



TESIS SK-142502

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN
KOMPLEKS KOMPOSIT KITOSAN-ASAM
FOSFOTUNGSTAT/ MONMORILONIT
TERMODIFIKASI SILAN UNTUK APLIKASI DMFC**

**DIAN PERMANA
1413201036**

**DOSEN PEMBIMBING
Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D**

**PROGRAM MEGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA FISIKA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**



THESIS SK-142502

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
COMPLEX-COMPOSITE MEMBRANE
CHITOSAN/PHOSPHOTUNGSTIC ACID-
MONTMORILLONITE MODIFIED BY SILANE FOR
DIRECT METHANOL FUEL CELL APPLICATION**

**DIAN PERMANA
1413201036**

SUPERVISOR

Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

**MEGISTER PROGRAM
EXPERTISE FIELD OF PHYSICAL CHEMISTRY
DEPARTEMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

Sintesis dan Karakterisasi Membran Kompleks Komposit Kitosan-Asam Fosfotungstat/ Monmorilonit Termodifikasi Silan Untuk Aplikasi DMFC

Nama : Dian Permana

NRP : 1413 201 036

Dosen Pembimbing : Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

ABSTRAK

Pembuatan membran kompleks komposit telah dilakukan menggunakan kitosan sebagai matriks polimer, asam fosfotungstat sebagai agen pengompleks, monmorilonit sebagai *filler* anorganik dan silan sebagai agen pengkompling telah berhasil dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui besar konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan *water uptake* membran kompleks - komposit kitosan/asam fosfotungstat – monmorilonit termodifikasi silan. Penelitian ini terdiri dari empat tahap yakni ekstraksi kitosan, modifikasi monmorilonit, sintesis membran, dan karakterisasi membran yang terdiri atas *water uptake*, FTIR, *Solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR, konduktivitas proton, dan permeabilitas metanol. Hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa pengikatan silan pada permukaan monmorilonit ditandai dengan munculnya puncak baru pada daerah 2796,59 ; 1467,73 ; dan 1390,58 cm^{-1} . Analisa FTIR dan *Solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR membran kompleks komposit juga memperlihatkan puncak yang menandakan bahwa sintesis membran telah berhasil dilakukan. Nilai *water* dan *methanol uptake* menurun seiring setelah pengikatan silan pada permukaan monmorilonit. Hal ini mengindikasikan peningkatan bagian hidrofobik pada membran. Namun, konduktivitas proton meningkat seiring meningkatnya suhu dan permeabilitas metanol menurun seiring meningkatnya konsentrasi silan. Membran CS/PWA-MMT/Sil 10% memperlihatkan performa terbaik dengan konduktivitas proton $2,87.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pada suhu 95 °C dan permeabilitas metanol $4,33.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Berdasarkan hasil yang diperoleh disimpulkan bahwa membran CS/PWA – MMT/Sil 10 % memiliki morfologi antarmuka dan kompatibilitas terbaik antara matriks kitosan dan partikel monmorilonit termodifikasi silan jenis (GPTMS).

Kata kunci : Kitosan, Konduktivitas Proton, Membran, Montmorillonit, Asam Fosfotungstat, Permeabilitas Metanol, *Water uptake*.

Synthesis and Characterization of Membrane Complex Composite of Chitosan- Phosphotungstic Acid/Montmorillonite Modified by Silane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Applications

Name : Dian Permana
NRP : 1413 201 036
Supervisor : Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

Departement of Chemistry
Faculty of Mathematics and Natural Science
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

ABSTRACT

The synthesis of complex-composite membrane using chitosan as polymer matrix, phosphotungstic acid as complex agent, montmorillonite as inorganic filler and silane as coupling agent has been conducted. The aim of this research is to investigate proton conductivity, methanol permeability, and water uptake of complex-composite membrane of chitosan-phosphotungstic acid/montmorillonite modified by silane. The research comprises four stages: extraction of chitosan, modification of montmorillonite, synthesis of membrane composite, and characterization. Membrane characterization consists of water uptake, Fourier transform infrared (FTIR), Solid-state ^{13}C CP-MAS NMR, proton conductivity, and methanol permeability. The results of FTIR showed that grafting silane into the montmorillonite surface is assigned by new peaks appearing at 2796.59, 1467.73, and 1390.58 cm^{-1} . For the complex-composite membranes, the results of FTIR and Solid-state ^{13}C CP-MAS NMR also showed that the synthesis of the membrane was successful. The values of water and methanol uptake decreased after grafting silane into the montmorillonite surface in complex-composite membranes. It was indicated that increasing the hydrophobic side in the membrane. However, proton conductivity increases while increasing the temperature and methanol permeability decreases while increasing the silane concentration. The CS/PWA-MMT/Sil 10% membrane shows the best performance with high proton conductivity $2,87 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 95°C and lowest methanol permeability $4,33 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. These results indicated that CS/PWA-MMT/Sil 10% membrane has the best interface morphology and compatibility between chitosan matrix and silane (GPTMS) modified-montmorillonite particle.

Keywords : Chitosan, Membrane, Montmorillonite, Methanol Permeability, Phosphotungstic Acid, Proton Conductivity, Water uptake.

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

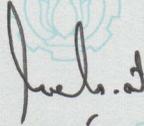
Oleh :

Dian Permana
NRP. 1413 201 036

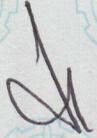
Tanggal Ujian : 14 Januari 2015
Tanggal Wisuda : Maret 2015

Disetujui oleh :

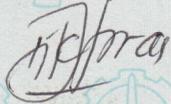
1. Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D
NIP. 19610816 198903 1 001


(Pembimbing)

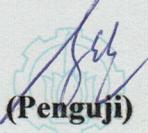
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001


(Penguji)

3. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Si
NIP. 19710616 199703 1 002


(Penguji)

