalui tahap demineralisasi berat kitin yang diperoleh sebesar 29,9482 gram.

4.1.1 Deproteinasi Kulit Udang

Proses deproteinasi ini bertujuan agar bahan yang digunakan tidak mengalami pembusukan yang diakibatkan adanya kandungan protein yang dapat mempercepat pertumbuhan bakteri. Penambahan larutan basa encer sebagai pelarut bertujuan untuk memutus ikatan kovalen antara kitin dengan protein, protein yang

terpisah dari kitin akan membentuk Na-proteinat yang dapat larut dalam air, sementara kitin sendiri tidak larut dalam air (Brine, 1992).

Pada tahap deproteinasi ini, limbah kulit udang yang telah dihaluskan dengan ukuran 100 *mesh* dengan berat 100 gram dilarutkan dalam larutan basa (NaOH) pada konsentrasi 3,5% dengan perbandingan 1 : 10 (b/v) dan kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Metode ini merupakan kondisi optimum untuk reaksi deproteinasi sehingga dapat terjadi pemutusan protein dan menjadi Na-proteinat serta untuk mempercepat reaksi (Hong dkk, 2002). Pemisahan protein dari kitin ditandai dengan adanya busa, warna larutan menjadi kuning kecoklatan, serta memiliki bau khas yang menyengat. Selanjutnya dilakukan penyaringan dengan saringan kain. Endapan yang didapat dicuci dengan aqua DM hingga pH netral yang mengindikasikan bahwa sudah tidak ada NaOH yang menempel. Endapan kemudian dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C.

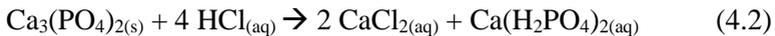
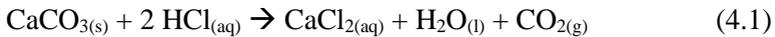
Dari tahap deproteinasi ini diperoleh rendemen sebesar 50,5090 gram. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi pengurangan sebesar 49,491%, dan ini adalah protein yang terkandung dalam serbuk kulit udang. Perolehan hasil ini cukup memastikan bahwa kandungan protein yang terdapat dalam serbuk kulit udang sangat tinggi karena terjadi pengurangan berat sampel yang cukup signifikan.

4.1.2 Demineralisasi Kulit Udang

Setelah melalui tahap deproteinasi, tahapan selanjutnya adalah proses demineralisasi, yaitu suatu metode untuk memisahkan mineral dan senyawa anorganik lainnya yang terdapat dalam kulit udang. Serbuk kulit udang yang dihasilkan dari tahap deproteinasi pada dasarnya masih memiliki kadar mineral yang cukup tinggi yaitu sekitar 49-50% (Marganof, 2003). Pemisahan mineral dari kitin dilakukan dengan perendaman sampel dalam

larutan asam, karena umumnya mineral dapat larut dalam larutan asam. Mineral yang masih terkandung dalam serbuk kulit udang kering dapat larut dan mudah dihilangkan menggunakan asam klorida encer.

Pada proses demineralisasi ini, larutan asam yang digunakan adalah HCl 1 N dengan kuantitas perbandingan 1 : 15 (b/v) yang diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Penggunaan HCl pada konsentrasi rendah bertujuan agar kitin yang terdapat dalam serbuk kulit udang strukturnya tidak rusak dan masih dapat membentuk polimer secara utuh. Persamaan reaksi yang terjadi pada proses demineralisasi ini adalah:



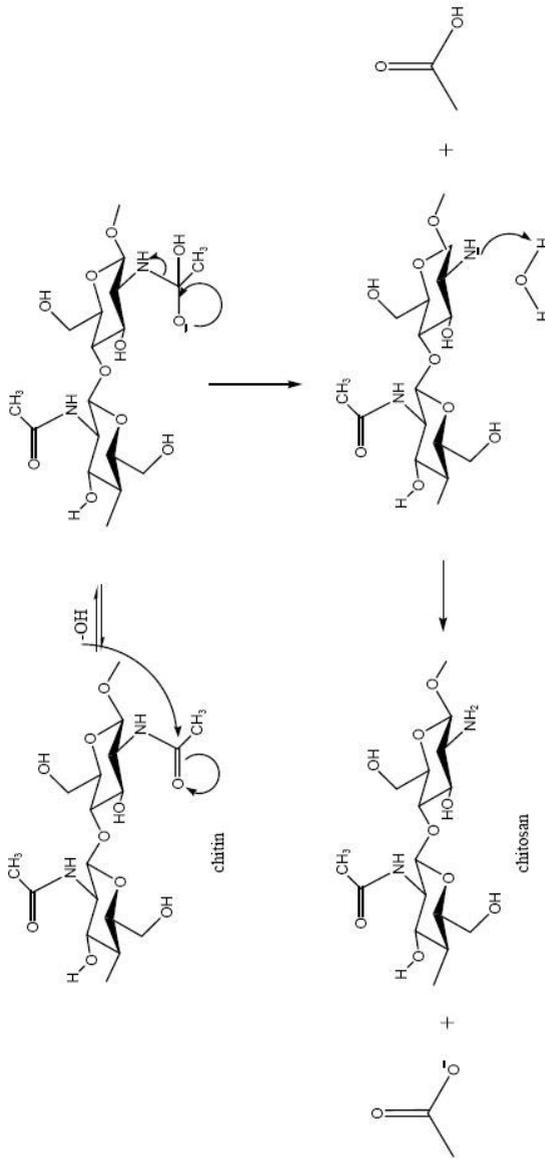
Dari reaksi diatas dihasilkan produk CaCl_2 dan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ yang larut dalam air, sehingga dapat dipisahkan melalui penyaringan kulit udang. Endapan dicuci dengan aqua DM hingga pH netral. Endapan kemudian dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C. Pada proses ini diperoleh berat akhir 29,9482 gram dengan tekstur serbuk halus, berwarna coklat muda keputihan. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan mineral dalam limbah kulit udang cukup signifikan dari berat awalnya sebanyak 50,5090 gram. Perolehan rendemen akhir sebanyak 29,9482 gram adalah dalam bentuk serbuk biopolimer kitin murni. Kitin murni yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Kitin Hasil Proses Demineralisasi Kulit Udang

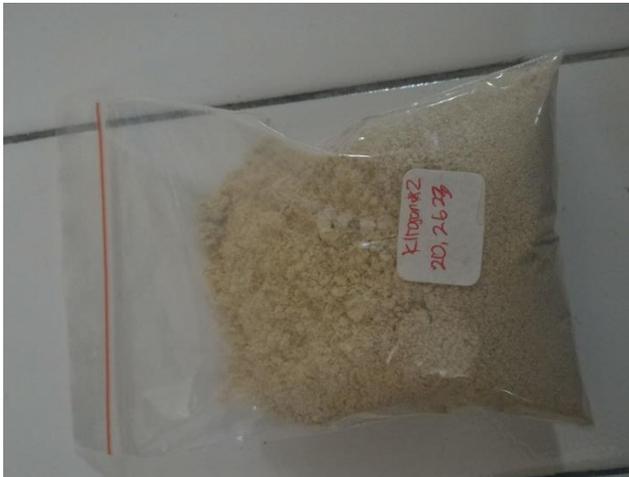
4.1.3 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Setelah proses demineralisasi selesai terhadap kitin yang sudah diperoleh kemudian dilakukan tahap deasetilasi. Deasetilasi merupakan tahap akhir pada isolasi kitosan pada limbah kulit udang yakni suatu metode untuk mengubah gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$) dengan menggunakan pereaksi basa kuat yakni NaOH dengan konsentrasi tinggi. Penggunaan NaOH bertujuan untuk memutuskan ikatan antara gugus asetil atom nitrogen, sehingga berubah menjadi gugus amina. Pemutusan ikatan diawali oleh serangan gugus hidroksil (OH^-) pada atom karbonil ($\text{C}=\text{O}$), kemudian muatan negatif oksigen pada atom karbon (pada gugus karbonil) mengalami penataan ulang dan akhirnya membentuk gugus amina dan garam natrium asetat sebagai produk samping. Gambar 4.2 merupakan mekanisme deasetilasi kitin menjadi kitosan.