4. Adi Setyo Purnomo, M.Sc, Ph.D
NIP. 19800724 200812 1 002


(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana,


Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 19640405 199002 1 001

KATA PENGANTAR

Assalamu AlaikumWr. Wb

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena atas rahmat, taufik-Nya jualah, sehingga tesis yang berjudul **“Sintesis dan Karakterisasi Membran Kompleks Komposit Kitosan-Asam Fosfat/ Monmorilonit Termodifikasi Silan Untuk Aplikasi DMFC”** ini dapat diselesaikan dengan sebaik – baiknya. Tentunya, penulisan tesis ini tidak akan terealisasi tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak baik secara moril ataupun materil, untuk ini penulis sangat berterima kasih yang sebesar – besarnya kepada:

1. Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D selaku dosen wali dan dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penulisan proposal tesis ini.
2. Ayahanda dan Ibunda tercinta, kakak dan adik tersayang, serta seluruh keluarga besar yang senantiasa memberikan dukungan dan doa yang takhenti-hentinya.
3. Prof. Dr. Y. R Pery Burhan selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam ITS.
4. Hamzah Fansuri, Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia ITS.
5. Rekan-rekan sesama tim riset *fuel cell* yang telah banyak membantu selama proses penelitian.
6. Keluarga, sahabat-sahabat mahasiswa pra-S2 dan pascasarjana Kimia ITS yang selalu memberi dukungan dan doa.
7. Sahabat – sahabat GH Family yang selalu ada di setiap kesempatan.
8. Serta semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian proposal tesis ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tesis ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut.

Surabaya, Januari 2015

Penulis



DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	i
KATA PENGANTAR	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan dan Batasan Masalah	7
1.3 Tujuan	7
1.4 Manfaat	8
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 Membran Untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar (<i>Fuel Cell</i>)	9
2.2 Kitosan Sebagai Matriks Polimer Untuk Aplikasi <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	14
2.3 Asam Fosfotungstat Sebagai Agen Pengompleks Pada Matriks Polimer	18
2.4 Montmorillonit Sebagai <i>Filler</i> Anorganik	20
2.4.1 Penggunaan Montmorilonit Sebagai <i>Filler</i> Untuk Aplikasi DMFC	21
2.4.2 Modifikasi Montmorilonit dengan Silan	24

2.5	Interaksi Ikatan Hidrogen Pada Membran Komposit Kitosan-Asam Fosfotungstat/Montmorillonit Termodifikasi Silan.....	26
2.6	Karakterisasi Membran Komposit Komposit Kitosan-Asam Fosfotungstat/Montmorillonit Termodifikasi Silan	29
2.6.1	FTIR (<i>Fourier Transform Infrared</i>)	29
2.6.2	<i>Solid-state</i> ¹³ C CP-MAS NMR (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)	31
2.6.3	Uji Permeabilitas Metanol	32
2.6.4	Uji Konduktivitas Proton.....	33
2.6.5	Analisis <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	34
BAB III METODOLOGI PENELITIAN		35
3.1	Alat dan Bahan.....	35
3.1.1	Alat	35
3.1.2	Bahan	35
3.2.	Prosedur Penelitian	35
3.2.1	Ekstraksi Kitosan.....	35
3.2.1.1	Preparasi Serbuk Kulit Udang	35
3.2.1.2	Deproteinasi.....	35
3.2.1.3	Demineralisasi	36
3.2.1.4	Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan	36
3.2.2	Modifikasi Montmorillonit dengan Agen Pengkoling Silan.....	36
3.2.3	Pembuatan Membran Komposit Kompleks Kitosan/Asam fosfotungstat-montmorillonit termodifikasi Silan.....	37
3.2.4	Karakterisasi Membran dengan FTIR	37
3.2.5	Karakterisasi Membran dengan ¹³ C CP-MAS NMR.....	38

3.2.6	Pengukuran <i>Water uptake</i>	38
3.2.7	Pengukuran Permeabilitas Metanol.....	38
3.2.8	Pengukuran Konduktivitas Proton.....	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		41
4.1	Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang.....	41
4.1.1	Ekstraksi Kitin.....	41
4.1.2	Transformasi Kitin Menjadi Kitosan.....	42
4.2.	Modifikasi Monmorilonit Menggunakan Silan	45
4.3.	Pembentukan Membran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfatungstat- Monmorilonit Termodifikasi Silan	49
4.4	Karakterisasi embran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfatungstat - Monmorilonit Termodifikasi Silan	50
4.4.1	Interaksi Ikatan yang Terbentuk Melalui Analisis Gugus Fungsi Menggunakan FTIR.....	50
4.4.2	<i>Solid-State</i> ¹³ C CP-MAS <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (NMR).....	54
4.4.3	Analisis <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	55
4.5	Konduktivitas Proton	58
4.6	Permeabilitas Metanol.....	63
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		67
5.1	Kesimpulan.....	67
5.2	Saran	67
DAFTAR PUSTAKA		69
BIODATA PENULIS		95



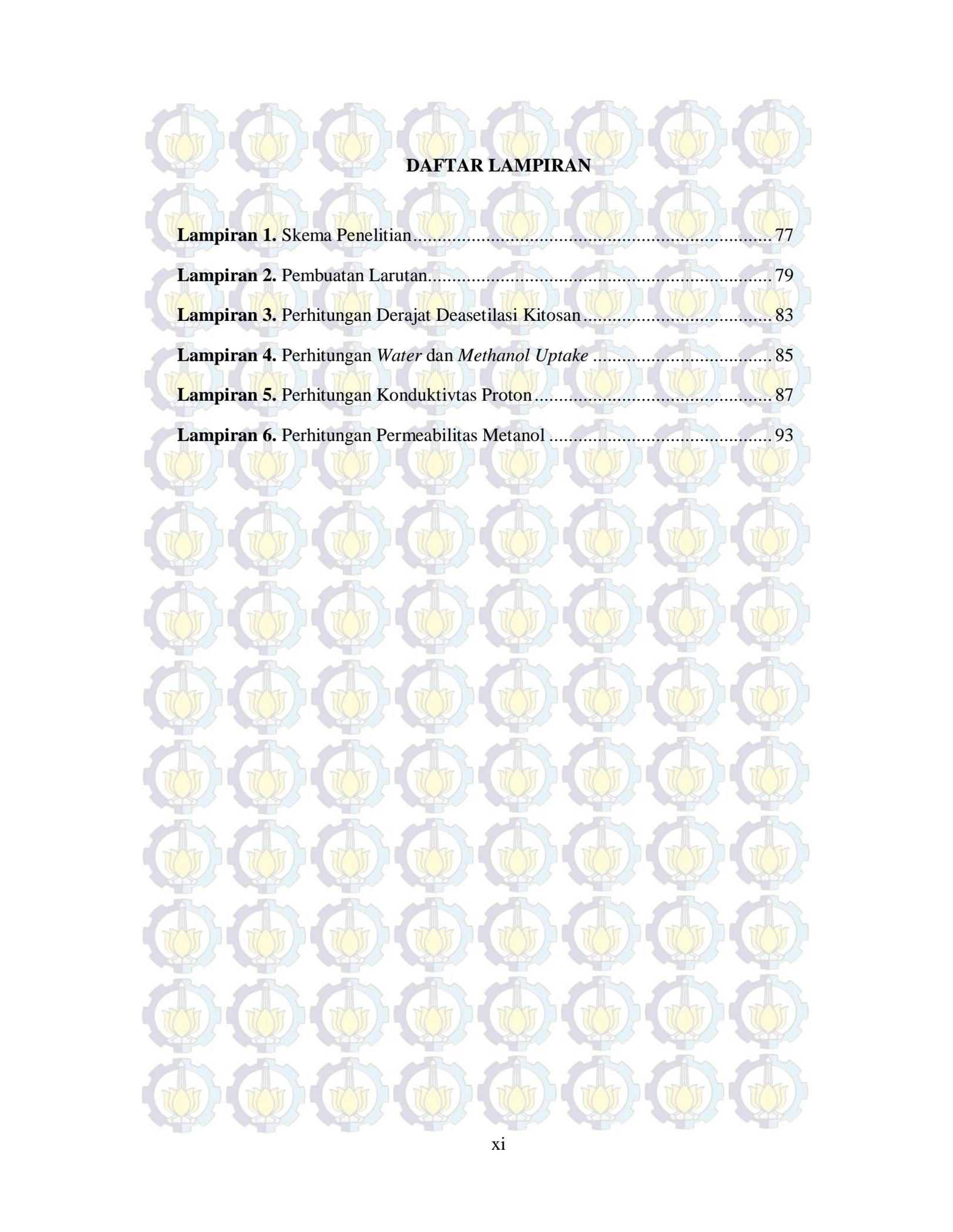
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Rangkuman Sifat Membran Kitosan yang Dicampur dengan Material Komposit untuk Aplikasi <i>Fuel Cell</i>	17
Tabel 2.2 Karakteristik Sifat Fisika dan Kimia Mntmorillonit	20
Tabel 2.3 Jenis-Jenis Lempung yang Telah Digunakan Pada Membran Sel Bahan Bakar (<i>Fuel Cell</i>)	21
Tabel 4.1 Konduktivitas Proton Membran Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%) Pada Berbagai Suhu Operasi ..	59
Tabel 4.2 Permeabilitas Metanol (<i>P</i>) Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%)	64

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Perpindahan Proton Pada Polimer PEM	10
Gambar 2.2	Skema Kerja <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	11
Gambar 2.3	Skema Sederhana Mekanisme <i>Hopping</i>	12
Gambar 2.4	Skema Sederhana Mekanisme <i>Vehichular</i>	13
Gambar 2.5	Struktur (a) Kitin dan (b) Kitosan	15
Gambar 2.6	Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan.....	15
Gambar 2.7	Struktur Kimia PWA Pada Dua Sisi Sudut Pandang	18
Gambar 2.8	Rasio Konduktivitas Terhadap Permeabilitas Metanol Untuk (A) Membran Kompleks Kitosan-Asam Fosfotungstat dan (B) Nafion Pada Perbedaan Suhu	19
Gambar 2.9	Struktur Montmorillonit	21
Gambar 2.10	Zeolit Y Termodifikasi Silan 3- <i>Mercaptopropyl-Trimethoxysilane</i> (MPTMS).....	24
Gambar 2.11	Mekanisme Reaksi Antara Silan dan Substrat Anorganik	25
Gambar 2.12	Interaksi yang Mungkin Terjadi Antara Montmorilonit dan Silan : a). Adsrobsi Silan, b). Interkalasi Silan, dan c). <i>Grafted</i> Silan.....	26
Gambar 2.13	Skema Pembentukan Ikatan Hidrogen Kitosan/MMT	27
Gambar 2.14	Jalur Berliku yang Diduga Terjadi Pada Membran PEC	29
Gambar 2.15	Spektra FTIR : (a) Na-Monmorilonit, (b) Kitosan, (c) Kitosan-Monmorilonit Rasio 1:1, dan (d) Kitosan-Monmorilonit Rasio 5:1 ..	30
Gambar 2.16	Spektra FTIR (a) PWA, (b) Kitosan, (c) PEC/3 wt% MMT Na, (d) PEC/3 wt% MMT 15A, (e) PEC/3 wt% MMT 30B	31
Gambar 2.17	Spektra ¹³ C-CP NMR (600 MHz) Kitosan	32
Gambar 3.1	Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol.....	39
Gambar 4.1	Spektrum FTIR (a) Kitin dan (b) Kitosan	43
Gambar 4.2	Proses Hidrolisis, Kondensasi, dan Inkorporasi Senyawa Silan Pada Permukaan Monmorilonit	46