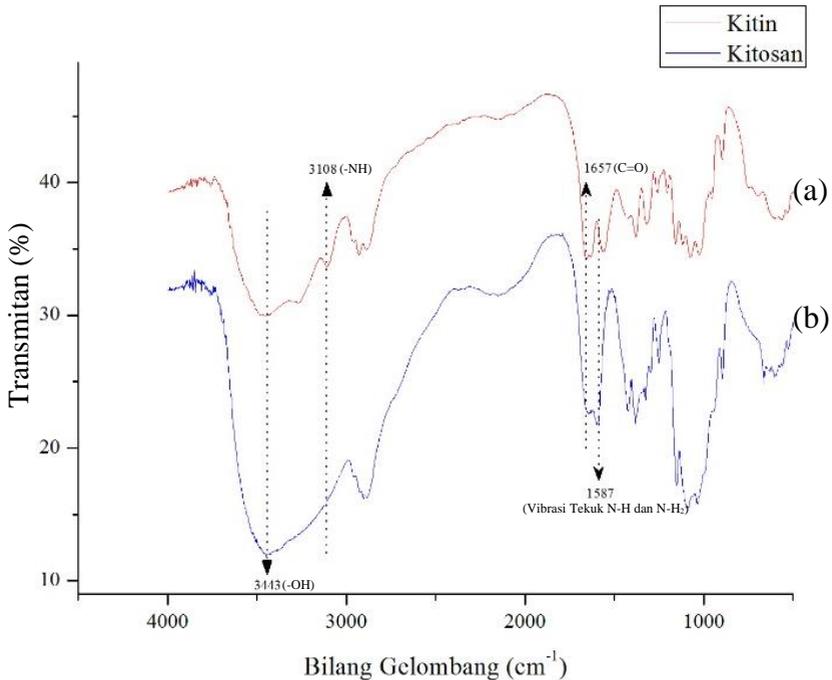


Gambar 4. 2 Mekanisme Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan (Champagne, 2008).

Pada tahap deasetilasi ini, kitin dicampur dengan larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1:10 (b/v) sambil dipanaskan pada suhu 120 °C selama 4 jam kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Pada kondisi ini reaksi deasetilasi dapat berjalan secara optimal karena reaksi dapat berjalan lebih cepat karena pergerakan molekul yang terjadi (Hong dkk, 2002). Tahap terakhir dari proses deasetilasi ini adalah pengeringan serbuk dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam. Diperoleh serbuk dengan tekstur serbuk halus, berwarna coklat muda keputihan dan agak berkilau yang memiliki berat 21,2893 gram. Pada tahap ini (lihat lampiran C) diperoleh nilai DD yang rendah dan tidak memenuhi ambang batas, yakni 58,9 %. Oleh karena itu dilakukan pengulangan tahap deasetilasi ini sekali lagi dan diperoleh nilai DD sebesar 70,22% dengan berat akhir sebanyak 20,2623 gram. Kitosan yang telah jadi dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4. 3 Kitosan Hasil Proses Deasetilasi Kitin



Gambar 4. 4 Grafik Spektra FTIR (a). Kitin; (b). Kitosan

Untuk memastikan kemurnian kitosan, maka dilakukan analisis FTIR untuk membedakan pergeseran bilangan gelombang antara kitin dan kitosan, serta menentukan besarnya tingkat derajat deasetilasi (DD) transformasi kitin menjadi kitosan. Gambar 4.4 diatas memperlihatkan hasil karakterisasi FTIR antara kitin dan kitosan.

Berdasarkan Gambar 4.4 terlihat bahwa spektra FTIR kitin muncul pada puncak serapan bilangan gelombang 3443 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur gugus -OH . Munculnya serapan pada bilangan gelombang 1657 cm^{-1} menunjukkan adanya pita amida I (vibrasi ulur C=O) dan juga menandakan keberadaan gugus asetil. Bilangan gelombang 3108 cm^{-1} merupakan serapan dari amida II (tekuk asimetrik -NH).

Keberhasilan terbentuknya gugus amina (kitosan) ini dapat ditentukan secara kualitatif dan kuantitatif. Penentuan kualitatif dapat dilakukan dengan cara melihat perbandingan puncak yang muncul pada spektrum FTIR antara kitin dan kitosan. Sedangkan penentuan kuantitatif dilakukan dengan cara menghitung derajat deasetilasi kitosan. Derajat deasetilasi merupakan parameter mutu kitosan yang menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari rendemen kitin maupun kitosan. Semakin tinggi derajat deasetilasinya, semakin kuat ikatan hidrogennya dan gugus asetil yang terdeasetilasi menjadi gugus amina juga semakin banyak (Ma dkk, 2013). Besarnya derajat deasetilasi dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yakni kuantitas konsentrasi NaOH, lama pengadukan, dan tingginya suhu perlakuan. Penentuan nilai derajat deasetilasi dapat dilakukan dengan metode *base line* pada spektra FTIR (Khan, 2002). Perhitungan tersebut membandingkan puncak serapan bilangan gelombang gugus amida, yakni sekitar 1657 cm^{-1} yang merupakan ciri khas puncak serapan kitin terhadap puncak serapan gugus hidroksil di sekitar 3443 cm^{-1} yang merupakan ciri khas puncak serapan kitosan.

4.2 Sintesis Membran Komposit Kitosan/ Montmorilonit - Glutaraldehid

Sintesis membran komposit kitosan/montmorilonit-glutaraldehid dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Kitosan bertindak sebagai matriks, MMT sebagai *filler*, dan glutaraldehid sebagai zat adiktif. Sedangkan untuk pelarutnya menggunakan CH_3COOH karena asam asetat mampu melarutkan kitosan dengan mudah. Selain itu CH_3COOH juga dapat dihasilkan kembali saat reaksi berakhir sehingga tidak mengubah struktur dasar polimer.

Pada penelitian ini MMT yang telah dicampur dengan asam asetat kemudian dimasukkan dalam *ultrasonic cleaner* terlebih dahulu sebelum dicampurkan dengan campuran kitosan-asam asetat. Tujuan dilakukannya ultrasonik adalah untuk

menghilangkan gelembung sehingga interaksi antara matriks kitosan dan filler dapat maksimal. Glutaraldehyd dilarutkan terlebih dahulu dalam asam asetat pada suhu $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* sebelum ditambahkan pada campuran kitosan/MMT untuk mempermudah sintesisnya. Setelah itu campuran dicetak pada *plastic dish* dan dikeringkan pada suhu ruang. Pengeringan dilakukan pada suhu ruang bertujuan untuk melepaskan molekul-molekul pelarut dengan cara perlahan yang akan mempengaruhi pembentukan pori. Pada proses ini terjadi difusi antara molekul pelarut CH_3COOH dengan molekul-molekul yang ada di udara yang akan menghasilkan membran dengan struktur asimetrik. Metode inversi fasa pengendalian uap ini menghasilkan pori pada membran yang ukurannya relatif kecil (Mulder, 1996). Setelah membran kering, membran dinetralkan dengan menggunakan NaOH dan aqua DM. Membran yang telah jadi dapat dilihat pada Gambar 4.5.



Gambar 4. 5 Membran Komposit Kitosan/MMT-Glutaraldehyd

Fungsi glutaraldehid pada sintesis membran ini adalah sebagai pengikat silang pada kitosan. Kitosan yang tidak berikat silang mempunyai kapasitas adsorpsi lebih besar daripada kitosan yang berikat silang, tetapi kitosan berikat silang mempunyai ketahanan fisik yang lebih baik terhadap asam dari pada kitosan tak berikat silang (Huawen dkk, 2013).

4.3 Karakterisasi Membran

4.3.1 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Untuk memastikan kemurnian kitosan yang didapatkan, maka perlu dilakukan uji *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* untuk mengetahui gugus fungsi apa saja yang terkandung di dalam membran. Gambar 4.4 memperlihatkan hasil karakterisasi FTIR antara kitin dan kitosan.

Berdasarkan Gambar 4.4 (a) terlihat bahwa spektra FTIR kitin muncul puncak serapan pada bilangan gelombang 3443 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur gugus -OH . Munculnya serapan pada bilangan gelombang 1657 cm^{-1} menunjukkan pita amida I (vibrasi ulur C=O) dan juga menandakan keberadaan gugus asetil. Bilangan gelombang 3108 cm^{-1} merupakan serapan dari amida II (tekuk asimetrik -NH) (Ariyanti, 2013). Pada Gambar 4.4 (b) keberadaan polimer kitosan ditandai dengan adanya perubahan puncak serapan disekitar 3440 cm^{-1} yang menjadi lebih lebar dan bergeser ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil yang menunjukkan vibrasi ulur gugus -OH , serta tidak munculnya serapan pada 3108 cm^{-1} yang mengindikasikan bahwa telah terjadi proses deasetilasi. Masih munculnya serapan amida I (vibrasi ulur C=O) yang semakin kecil pada spektra FTIR kitosan di 1657 cm^{-1} dan semakin meningkatnya serapan pada daerah 1587 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk (N-H) dan (-NH_2) yang mengindikasikan lepasnya gugus asetil dari kitin (Ramadhan dkk, 2012). Berdasarkan analisis gugus fungsi di atas, pada penelitian ini kitosan telah terbentuk dengan baik.

4.3.2 Analisis Daya Serap Air dan Metanol

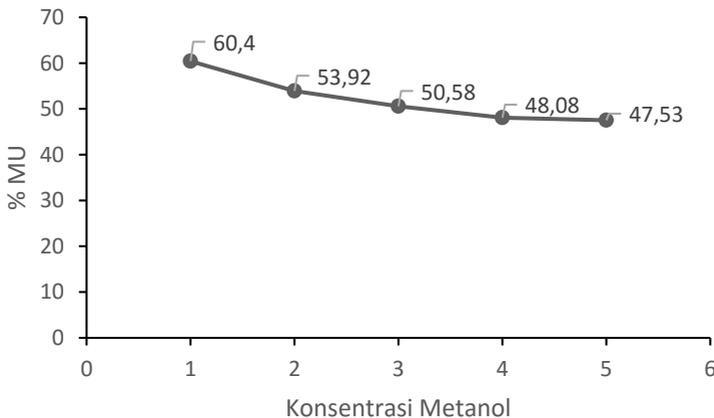
Salah satu sifat fisis membran yang tidak kalah penting dan cukup signifikan untuk mempengaruhi efisiensi kinerja membran adalah tingkat penyerapannya terhadap air dan metanol. Untuk mengetahui hal tersebut maka dilakukan analisis daya serap air dan metanol terhadap membran. Langkah pertama adalah mengisi masing-masing tabung reaksi besar dengan satu cairan, yakni air, metanol 1, 2, 3, 4, dan 5 M. Selanjutnya dibuat 6 potongan membran kecil berukuran kurang lebih 1 cm x 1 cm kemudian ditimbang dan dicatat. Membran yang sudah ditimbang direndam dalam masing-masing tabung reaksi besar yang telah berisi cairan. Perendaman dilakukan selama 24 jam pada suhu ruang. Setelah 24 jam, membran dikeringkan dengan menggunakan tisu dan langsung ditimbang.

Hasil uji daya serap air diperoleh berat membran kering sebesar 0,0179 gram dan berat membran basah sebesar 0,0273 gram. Dengan menggunakan persamaan 2.4 diperoleh nilai daya serap air sebesar 52,51%. Hasil analisis daya serap metanol dapat dilihat pada lampiran D. Hasil perhitungan daya serap metanol tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1 Nilai Presentase Daya Serap Metanol

Konsentrasi	W_{kering} (g)	W_{basah} (g)	<i>Methanol uptake</i> (%)
1	0,0255	0,0409	60,40
2	0,0191	0,0294	53,92
3	0,0170	0,0256	50,58
4	0,0314	0,0465	48,08
5	0,0223	0,0329	47,53

Dibuat grafik berdasarkan konsentrasi metanol terhadap prosentase daya serap metanol dari data Tabel 4.1. Gambar 4.6 memperlihatkan pengaruh konsentrasi metanol terhadap nilai presentase daya serap metanol.



Gambar 4. 6 Kurva Variasi Konsentrasi Metanol Terhadap Nilai Presentasi Daya Serap Metanol

Gambar 4.6 memberikan informasi mengenai nilai persentase daya serap metanol cenderung menurun dari konsentrasi metanol rendah ke tinggi. Dengan kata lain, prosentase daya serap metanol berbanding terbalik dengan konsentrasi metanol. Semakin tinggi konsentrasi metanol maka prosentase daya serap metanol nya akan semakin rendah. Hal ini karena montmorillonit lebih bersifat hidrofobik dari pada kitosan dan penambahan glutaraldehid dapat meningkatkan kekakuan rantai kitosan, sehingga mampu menurunkan kemampuan menyerap molekul pelarut (air dan metanol).

Penambahan montmorillonit dan konsentrasi glutaraldehid pada kitosan murni hampir secara rata-rata dapat menurunkan sifat daya serap air dan metanol dari membran komposit CS/MMT-GA. Sementara penambahan konsentrasi glutaraldehid menghasilkan nilai persentase CS/MMT-GA yang cukup anomali, bukan linieritas (Umar, 2015).

Penambahan montmorillonit dan glutaraldehid sebagai *crosslinking* dapat menurunkan sifat adhesif antara matriks kitosan

termodifikasi glutaraldehid terhadap *filler* montmorilonit. Peningkatan daya serap air dan metanol disebabkan oleh interaksi matriks kitosan termodifikasi glutaraldehid terhadap filler montmorillonit menjadi lemah, sehingga meningkatkan sifat kohesif membran komposit termodifikasi glutaraldehid untuk menyerap air maupun metanol. Terbentuknya *crosslinking* dapat mengurangi ikatan hidrogen dan memperlemah interaksi pada rantai kitosan, sehingga menyebabkan molekul air lebih mudah menerobos membran (Zhang dkk, 2013).

4.3.3 Permeabilitas Metanol

Uji permeabilitas metanol digunakan untuk mengetahui kemampuan membran dalam menahan molekul metanol supaya tidak bisa lewat. Penentuan permeabilitas metanol membran komposit dilakukan dengan metode kerapatan menggunakan piknometer. Konsentrasi metanol yang lewat melalui membran dihitung berdasarkan berkurangnya nilai kerapatan air akibat adanya molekul metanol. Sehingga pada pengukuran menggunakan piknometer, masa air cenderung menurun seiring dengan lamanya perlakuan uji permeabilitas. Uji permeabilitas perlu dilakukan karena jumlah molekul metanol yang banyak melewati membran dapat menyebabkan penurunan voltase DMFC, sehingga mengganggu kinerja sel bahan bakar (Marita, 2011).

Pada uji permeabilitas ini, membran dipotong dengan gunting membentuk lingkaran dengan diameter 1 cm. Kemudian membran diletakkan ditengah sebagai penghalang antara kompartemen A (metanol) dan kompartemen B (air) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1. Setiap 20 menit, kompartemen B diambil sesuai ukuran piknometer kemudian ditimbang. Proses perhitungan berat menggunakan piknometer dilakukan hingga menit ke 100 atau setelah mendapatkan 5 data.

Data yang telah didapatkan kemudian diolah untuk mendapatkan nilai permeabilitas. Perhitungan permeabilitas dapat dilihat pada Lampiran E. Tabel 4.2 memperlihatkan nilai

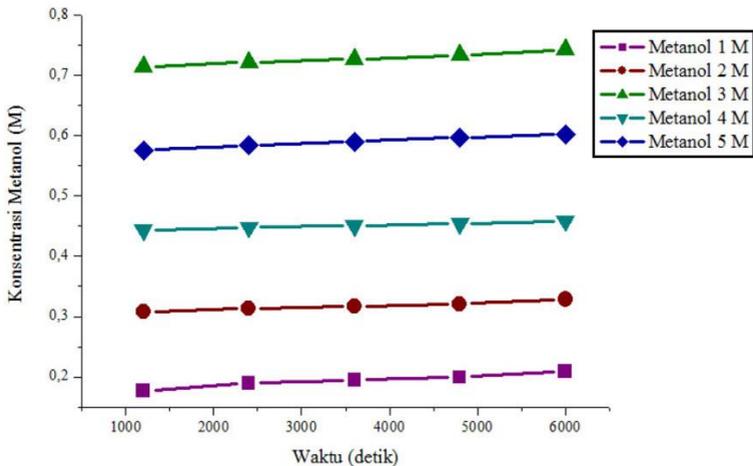
permeabilitas metanol membran CS/MMT-GA. Nilai permeabilitas metanol terendah diperoleh oleh konsentrasi metanol 5 M. Secara umum dapat terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi metanol dapat menurunkan permeabilitas metanol membran komposit.