Gambar 4.3	Tahap Deformasi Gugus Epoksi Melalui Reaksi Pembukaan Cicin...	47
Gambar 4.4	Monmorilonit Murni dan Monmorilonit Termodifikasi Silan (5%, 10%, dan 15 %)	47
Gambar 4.5	Spektra FTIR (a) Monmorilonit dan (b) Monmorilonit + Silan	48
Gambar 4.6	Proses Pencetakan dan Pengeringan Membran	50
Gambar 4.7	Spektra Inframerah Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%)	51
Gambar 4.8	Interaksi yang Terjadi Pada Permukaan Membran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfotungstat – Monmorilonit Termodifikasi Silan	53
Gambar 4.9	Spektrum <i>Solid-State</i> ¹³ C CP-MAS NMR (a) Membran Kitosan dan (b) Membran Kitosan/Asam Fosfotungstat – Monmorilonit Termodifikasi Silan	54
Gambar 4.10	Kurva Persentasi <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> Membran CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%)	56
Gambar 4.11	Kurva Pengaruh Konsentrasi Silan Terhadap Konduktivitas Proton Membran pada Berbagai Suhu Operasi	61
Gambar 4.12	Kurva Pengaruh Suhu Terhadap Konduktivitas Proton Pada Berbagai Variasi Konsentrasi Silan	62
Gambar 4.13	Kurva <i>Impedance</i> Membran CS/PWA-MMT Pada Suhu : (a) 23 – 80 °C dan (b) 95 °C	63
Gambar 4.14	Kurva Konsentrasi Metanol vs Waktu Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%)	64
Gambar 4.15	Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Silan dan Permeabilitas Metanol Membran Kompleks-Komposit	66



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema Penelitian.....	77
Lampiran 2. Pembuatan Larutan.....	79
Lampiran 3. Perhitungan Derajat Deasetilasi Kitosan.....	83
Lampiran 4. Perhitungan <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	85
Lampiran 5. Perhitungan Konduktivitas Proton.....	87
Lampiran 6. Perhitungan Permeabilitas Metanol	93

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., & Daud, W. R. W. (2010). "Overview of Hybrid Membranes for Direct-Methanol Fuel-Cell Applications". **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 2160–2175.

Andreas A. Sapolidis, Fotios K. Katsaros. & Nick K. Kanellopoulos. (2011). "PVA / Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties". **N.C.S.R. Demokritos, Institute of Physical Chemistry**. Greece.

Arico A.S., Baglio, V. & Antonucci, V. (2009). "**Direct Methanol Fuel Cells : History, Status and Perspectives in Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells**". Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Ariyanti, D. (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.

Arkles. (2006). "**Hidrophobicity, Hidrophilicity, and Silane**". Gelest Inc., Morrisville, PA.

Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A. & Gurny R. (2004). "Structure and Interaction in Covalently and Ionically Cross-Linked Chitosan Hydrogels for Biomedical Application". **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 57, 19-34.

Bhorodwaj SK., & Dutta DK. (2010). "Heteropoly Acid Supported Modified Montmorillonite Clay: An Effective Catalyst for The Esterification of Acetic Acid with Sec-Butanol.". **Application Catalys A: General**, 378, 221-226.

Butt, H., Graf, K., & Kappl, M. (2003), **Physics and Chemistry of Interface**. Departement of Physic. Wiley.

Calcagno CW., Mariani CM., Teixeira SR. & Mauler RS. (2007). "The Effect of Organic Modifier of The Clay on The Morphology and Crystallization Properties of PET Nanocomposites". **Polymer**, 48, 966-974.

Chen Q., Kurosu H., Ma L. & Matsuo M. (2002). "Elongation-Induced Phase Separation of Poly(vinyl alcohol-co-acrylic-acid) Blends as Studied by ¹³C CP/MAS NMR and Wide-Angle X-Ray Diffraction". **Polymer**, 43, 1203-1206.

Chigwada, G., Wang, D., Jiang, D.D. & Wilkie C.A. (2006). "Styrenic Nanocomposites Prepared Using a Novel Biphenyl-Containing Modified Clay". **Polym. Degrad. Stab.**, Vol. 91, 755-762.

- Cui Z., Liu C., Lu T. & Xing W. (2007). "Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Phosphotungstic Acid as Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells". **J Power Sources**, 167, 94–9.
- Cui Z., Xing W., Liu C., Liao J. & Zhang H. (2009). "Chitosan/Heteropolyacid Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell". **J Power Sources**, 188, 24–9.
- Darder M., Colilla M. & Ruiz-Hitzky E. (2003). "Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite". **American Chemical Society**, 15, 3774-3780.
- Deluca N.W. & Elabd Y.A. (2006). "Polymer Electrolyte Membranes for The Direct Methanol Fuel Cell; a Review". **Journal Polymer Science, Part B Polymer Physics**, 44, 2201-2213.
- Dupuis A. (2011). "Proton Exchange Membranes for Fuel Cells Operated at Medium Temperatures: Materials and Experimental Techniques". **Progress in Materials Science**, 56, 289-327.
- Faheem, U. (2008). "Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals". **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, 39A, 2804-2814.
- Fu, Tiezhu., Zhiming Cui., Shuangling Zhongc., 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.
- Geng J., Jiang Z., Wang J., Shi Y., Yang D. & Xiao L. (2010). "Chitosan/Titane Nanotube Hybrid Membrane with Low Methanol Crossover for Direct Methanol Fuel Cells". **Chemical Engineering and Technology**, 33, 244-250.
- Gosalawit, Rapee., Suwabun Chirachanchai., Sergey Shishatskiy. & Suzana P. Nunes. (2008). "Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs)". **Journal of Membrane Science**, 323, 337–346.
- Gunister E., Pesteli D., Unlu CH., Atici O. & Gungor N. (2007). "Synthesis and Characterization of Chitosan-MMT Biocomposite Systems". **Carbohydrate Polymer**, 67, 358-365.
- Haidan, L., Chengji, Z., Wenjia, M., Shao, Hongtao, L., Yang, Z., & Hui, N. (2010), "Novel hybrid polymer electrolyte membranes prepared by a silane-cross-linking technique for DMFC", **Journal of Power Sources**, 195, 762-768.

Hasani, M, M., Dashtimoghadam, E., Majedi, F, S. & Kabiri, K. (2009). "Nafion®/bio-functionalized montmorillonite nanohybrids as novel polyelectrolyte membranes for direct methanol fuel cells". **Journal of Power Sources**, 190, 318–321

He H., Jannick D., Jocelyne G. & Jean F. (2005). "Grafting of Swelling Clay Materials with 3-aminopropyltriethoxysilane". **Journal of Colloid and Interface Science**, 288, 171-176.