Tabel 4. 2 Nilai Permeabilitas Metanol Membran CS/MMT-GA

Ca (M)	V (mL)	L (cm)	A (cm ²)	S (Ms ²)	Permeabilitas (x 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹)
1	60	0,02	3,14	6,197E-06	23,6815
2	60	0,02	3,14	4,033E-06	7,707
3	60	0,02	3,14	5,567E-06	7,0913
4	60	0,02	3,14	5,683E-06	5,42993
5	60	0,02	3,14	2,965E-06	2,26624

Berdasarkan data yang diperoleh membran komposit kitosan yang menggunakan konsentrasi metanol 5 M menghasilkan permeabilitas yang paling rendah yakni $2,26624 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Permeabilitas metanol ini masih lebih rendah dibandingkan dengan Nafion $10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Li Y. S dkk, 2010). Perbedaan secara fisik dan kimia antara kitosan dan Nafion dapat menyebabkan perbedaan yang jelas pada sifat permeabilitas metanol.

Secara keseluruhan penentuan permeabilitas metanol untuk semua membran diperoleh berdasarkan kemiringan slope pada masing-masing kurva yang ditunjukkan oleh Gambar 4.7.



Gambar 4. 7 Kurva Hubungan Waktu Terhadap Konsentrasi Metanol Membran CS/MMT-GA

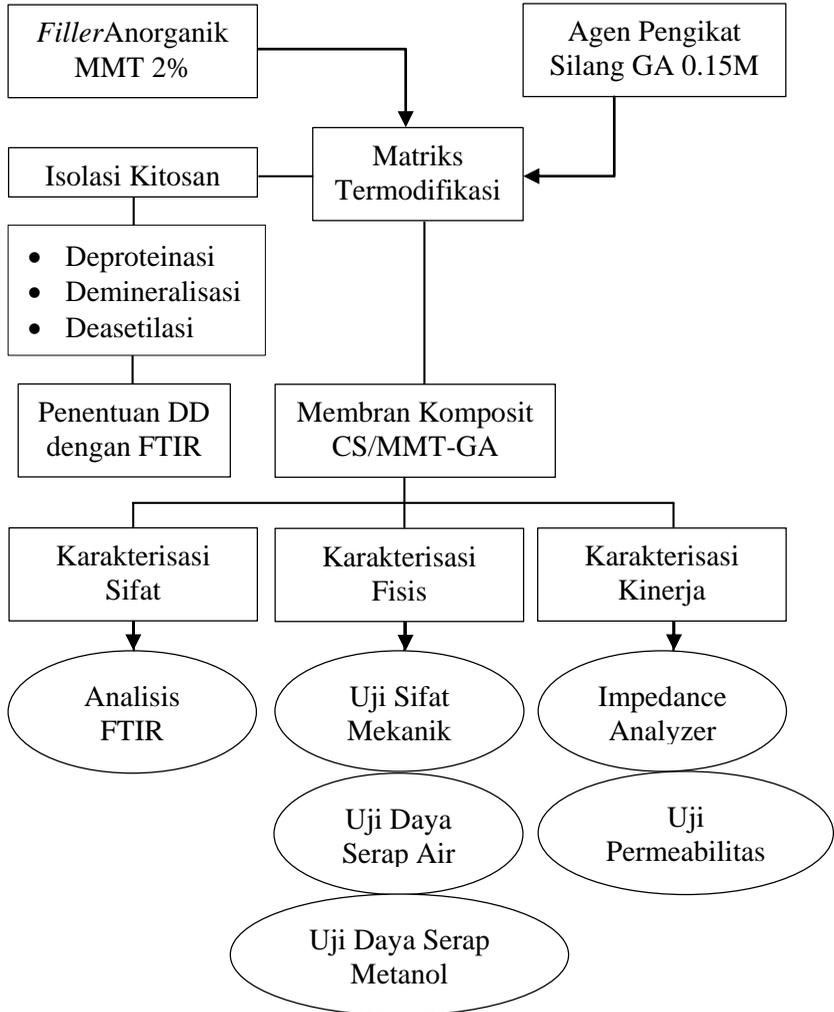
Penambahan *filler* monmorillonit pada kitosan mengakibatkan penurunan permeabilitas yang cukup drastis. Penurunan ini disebabkan oleh pendispersian partikel anorganik meningkatkan jumlah jalur berliku (*path length and tortuosity*) permeasi metanol, sehingga membuat molekul metanol sulit untuk melewati membran sementara sifat alami hidrofilik yang dimiliki montmorilonit meningkatkan kemampuan membran untuk lebih mengutamakan lewatnya molekul air melalui pori. Penambahan montmorilonit meningkatkan kekakuan pada molekul matriks kitosan dan menekan volume antara rantai polimer, sehingga mengurangi kemampuan *swelling* dan daya serap metanol (Wu dkk, 2007).

Penambahan glutaraldehid dapat meningkatkan ketahanan membran terhadap metanol, sehingga dapat menurunkan harga permeabilitas membran kompoist CS/MMT-GA. Fakta ini mungkin disebabkan oleh semakin banyaknya ikatan silang yang terbentuk antara glutaraldehid dan matriks kitosan dan sebagai akibat lanjutnya semakin meningkatkan kompatibilitas membran.

Penurunan permeabilitas metanol membran komposit juga disebabkan oleh pembentukan jalur berliku (*thoutorus phatway*) dan peningkatan kekakuan membran. Ikatan silang yang terbentuk adalah antara gugus amina bebas ($-NH_2$) dari kitosan dengan gugus ($-C=O$) glutaraldehid sehingga secara praktis akan berpengaruh terhadap kerapatan struktur ikatan silang.

Pada dasarnya, penurunan daya serap metanol dan permeabilitas metanol selalu seiring dengan meningkatnya jumlah konsentrasi glutaraldehid yang ditambahkan pada membran komposit. Hal ini dapat terjadi karena penambahan glutaraldehid bisa membentuk struktur ikatan silang yang tersusun lebih rapat dalam membran komposit, sehingga hampir tidak ada ruang yang tersedia pada membran komposit untuk melewati metanol, dan secara otomatis dapat mempersempit jalur *transport* metanol untuk melewati membran komposit tersebut (Xiong dkk, 2008). Dengan demikian dapat dikatakan bahwa membran komposit tersebut menjadi resisten terhadap daya dorong (*driving force*) oleh pergerakan metanol.

LAMPIRAN A SKEMA KERJA



Gambar A. 1 Bagan Prosedur Preparasi Serbuk Kulit Ungud

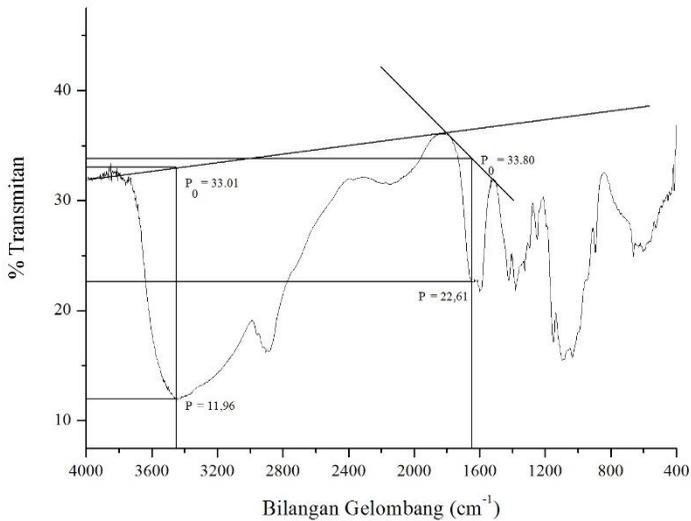
LAMPIRAN B
PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

- 1. Pembuatan Larutan NaOH 3,5% sebanyak 1000 mL**
Ditimbang 35,0070 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquaDM sampai batas dalam labu takar 1000 mL.
- 2. Pembuatan Larutan NaOH 50% sebanyak 500 mL**
Ditimbang 249,9974 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 500 mL
- 3. Pembuatan Larutan NaOH 1,0 M sebanyak 100 mL**
Ditimbang 4,0100 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.
- 4. Pembuatan Larutan HCl 1,0 N sebanyak 1000 mL**
Dipipet HCl pekat (konsentrasi = 37%, $\rho = 1,12$ gr/mL) sebanyak 88 mL, lalu diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 1000 mL.
- 5. Pembuatan Larutan CH₃COOH 2% sebanyak 500 mL**
Dipipet 10 mL CH₃COOH pekat (konsentrasi = 100%), lalu diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu takar 500 mL.
- 6. Pembuatan Larutan Glutaraldehid (C₅H₈O₂) 0,15 M sebanyak 100 mL**
Dipipet 5,66 mL C₅H₈O₂ pekat (konsentrasi = 25%), lalu diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.