Hendri, J. (2008). "Teknik Deproteinasi Kulit Rajungan (portunus pelagious) Secara Enzimatis dengan Menggunakan Bakteri pseudomonas aeruginosa Untuk Pembuatan Polimer Kitin dan Deasetilasinya". Seminar Hasil Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat. Universitas Lampung.

Herrera, N. N, Letoffe, J-M., Reymond, J-P., Bourgeat-Lami, E. (2005), "Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes", **Journal of Materials Chemistry**, 15, 863.

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.

Hong, Wu., Bin, Zheng., Xiaohong, Zheng., Jingtao, Wang., Weikang, Yuan. & Zhongyi Jiang. (2007). "Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell". **Journal of Power Sources**, 173, 842–852.

Hongping H, Qi T, Jianxi Z, Peng Y, Wei S, & Shuqin Y. (2013), "Silylation of clay mineral surfaces – review article". **Applied Clay Science**, 71, 15-20.

Irwan, G. S., Rohman S., Simanjuntak, W., & Sembiring Z. (2008), "Fungsionalisasi silika sekam padi dengan 4-vinil piridin menggunakan metode *grafting*", **Jurnal Sains MIPA**, 14, 20-28, ISSN 1978-1873.

Jayakumar, R., Nwe, N., Tokura, S., & Tamura, H. (2007). "Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials". **International Journal of Biological Macromolecules**, 40, 175–181.

Jayakumar, R., Selvamurugan N., Nair S.V., Tokura S. & Tamura H. (2008). "Preparative Methods of Phosphorylated Chitin and Chitosan-An Overview". **International Journal of Biological Macromolecules**, 43, 221-225.

Jin Kim, Yo., Won Choon Choi., Seong Ihl Woo. & Won Hi Hong. (2004). "Proton conductivity and methanol permeation in Nafion™/ORMOSIL prepared with various organic silanes". **Journal of Membrane Science**, 238, 213–222.

- Ju Kim, Deuk., Hae Young, Hwang., Sam-bong Jung. & Sang-Yong Nam. (2012). "Sulfonated poly(arylene ether-sulfone) / Laponite - SO₃H composite membrane for direct methanol fuel cell". **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 18, 556–562.
- Jung, D.H., Cho, S.Y., Peck, D.H., Shin, D. & Kim, J.S. (2003). "Preparation and Performance of a Nafion1/Montmorillonite Nanocomposite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell". **Journal of Power Sources**, 118, 205–211.
- Kaban, J. (2009). "Modifikasi Kimia Dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan". **Pidato Pengukuhan Guru Besar Tetap USU** : 1-31.
- Karthikeyan, G., Pius, A. & Alaghumutu, G. (2005). "Flouride Asorption studies of montmorillonite clay". **Indian Journal of Chemical Technology**, 12, 263-272.
- Kasaai M.R. (2010). "Determination of The Degree of N-acetylation for Chitin and Chitosan by Various NMR Spectroscopy Techniques : A Review". **Carbohydrate Polymers**, 79, 801-810.
- Khan T. A., Peh K.K., & Ch'ng. H.S., (2002), "Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Methods.". **Journal of Pharmacy Pharmaceutic Science**. 5(3), 205-212.
- Kim Y.S., Wang F., Hickner M., McCartney S., Hong Y.T., Harrison W., Zawodzinski T.A. & McGrath J.E. (2003). "Effect of Acidification Treatment and Morphological Stability of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymer Proton-Exchange Membranes for Fuel Cell Use Above 100 °C. **Journal Application Polymer Science Part-B**, 41, 2816-2828.
- Ladelta V, 2007, "**Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) : Baterai Laptop Tanpa Charger**", <http://www.chem-is-try.org>, diunduh tanggal 22 September 2013.
- Lee C. H, Park H. B, Lee Y. M, & Lee R. D. (2005). "Importance of Proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application". **Ind. Eng. Chem. Res**, 44, 7617-7626.
- Linna S, Qi T, Hongping H, Jianxi Z, Peng Y, & Runliang Z. (2013). "Silylation of montmorillonite surfaces : Dependence on solvent nature". **Journal of Colloid and Interface Science**, 391, 16-20.
- Liu KH., Liu TY., Chen SY. & Liu DM. (2008). "Drug Release Behavior of Chitosan-Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels Following Electrostimulation". **Acta Biomaterial**, 4, 1038–1045.

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.

Liwie Z., Chae S.R., Hendren Z., Park J.S. & Mark R.W. (2012). "Recent Advances in Proton Exchange Membrane for Fuel Cell Application". **Chemical Engineering Journal**, 204-206, 87-97.

Ma, Jia. & Yogeshwar Sahai. (2013). "Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications". **Carbohydrate Polymers**. 92, 955–975.

Marganof. (2003), "Potensi Limbah Ugang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan, (<http://rudict.topcities.com>) diakses 9 Oktober 2008.

Marita. (2011). "**Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**". Thesis. Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro. Semarang.

Mengbo J., & Zidong, W. (2009), "A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells:", **Energies**, 2, 1057-1106.

Mohammad, R. Kasaai. (2010), "Determination of The Degree of *N*-Acetylation for Chitin and Chitosan by Various NMR Spectroscopy Techniques; A Review", **Carbohydrate Polymer**, 79, 801-810.

Mohammed, N.S., Subban, R.H.Y., & Arof A.K. (1995). "Polymer Batteries Fabricated from Lithium Complexed Acetylated Chitosan". **Journal of Power Source**, 56, 153-156.

Mond L. & Langer C. (2011). "The Fuel Cell Today Industry Review.

Monvisade P. & Siriphannon P. (2009). "Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Cationic Dye Adsorption". **Applied Clay Science**, 42, 427–431.

Mulder, M., 1996, Basic Principle of Membrane Technology. Second edition. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht Porter, M.C. 1990, Handbook of Industrial Membrane Technology. Noyes Publication. New Jersey.

Neiss T. G. (2000). "Nuclear Magnetic Resonance Instrumentation". In R.A Meyers John. **Encyclopedia of Analytical Chemistry; Application, Theory, and Instrumentation**, 14, 12089-12113.

Oktaviyanti, E. Putri. (2013). "**Sifat Permeabilitas Metanol pada Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**". Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

- Olad, A. (2011). "Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites". **Intech Open Science, ISBN : 9, 978-953,**
- Park, S.J., Kim, B.J., Seo, D., Rhee, K.Y., & Lyu, Y.Y. (2009), "Effect of Silane Treatment on The Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposite, **Material Science and Engineering,** 526, 74-78.
- Paula T.B., Diego P., Lisete C.S. & Ademir J.Z. (2014). "Preparation and Characterization of Montmorillonite Modified with 3-aminopropyltriethoxysilane". **Applied Clay Science,** 87, 46-51.
- Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S. & Amjadi M. (2010). "Review of The Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications". **International Journal of Hydrogen Energy,** 35, 9349-9384.
- Pillai C. K. S., Paul W. & Sharma C.P. (2009). "Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility, and Fiber Formation". **Progress in Polymer Science,** 34, 641-678.
- Pinnavaia, T. & Beall, G. (2000), "Polymer-Clay Nanocomposites". Wiley: New York.
- Pranee L., Khannitha N., Srichalai K. & Sarintom L. (2012). "Influence of Chitosan Characteristics On The Properties Of Biopolymeric Chitosan-Montmorillonite". **Progress in Natural Science: Materials International,** 22, 502-508.
- Rahmatulloh, Arif. (2013). "**Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu layang Termodifikasi**". Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Ramadhan, L.O.A.N., C.L. Radiman., V. Suendo., D. Wahyuningrum. & S. Valiyaveettil. (2012). "Synthesis and characterization of Polyelectrolyte Complex N-Succinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membrane". **Procedia Chemistry,** 114-122.
- Ramirez, Salgado J. (2007). "Study Basic of Biopolymer as Proton Membrane for Fuel Cell Systems". **Electrochimica Acta,** 52, 3766-3778.
- Shahi VK., Binsu VV. & Nagarale RK. (2005). "Phosphonic Acid Functionalized Aminopropyl Triethoxysilane-PVA Composite Material: Organic-Inorganic Hybrid Proton-Exchange Membranes in Aqueous Media". **Journal Material Chemistry,** 15, 4823-31.

Shen, W., Hongping, H., Jianxi, Z., Peng, Y., Ma, Y.H., & Liang, X.L. (2009), "Preparation and Characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane Grafted Montmorillonite and Acid Activated Montmorillonite", **Chinese Science Bulletin**, 54, 265-271.

Smitha, B., Sridhar, S. & Khan, A. A. (2004). "Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid) as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells". **Macromolecules**, 37, 2233–2239.

Smitha B., Sridhar S. & Khan A.A. (2005). "Chitosan-Sodium Alginate Polyion Complexes as Fuel Cell Membrane". **European Polymer Journal**, 41, 1859-1866.

Tanner, S.F., Chanzy, H., Vincendon, M., Roux, J.C., & Galil, F. (1990). "High Resolution Solid-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Chitin". **Macromolecules**, 23, 3576-3583.

Tripathi B.P. & Shahi V.K. (2011). "Organic-Inorganic Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications". **Progress in Polymer Science**, 36, 945-979.

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.

Vielstich W, Gasteiger H. & Lamm A. (2003). "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology, Application. New York: Wiley.

Vijayakumar B. & Ranga RG. (2012). "PWA/Montmorillonite K10 Catalyst for Synthesis of Coumarins Under Solvent-Free Conditions". **Journal of Porous Materials**, 19, 233-242.

Wang J., Zheng X., Wu H., Zheng B., Jiang Z. & Hao X. (2008). "Effect of Zeolites on Chitosan/Zeolite Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cell". **Journal of Power Sources**, 178, 9-19.

Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q. & Liu T.X. (2005). "Biopolymer Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite: Preparation and Characterization". **Polymer Degradation and Stability**, 90, 123-131.

Wang Y., Yang D., Zheng X., Jiang Z. & Li J. (2008). "Zeolite Beta-Filled Chitosan Membrane with Low Methanol Permeability for Direct Methanol Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, 183, 454-463.

- Wang, Y., Jiang, Z., Li, H., & Yang, D. (2010), "Chitosan Membranes Filled by GPTMS-Modified Zeolite Beta Particles with Low Methanol Permeability for DMFC, **Chemical Engineering and Processing**, 49, 278-285.
- 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**, 173, 842-852.
- Yang C.C., Yang Y.J. & Yang J.M. (2009). "Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Based on PVA/MMT Composite Polymer Membranes". **Journal of Power Sources**, 188, 30-37.
- Yasin, M. (2010). "Sintesis dan Karakterisasi Membran Kitosan Crosslink Malonat dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*)". Skripsi, FMIPA-Universitas Haluoleo, Kendari.
- Yeng C. C. (2011). "Fabrication and Characterization of Poly(Vinyl Alcohol)/Montmorillonite/Poly(Styrene Sulfonic Acid) Proton-Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells". **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.
- Zaidi J. (2008). "Polymer Membrane for Fuel Cell". **Springer**.
- Zhi, Gang Shao., Prabhuram, Joghee. & Ming, Hsing. (2004). "Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells". **Journal of Membrane Science** 229, 43-51.
- Zheng SX. & Mi YL. (2003). "Miscibility and Intermolecular Specific Interaction in Blends of Poly(Hydroxyether of Bisphenol A) and Poly(4-Vinyl Pyridine)". **Polymer**, 44, 1067-1074.