7. Pembuatan Larutan Metanol (CH_3OH) 5,0 M sebanyak 100 mL

Dipipet 20,5 mL metanol p.a (konsentrasi = 99,5% ; $\rho = 0,7918$ gr/mL), lalu diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.

LAMPIRAN C
PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN
DENGAN METODE *BASELINE*



Gambar C.1 Penentuan Derajat Deasetilasi Kitosan Dengan Metode *Baseline* FTIR

Rumus Perhitungan Derajat Deasetilasi adalah :

$$A = \log \frac{P_0}{P} \text{ dan } \%DD = \left\{ 1 - \left[\frac{A_{1648}}{A_{3349}} \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100\%$$

Dimana: A = absorban

P₀ = % Transmittan pada garis dasar

P = Transmittan pada puncak maksimum

A₁₆₄₈ = serapan gugus amida

A₃₃₄₉ = serapan gugus hidroksil

1,33 = konstanta untuk kitin yang terdeasetilasi sempurna

Berdasarkan spektra FTIR kitosan di atas, maka prosentase DD dapat dihitung sebagai berikut:

$$A_{3349} = \log \frac{33,01}{11,96} = 0,4409$$

$$A_{1648} = \log \frac{33,80}{22,61} = 0,1746$$

$$\begin{aligned} \text{Sehingga: \%DD} &= \left\{ 1 - \left[\frac{0,1746}{0,4409} \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100\% \\ &= \{ 1 - 0,2977 \} \times 100\% \\ &= 70,22\% \end{aligned}$$

LAMPIRAN D

PERHITUNGAN DAYA SERAP AIR DAN METANOL

1. Daya Serap Air

Presentase daya serap air dapat dihitung dengan persamaan (D.1)

$$\text{Daya serap air (\%)} = \frac{W_{\text{basah}} - W_{\text{kering}}}{W_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

W_{basah} merupakan berat membran setelah direndam dalam aqua DM selama 24 jam, sedangkan W_{kering} adalah berat membran sebelum direndam dalam aqua DM. Berikut ini adalah perhitungan daya serap air nya:

$$\text{Daya serap air (\%)} = \frac{0,0273 - 0,0179}{0,0179} \times 100\% = 52,51\%$$

2. Daya Serap Metanol

Presentase *Methanol Uptake* dihitung dengan persamaan (D.2)

$$\text{Daya serap metanol (\%)} = \frac{W_{\text{basah}} - W_{\text{kering}}}{W_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (\text{D.2})$$

W_{basah} merupakan berat membran setelah direndam dalam metanol selama 24 jam, sedangkan W_{kering} adalah berat membran sebelum direndam dalam metanol. Berikut ini adalah perhitungan daya serap metanol untuk metanol 5 M:

$$\text{Daya serap metanol (\%)} = \frac{0,0329 - 0,0223}{0,0223} \times 100\% = 47,53\%$$

Perhitungan selanjutnya dapat dilihat pada tabel D.1

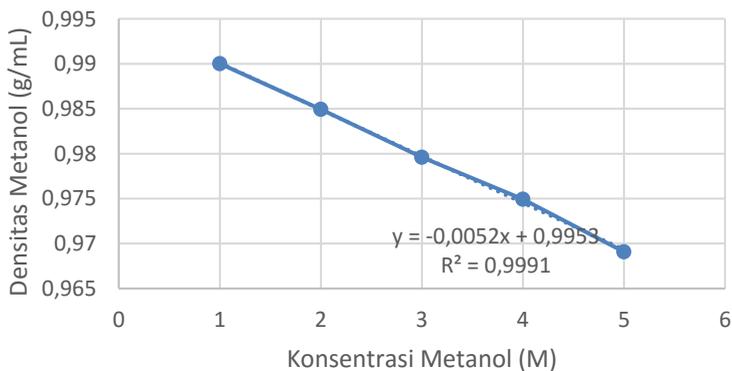
Tabel D.1 Hasil Perhitungan Nilai Presentase Daya Serap Metanol

Konsentrasi	W_{kering} (g)	W_{basah} (g)	<i>Methanol uptake</i> (%)
1	0,0255	0,0409	60,40
2	0,0191	0,0294	53,92
3	0,0170	0,0256	50,58
4	0,0314	0,0465	48,08
5	0,0223	0,0329	47,53

LAMPIRAN E

PERHITUNGAN HARGA PERMEABILITAS METANOL

1. Kurva Standar Kalibrasi antara Konsentrasi Metanol terhadap Densitas Metanol



Gambar E. 1 Kurva Standar Kalibrasi: Konsentrasi Terhadap Densitas Metanol

2. Perhitungan Densitas Metanol (pada Kompartemen B) Persamaannya adalah:

$$\text{densitas} = \frac{\text{Berat total (pikno+sampel)} - \text{Berat pikno kosong}}{\text{volume piknometer}} \quad (\text{E.1})$$

$$\text{Berat piknometer kosong} = 16,9483 \text{ gram}$$

$$\text{Volume piknometer} = 10,366 \text{ mL}$$

Berikut ini adalah contoh perhitungan untuk konsentrasi metanol 1M:

$$\begin{aligned} \text{Densitas} &= \frac{27,0828 \text{ gram} - 16,9483 \text{ gram}}{10,366 \text{ mL}} \\ &= 0,977667 \end{aligned}$$

Perhitungan konsentrasi lainnya dapat dilihat pada tabel E.

Tabel E. 1 Hasil Perhitungan Densitas Metanol Lainnya

[CH ₃ OH]	Waktu (detik)	Berat Total (g)	Berat Pikno (g)	Volume pikno (mL)	Berat larutan (g)	Densitas larutan (g/mL)
1	1200	27,25604	16,9483	10,366	10,30774	0,9943794
	2400	27,25537	16,9483	10,366	10,30707	0,9943152
	3600	27,25509	16,9483	10,366	10,30679	0,9942884
	4800	27,25483	16,9483	10,366	10,30653	0,994263
	6000	27,2543	16,9483	10,366	10,306	0,9942122
2	1200	27,24899	16,9483	10,366	10,30069	0,9936996
	2400	27,24868	16,9483	10,366	10,30038	0,9936701
	3600	27,24849	16,9483	10,366	10,30019	0,9936514
	4800	27,2483	16,9483	10,366	10,3	0,9936327
	6000	27,24788	16,9483	10,366	10,29958	0,9935925
3	1200	27,23456	16,9483	10,366	10,28626	0,9923077
	2400	27,23412	16,9483	10,366	10,28582	0,9922649
	3600	27,23379	16,9483	10,366	10,28549	0,9922328
	4800	27,2334	16,9483	10,366	10,2851	0,9921954
	6000	27,23312	16,9483	10,366	10,28482	0,9921688
4	1200	27,22709	16,9483	10,366	10,27879	0,9915867
	2400	27,22667	16,9483	10,366	10,27837	0,9915466
	3600	27,22639	16,9483	10,366	10,27809	0,9915196
	4800	27,22605	16,9483	10,366	10,27775	0,9914863
	6000	27,22556	16,9483	10,366	10,27726	0,9914395
5	1200	27,24165	16,9483	10,366	10,29335	0,9929918
	2400	27,24144	16,9483	10,366	10,29314	0,9929715
	3600	27,24132	16,9483	10,366	10,29302	0,9929597
	4800	27,24111	16,9483	10,366	10,29281	0,9929394
	6000	27,24086	16,9483	10,366	10,29256	0,9929154

3. Perhitungan Konsentrasi Metanol (pada Kompartemen B)

Dari persamaan kurva standar kalibrasi yang telah diperoleh, yakni:

$$Y = -0,0052 (X) + 0,9953$$

Di mana: X = konsentrasi metanol; dan Y = densitas metanol, maka konsentrasi metanol sebagai (X) pada kompartemen “B” untuk setiap membran dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$X = \frac{Y - 0,9953}{-0,0052}$$