BIODATA PENULIS



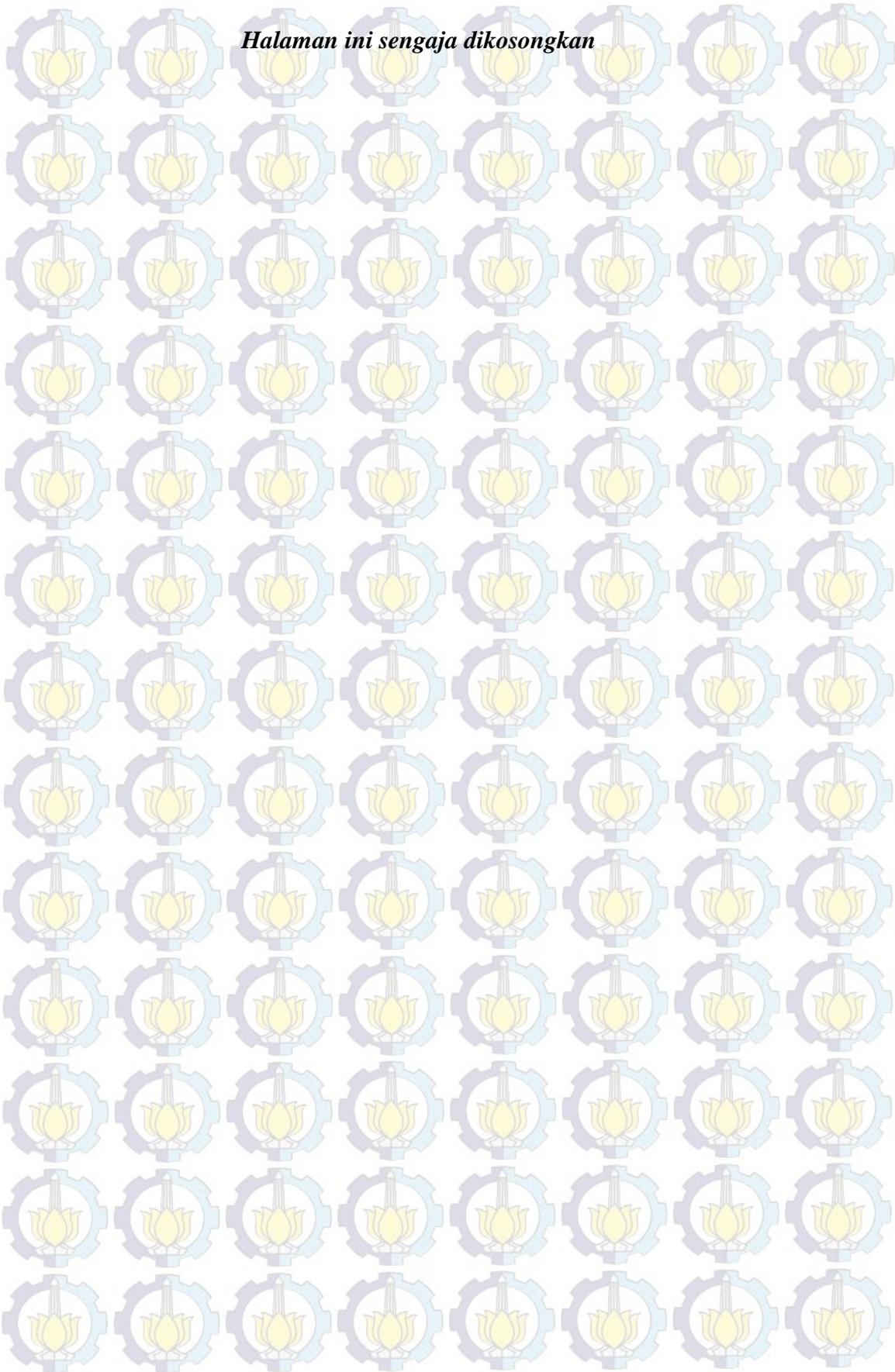
Penulis memiliki nama lengkap Dian Permana. Lahir di Sengkang pada tanggal 29 Mei 1989. Tepatnya di Kota Sengkang, Kecamatan Tempe, Kabupaten Wajo. Merupakan putra pertama dari Bapak Aiptu. Abd. Halil Surur dengan Ibu Andi. Anni Gundaria. Penulis mengawali pendidikan informal berupa bacaan kalimah syahadat dan tata cara ibadah sholat oleh Ibu kandung, dilanjutkan ke Taman Pendidikan Al-qur'an Al-Hikmah.

Penulis mengikuti pendidikan formal di TK Bhayangkari, SDN Minasa Upa Makassar, SMPN 2 Sengkang, dan lulus dari SMAN 3 Sengkang pada tahun 2007.

Setelah lulus penulis diterima sebagai mahasiswa Kimia FMIPA Universitas Haluoleo Kendari melalui jalur SBMPTN dengan NIM F1C107026. Selama menjadi mahasiswa S1, penulis aktif pernah menjadi Wakil Ketua HMJ Jurusan Kimia Universitas Haluoleo Kendari.

Lulus dari S1 Kimia FMIPA Universitas Haluoleo Kendari tahun 2011, penulis mengabdikan diri di Laboratorium Kimia Fisik Universitas Haluoleo Kendari. Alhamdulillah, pada tahun 2012 penulis mendapat beasiswa Pra-S2 dari DIKTI dan diterima menjadi mahasiswa pascasarjana Kimia FMIPA ITS Surabaya dengan NRP. 1413201036. Selama menjadi mahasiswa pascasarjana, penulis banyak mendapat pengetahuan dan wawasan dari Bapak/Ibu Dosen yang dengan tulus mentransfer ilmu serta silaturahmi yang baik dari Civitas Akademika ITS Surabaya. Penulis mengambil topik penelitian tesis dibidang membran komposit untuk aplikasi DMFC dengan bimbingan dan arahan dari Bapak Lukman Atmaja, PhD.

Halaman ini sengaja dikosongkan



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Ketergantungan akan sumber energi dari bahan bakar fosil saat ini sudah seharusnya dikurangi. Hal ini tidak lepas dari semakin menipisnya cadangan energi fosil yang tidak terbarukan. Oleh karena itu, pencarian mengenai sumber energi alternatif terus dilakukan. Salah satu energi alternatif yang mendapat perhatian untuk dikembangkan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Penggunaan sel bahan bakar memiliki efisiensi konversi energi yang tinggi dan ramah lingkungan.