Berikut ini adalah contoh perhitungan untuk konsentrasi metanol pada detik 1200 menggunakan Metanol 1 M harga Y = 0,99863, maka:

$$X = \frac{0,9943794 - 0,9953}{-0,0052} = 0,17704 \text{ mol/L}$$

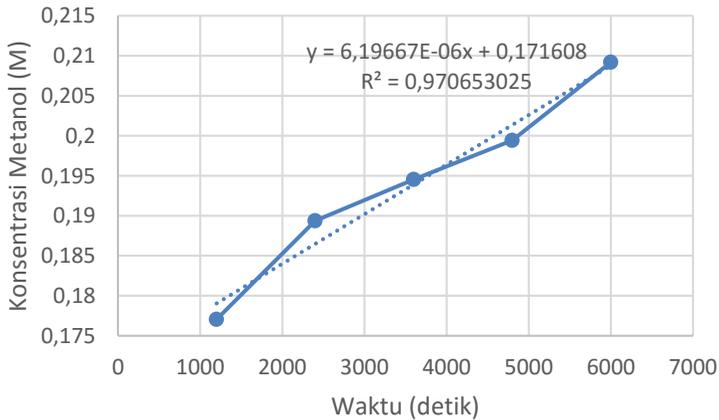
Untuk perhitungan yang lainnya dapat dilihat pada tabel E.2 dibawah ini

Tabel E. 2 Hasil Perhitungan Konsentrasi Metanol

[CH ₃ OH]	Densitas larutan (g/mL)	Konsentrasi Metanol (komp. B) (mol/L)
1	0,994379392	0,17704
	0,994315224	0,18938
	0,994288392	0,19454
	0,994263016	0,19942
	0,99421216	0,2092
2	0,993699648	0,30776
	0,993670112	0,31344
	0,993651392	0,31704
	0,993632672	0,32064
	0,993592528	0,32836
3	0,992307712	0,57544
	0,992264864	0,58368
	0,992232832	0,58984
	0,992195392	0,59704
	0,992168768	0,60216
4	0,99158668	0,7141
	0,99154664	0,7218
	0,9915196	0,727
	0,99148632	0,7334
	0,99143952	0,7424
5	0,992991824	0,44388
	0,992971544	0,44778
	0,992959688	0,45006
	0,992939408	0,45396
	0,992915384	0,45858

4. Perhitungan Harga Permeabilitas Metanol

Sebelum menghitung harga permeabilitas metanol dari masing-masing membran, maka terlebih dahulu dibuat kurva antara waktu dengan konsentrasi metanol. Sebagai contoh pembuatan kurva yang menggunakan konsentrasi Metanol 1 M:



Gambar E. 2 Kurva Hubungan Waktu Terhadap Konsentrasi Metanol Dengan Menggunakan Konsentrasi Metanol Awal 1 M

Dari kurva pada Gambar E.2 diketahui bahwa harga *slope* (S) = $6,19667 \times 10^{-6}$. Sehingga untuk menentukan harga permeabilitas metanol (DK) digunakan persamaan E.2

$$\text{Permeabilitas (DK)} = \frac{S \times V \times L}{A \times C_a} \quad (\text{E.2})$$

S = *slope* ($M \times s^2$) pada persamaan garis kurva

V = volume metanol (60 mL)

L = tebal membran (cm)

C_a = Konsentrasi awal metanol

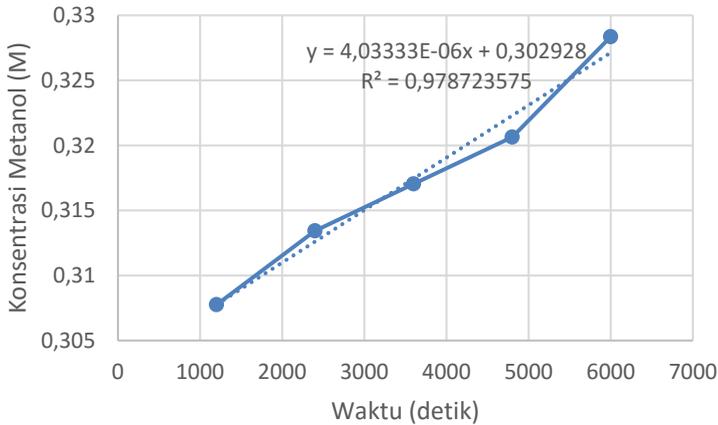
A = luas permukaan membran ($3,14 \text{ cm}^2$)

Dengan demikian, harga permeabilitas metanol pada membran komposit yang menggunakan konsentrasi awal metanol 1 M ($L=0,02$ cm) adalah:

$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas (DK)} &= \frac{6,19667 \times 10^{-6} \text{Ms}^2 \times 60 \text{mL} \times 0,02 \text{cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 1 \text{M}} \\ &= 2,36185 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Untuk harga permeabilitas metanol pada membran lain, perhitungannya dapat dilihat dibawah ini:

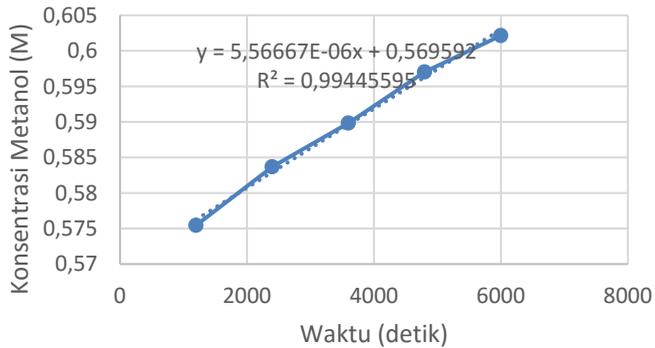
- a) Membran CS/MMT-GA dengan konsentrasi metanol awal = 2M ($L=0,02$ cm ; $S = 4,03333 \times 10^{-6} \text{ Ms}^2$)



Gambar E. 3 Kurva hubungan waktu terhadap konsentrasi metanol dengan menggunakan konsentrasi metanol awal 2 M

$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas (DK)} &= \frac{4,03333 \times 10^{-6} \text{Ms}^2 \times 60 \text{mL} \times 0,02 \text{cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 2 \text{M}} \\ &= 7,707 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

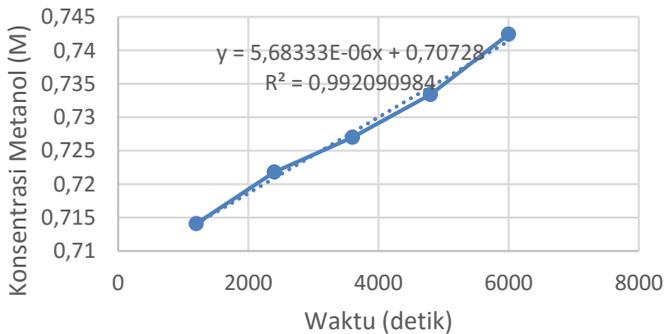
- b) Membran CS/MMT-GA dengan konsentrasi metanol awal 3M
($L = 0,02 \text{ cm}$; $S = 5,56667 \times 10^{-6} \text{ Ms}^2$)



Gambar E. 4 Kurva hubungan waktu terhadap konsentrasi metanol dengan menggunakan konsentrasi metanol awal 3 M

Sehingga, permeabilitas metanol (DK) = $7,0913 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

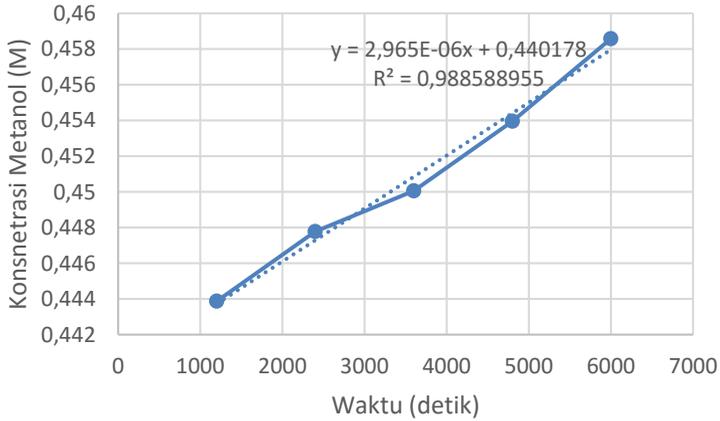
- c) Membran CS/MMT-GA dengan konsentrasi metanol awal 4M
($L = 0,02 \text{ cm}$; $S = 5,68333 \times 10^{-6} \text{ Ms}^2$)



Gambar E. 5 Kurva hubungan waktu terhadap konsentrasi metanol dengan menggunakan konsentrasi metanol awal 4 M

Sehingga, permeabilitas metanol (DK) = $5,68333 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

- d) Membran CS/MMT-GA dengan konsentrasi metanol awal 5M
($L = 0,02 \text{ cm}$; $S = 2,965 \times 10^{-6} \text{ Ms}^2$)



Gambar E. 6 Kurva hubungan waktu terhadap konsentrasi metanol dengan menggunakan konsentrasi metanol awal 5 M

Sehingga, permeabilitas metanol (DK) = $2,26624 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Melalui studi literatur, percobaan dan analisa yang telah dilakukan, dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Membran komposit (CS/GA-MMT) yang telah dibuat memiliki tampilan fisik berwarna coklat muda bening dan homogen. Selain itu tekstur membrannya keras dan kaku yang menandakan bahwa penambahan glutaraldehid sebagai pengikat silang pada membran komposit yang dibuat tercampur dengan baik
2. Daya serap metanol paling baik berdasarkan uji daya serap metanol diperoleh pada metanol dengan konsentrasi 5 M dengan nilai prosentase daya serap metanol sebesar 47,53%.
3. Permeabilitas paling baik diperoleh pada konsentrasi metanol 5 M dengan permeabilitas sebesar $2,2664 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.2 Saran

Untuk lebih meningkatkan sifat kinerja membran, perlu dilakukan modifikasi variasi konsentrasi metanol yang tinggi untuk mengetahui konsentrasi metanol yang paling baik pada uji permeabilitas dan daya serap metanol.

“Halaman ini sengaja dikosongkan.”

DAFTAR PUSTAKA

- Arico, A.S., Baglio V., Di Blasi A., Creti. P., Antonucci. V. 2003. *Influence of the Acid-Base Characteristics of Inorganic Filler on the High Temperature Performance of Composite Membranes in Direct Methanol Fuel Cells*. Solid State Ionics, Vol. 161, hal. 251-265.
- Ariyanti, Dhita. 2013. *Peran Filler Abu Layang Termodifikasi terhadap Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Fuel Cell*. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Bagotsky, V.S. 2006. *Fundamentals of Electrochemistry, 2nd edition*. A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. Russian Academy of Science Moscow, Russia
- Bassler. 1986. *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik Edisi Keempat*. Jakarta : Erlangga.
- Brine, C., Sandford, P., Zikakis, J. 1992. *Advances in chitin and chitosan*. Elsevier, New York.
- Chakrabarty, T., Mahendra Kumar & Vinod K. Shahi. 2010. *Chitosan Based Membranes for Separation, pervaporation and Fuel Cell Application*. Recent Development. Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research (CSIR), India.
- Champagne L. M., 2008. *The Synthesis of Water Soluble N-Acyl Chitosan Derivatives for Characterization as Antibacterial Agents*. Disertasi. Departement of Chemistry Louisiana State University.

- Christian, G.D. 1994. *Analytical Chemistry 5th Edition*. New York : John Wiley and Sons, Inc.
- Costamagna P, and S. Srinivasan. 2001. *Quantum Jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000; Part I Fundamental Scientific Aspects*. **Journal Power Sources**, 102, 242.
- Cui, Z., Xing W., Liu C., Liao J., Zhang H. 2009. *Chitosan/Heteropolyacid Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Power Sources**, 188, 24-9.
- Dashtimoghadam, E., Hasani-Sadrabadi, M. M., Moaddel, H. 2010. *Structural Modification of Chitosan Biopolymer as a Novel Polyelectrolyte Membrane for Green Power Generation*. **Polymers for Advanced Technologies**, 21,726-734.
- Dewan Energi Nasional Republik Indonesia. 2014. Outlook Energi Indonesia 2014. Jakarta: Dewan Energi Nasional.
- Doyle, M., Choi, S., Proulx, G. 2000, High-temperature proton conducting membrane based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites. “**Journal of Electrochemical Source**”, 147,347.
- Faheem, U. 2008. *Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, 39A, 2804-2814.
- Fessenden. 1994. *Kimia Organik Jilid 1*. Jakarta : Erlangga.
- Fu, Tiezhu., Zhiming Cui., Shangling Zhong C., Yuhua Shid., Chengji Zhaoa., Gang Zhanga., Ke Shaoa., Hui Naa., Wei, Xing. 2008. *Sulfonated poly(ether ether*

*ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, 185, 32-39.*

- Goncalves, V *et al.* 2005. *Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium. **Polimeros: Ciencia e Tecnologia***, vol 15, no 1, p 6-12.
- Gunawan, Hadi, Q. 2011. *Pengaruh variasi fraksi volume abu terbang (fly ash) sebagai penguat Al 6061 matrix composite terhadap sifat mekanik dan fisik metal matrix composite Al 6061-fly ash. **Seminar Nasional Tahunan Teknik Mesin (SNTTM)***, MIV-199-206.
- Harmita. 2006. *Analisis Fisika Kimia*. Jakarta : Departemen Farmasi FMIPA-UI.
- Hart, H. 1983. *Organic Chemistry A Short Course, 6th Edition*. Bouston, Houghton Mifflin Company.
- Hartanto, S., S. Handayani, L. Marlina, & Latifa. 2007. *Pengaruh Silika pada Membran Elektrolit Berbasis Polieteter Eter Keton. **Jurnal Sains materi Indonesia***, 8(3):205-208.
- Hasani-Sadrabadi, M.M., Dashtimoghadam, E., Majedi, F.S., Kabiri, K., Solati-Hashjin, M., Moaddel, H. (2010), "Novel nanocomposite proton exchange membranes based in Nafion® and AMPS-modified montmorillonite for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, Vol. 365 hal. 285-293.
- Hickner, M. A., H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, & J. E. McGrath. 2004. *Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). **Chemical Reviews***

- Hong, K. No & Samuel P., Meyers. 2002. *Crawfish Chitosan As a Coagulant in Recovery of Organic Compounds From Seafood Processing Streams*. **Agricultural and Food Chemistry**, 37, 580-583.
- Huawen H., John H.X., Hong H., Chan, A., Liang, H. 2013. *Glutaraldehyde Chitosan and Poly (vynil alcohol) Blends, and Fluorescence of their Nano-Silica Composite Film*. **Journal of Carbohydrate Polymers**, 91, 305-313
- Im, M. 2011. *Pembuatan dan Karakterisai Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Tesis. Semarang: Program Pascasarjana Universitas Diponegoro.
- Juhana, J., A.F. Ismail, T. Matsuura & M.N. A. Mohd Norddin. 2013. *Stability of SPEEK-Triaminopyrimide Polymer Electrolite Membrane for DMFC Application*. **Journal of Sains Malaysiana**, 42, 1671-1677.
- Kaban, J. 2009. *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Medan: Universitas Sumatera Utara.
- Khan T. A., Peh K.K., & Ch'hg. H.S. 2002. *Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan. The Influence of Analytical Methods*: **Journal Pharmacy Pharmaceutic Science**. 5 (3), 205-212.
- Khopkar. 2008. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta : Erlangga.
- Ladelta V. 2007. *Direct Methanol Fuel Cell: Baterai Laptop Tanpa Charger*.

- Lavorgna, Marino., Piscitelli, Filomena., Mangiacapra, Pasqualina., Bounocore, Giovanna G. 2010. *Study Of The Combined Effect Of Both Clay And Glycerol Plasticizer On The Properties Of Chitosan Films*. **Carbohydrate Polymers**, 92, 291-298.
- Li Y.S., Zhao T.S., Yang W.W. 2010. *Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 5656-5665.
- Lucia, U. 2014. *Overview on Fuel Cells*. **Journal of Renewable and Sustainable Energy** : Reviews, 30, 164-169.
- Luo, H., 2005. *A Thesis: Polymer/Nano-Inorganic Composite Proton Exchange Membranes for DMFC Application*. Departement of Chemistry, University of The Western Cape.
- Ma, Jia. & Yogeshwar, Sahai. 2013. *Chitosan biopolymer for fuel cell applications*. **Journal of Carbohydrate Polymers**, 92, 955 – 975.
- Marganof. 2003. *Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan*. (<http://rudict.topcities.com>) diakses 9 Oktober 2008
- Margono, T., dkk. 2000. *Pengawetan dan Bahan Kimia*. Jakarta : Menegristek Bidang Pendayagunaan dan Pemasyarakatan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi.
- Marita. 2011. *Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/ Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Thesis. Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro. Semarang.

- Markun dan Sulistiyani A. 2008. *CFC Cool and Fun With Chemistry Cara Jitu Jadi Kimiawan Muslim*. Penerbit Yayasan Nuansa Cendekia Bandung.
- Mulder, M. 1996. *Basic Principle of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher. “**Effect of Silane Treatment on The Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposite**, *Material Science and Engineering*, 526, 74-78
- Muliawati, E. C. 2012. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Nanofiltrasi untuk pengolahan air*. Tesis. Semarang: Magister Teknik Kimia Universitas Diponegoro.
- Nugroho, A., Dwi Nurhayati, N., & Utami, B. 2011. *Sintesis dan Karakterisasi Membran Kitosan untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat*. **Jurnal Molekul**, Vol. 6, No. 2, 123-36.
- Osifo, O.P & Masala, A. 2010. *Characterization of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Applications with H₂SO₄ Modified Chitosan Membrane*. **Journal of Power Sources**, 195, 4915-4922.
- Othman, M.H.D., Ismail, A.F., dan Mustafa, A. 2010. *A review: Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for DMFC Application*. **Malaysian Polymer Journal**, vol.5, no.2, p1-36.
- Pramono, E., P. S. A. Prabowo, C. Purnawan, & J. Wulansari. 2012. *Pembuatan dan Karakterisasi Kitosan Vanilin Sebagai Membran Polimer Elektrolit*. **Jurnal Penelitian Kimia**, 8(1):70-78.

- Pratt, D.Y., Wilson, L.D., & Kozinki, J.A. 2013. *Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymers*. **Journal of Colloid and Interface Science**, 395, 205-211.
- Purwanti, A. 2010. *Analisis Kuat Tarik dan Elongasi Plastik Kitosan Terplastisasi Sorbitol*. **Jurnal Teknologi**, 3(2):99-106
- Rahmatullah, A. 2013. *Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi*. Tesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Ramadhan, L.O.A.N., Radiman C.L., Suendo, V., Wahyuningrum, D., Valiyaveetil, S. 2012. *Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Complex N-Succinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membranes*. **Procedia Chemistry**, 4, 114-122
- Rikukawa, M. and Sanui, K. 2000. *Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membrane Based on Hydrocarbon Polymers*. **Prog.Polym.Sci.**, (25): 1463-1502.
- Sagle, A., & Freeman, B. 2005. *Fundamentals of Membranes for Water Treatment*. University of Texas, Austin.
- Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. 2005. *Synthesis and Characterization of poly(vinyl alcohol)-based membranes for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Applied Polymer Science**, 95, 1154-1163.

- Sopiana, R.D. 2005. *Challenges and Future Developments in Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. **Journal Renewable Energy**, 31(5): 719-729.
- Spohr, E., 2005. *Proton Transport In Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, In Ionic Soft Matter: Modern Trends In Theory and Application*. **Springer, Dordrecht, Netherland**, 361-379.
- Srinivasan, S. 2005. *Fuel Cells: Fundamentals to Applications*. Springer-Verlag, New York.
- Sudjadi. 1988. *Metode Pemisahan*. Yogyakarta: Konsius
- Suhada A, 2001. *Fuel Cell sebagai Penghasil Energi Abad 21*. Jurnal Teknik Mesin Fakultas Teknologi Industri Jurusan Teknik Mesin Universitas Kristen Petra Surabaya.
- Thatte, MR. 2004. *A Dissertation : Synthesis and Antibacterial Assessment of Water-Soluble Hydrophobic Chitosan Derivatives Bearing Quaternary Ammonium Functionality*. Louisiana State University.
- Tohidian, M., Ghaffarian, S, R., Seyed Emadodin, Shakeri., Erfan Dashtimoghadam., Mahdi, M., Hasani, S. 2013. *Organically Modified Montmorillonite and Chitosan-phosphotungstic Acid Complex Nanocomposites As High Performance Membranes For Fuel Cell Applications*. **J Solid State Electrochem**, 17, 2123-2137.
- Tripathi, B.P., Shahi, V. K. 2011. *Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*. "**Progress in Polymer Science**", 36, 945-979.

- Thermo Nicolet. 2001. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. USA.
- Umar, Sudir. 2015. *Pengaruh Variasi Konsentrasi Glutaraldehid Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit (Kitosan-Montmorilonit) Untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Tesis. Surabaya: Program Magister Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Vaghari, H., H. J. Malmiri, A. Berenjian, & N. Anarjan. 2013. *Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cells*. *Sustainable Chemiccal Process*, 1-16
- Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T. 2003. *Ionic conductivity of chitosan membranes*. "**Polymers**", 44, 1057-1065.
- Winataputra, D.S. 2010. *Peningkatan Konduktifitas Bahan Konduktor Superionik (LiBr)_{0,5} (Montmorillonit K-10)_{0,5} dengan Proses Iradiasi Sinar γ dan Difusi Ionik*. **Indonesia Journal of Materials Science**. Vol. 11, No. 3, hal. 150-154.
- Wu H., Zheng B., Zheng X., Wang J., Yuan W. & Jiang Z. 2007. *Surface Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Power Sources**, 188, 30-37.
- Xiong, Y., Xiang, Y., Xiu, R., Lu, S. 2013. *Development of Cesium Phosphotungstate Salt and Chitosan Composite membrane for Direct Methanol Fuel Cells*. **Carbohydrate Polymers**, 98, 233-240.
- Yang, C. C., 2011. *Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/ montmorillonite/ poly(styrene sulfonic acid)*

proton-conducting composite membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 4419-4431.

Yoonoo, C., Craig P. Dawsonb., Edward P.,L. Robertsb. & Stuart M. Holmesb. 2011. *Nafion®mordenite composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance.* **Journal of Membrane Science** 369, 367-374

Yudhapratama, Ersan dkk. 2010. *Penentuan Keberadaan Zat Aditif pada Plastik Kemasan Melalui Perlakuan Pemanasan pada Spektrometer IR.* Bandung : UPI.

Zaidi, S.M.J., Matsuura, T. 2009. *Polymer Membranes for Fuel Cells.* USA: Spinger.

Zhang, X., Jin, X., Chenyan Xu, Xinyuan Shen. 2013. *Preparation and Characterization of Glutaraldehyde Crosslinked Chitosan Nanofiltration Membrane.* **Journal of Polymer Science.** 128: 3665-3671.

BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Akmal Januar Pratama. Lahir di Serang pada tanggal 27 Januari 1994. Merupakan putra pertama dari Bapak Sudarma dan Ibu Husniah. Penulis mengawali pendidikan formal di SDN 2 Cilegon, SMPN 1 Cilegon dan SMAN 1 Cilegon. Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS terdaftar dengan NRP 1412 100 108. Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi di bawah bimbingan Bapak Lukman Atmaja,

M.Si., Ph.D. Selama menempuh pendidikan, penulis pernah aktif dalam kepanitian Chemistry Week 6th pada tahun 2014 dan menjabat sebagai koordinator tim website pada tahun selanjutnya diberikan amanah untuk membimbing junior dalam mengelola website untuk Chemistry Week 7th. Selain itu, pada tahun 2015 penulis juga aktif dalam kegiatan PIMNAS (Pekan Ilmiah Mahasiswa Nasional) yang diselenggarakan oleh DIKTI, ide penulis bersama timnya yang berjudul Website AKUMARU.com sebagai Pusat Promosi dan Pencarian Info LOMBA (Lowongan Kerja, Kompetisi, Beasiswa, dan Acara) berhasil lolos untuk didanai oleh DIKTI untuk direalisasikan, karya ini akhirnya hidup sampai sekarang. Selama bulan Agustus 2015 penulis mendapatkan pelatihan Job Training di PT BP Petrochemicals Indonesia departement lab, selama pelatihan ini penulis mendapatkan banyak ilmu yang bermanfaat khususnya tentang aplikasi penggunaan instrumen di industri. Pada tahun 2016 penulis mengikuti pelatihan ISO 9001 yang diselenggarakan oleh Triger Dinamika Indonesia di kampus ITS.

Email : akumaru2701@gmail.com

Telp. : 0896 506 10101