Pada dasarnya sel bahan bakar terdiri atas sebuah elektrolit yang dihubungkan dengan anoda dan katoda yang dipisahkan oleh sebuah membran polielektrolit. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi terhadap bahan bakar yang digunakan sehingga akan menghasilkan proton. Proton-proton tersebut akan bergerak menuju katoda melalui membran polielektrolit (Vielstich dkk, 2003).

Sel bahan bakar dapat diklasifikasikan berdasarkan elektrolit dan bahan bakar yang digunakan, yakni PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), HT-PEMFC (*High Temperature PEMFC*), DMFC (*Direct Metanol Fuel Cell*), MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), dan AFC (*Alkaline Fuel Cell*) (Mond dkk, 2011). Oleh karena itu, membran polielektrolit yang membatasi anoda dan katoda memiliki peran yang signifikan terhadap kinerja dari sel bahan bakar.

Membran polielektrolit pada aplikasi sel bahan bakar berperan dalam mengatur difusi cairan dan menentukan besarnya konduktivitas proton melalui banyak atau sedikitnya proton yang bergerak melewati membran dari anoda menuju katoda. Jika proton yang bergerak melewati membran jumlahnya sedikit, maka kinerja dari sel bahan bakar akan menurun. Membran yang baik digunakan untuk aplikasi sel bahan bakar adalah membran dengan konduktivitas tinggi, permeabilitas terhadap bahan bakar rendah, mampu beroperasi pada suhu tinggi, dan berasal dari bahan baku yang murah.

Pada saat ini Nafion[®] merupakan material membran yang secara komersil diaplikasikan untuk sel bahan bakar. Nafion[®] merupakan membran polimer berbasis asam perfluorosulfonat dengan struktur *backbone* tertrafluoroetilen. Penggunaan Nafion[®] didasarkan pada konduktivitas proton yang tinggi, sifat kimia dan fisika yang baik sebagai membran polielektrolit pada sel bahan bakar (Wu dkk, 2007), namun disisi lain Nafion[®] diketahui memiliki beberapa kelemahan seperti penurunan konduktivitas pada suhu tinggi, permeabilitas metanol yang tinggi dan biaya produksi yang mahal (Smitha dkk, 2005). Pengembangan terhadap membran polielektrolit alternatif untuk menggantikan Nafion[®] terus dilakukan. Kebutuhan akan membran yang memiliki kinerja yang lebih baik, ramah lingkungan, dan biaya produksi rendah menjadi pertimbangan dalam membuat membran polielektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar.

Salah satu material yang menarik perhatian beberapa peneliti untuk dikembangkan sebagai pengganti Nafion[®] pada aplikasi sel bahan bakar adalah kitosan. Hal ini didasarkan pada fakta bahwa kitosan memiliki permeabilitas metanol rendah, mudah dimodifikasi secara kimia, mampu menyimpan air pada suhu tinggi, dan relatif murah. Kitosan termasuk ke dalam golongan senyawa polisakarida yang berasal dari turunan senyawa kitin yang dapat dijumpai pada hewan golongan *crustacea* seperti udang, kepiting dan cumi-cumi. Kitosan dapat disintesis melalui proses deasetilasi pada kitin dengan derajat deasetilasi di atas 50% (Pillai dkk, 2009). Sifat kitosan dipengaruhi oleh beberapa parameter seperti berat molekul dan derajat deasetilasi. Pada struktur kitosan terdapat tiga gugus fungsi polar dan reaktif yakni hidroksil (-OH), amina primer (-NH₂), dan eter (C-O-C). Eksistensi dari gugus fungsi amina primer dan hidroksil pada struktur kitosan memungkinkan berbagai variasi modifikasi kimia seperti sulfonasi (Jayakumar dkk, 2007), fosforilasi (Jayakumar dkk, 2008), dan ikatan silang serta pembentukan kompleks (Berger dkk, 2004). Namun disisi lain, penggunaan kitosan sebagai membran untuk aplikasi sel bahan bakar masih terkendala pada sifat kitosan konduktivitas yang rendah karena atom hidrogen pada monomernya terikat sangat kuat sehingga tidak dapat dimobilisasi di bawah pengaruh medan listrik. Selain itu kitosan merupakan biopolimer yang memiliki stabilitas termal yang kurang baik (Mohammed dkk, 1995). Oleh karena itu, sangat perlu

dilakukan modifikasi terhadap kitosan untuk meningkatkan stabilitas termal, konduktivitas proton, dan permeabilitas metanol sehingga dapat digunakan sebagai membran dalam sel bahan bakar.

Ma dan Yogeshwar (2013) telah melakukan review terhadap penggunaan kitosan sebagai matriks polimer untuk aplikasi sel bahan bakar. Secara umum, penggunaan kitosan sebagai membran elektrolit dapat digolongkan menjadi tiga kategori utama : sebagai garam kompleks kitosan yang dibentuk melalui ikatan silang, sebagai polimer *blend* dengan bahan dasar kitosan, dan sebagai membran komposit dimana kitosan sebagai matriks diperkuat dengan penambahan *filler*. Membran komposit biasanya disintesis berdasarkan interaksi komponen yang tidak hanya tergantung pada sifat alami matriks polimer dan *filler* anorganik yang digunakan tetapi juga jumlah, dispersi kehomogenan, ukuran, dan orientasi partikel *filler* padatan yang terdispersi dalam matriks polimer tersebut (Dupuis, 2011). Tujuan penambahan *filler* terhadap matriks kitosan ini adalah untuk mendapatkan membran penukar proton yang ideal yakni memiliki konduktivitas proton yang tinggi, permeabilitas metanol yang rendah, ketahanan termal yang tinggi, dan mampu mempertahankan kelembapan pada suhu tinggi. Tripathi dkk (2011) melaporkan bahwa tujuan sintesis membran komposit kitosan/filler-anorganik yang dilaporkan dalam literatur dapat dimasukkan kedalam beberapa kategori, yakni menyeimbangkan sifat alami hidrofilik-hidrofobik kitosan, mengurangi fluks lewatnya bahan bakar, meningkatkan kekuatan mekanik dan termal, dan meningkatkan konduktivitas proton

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran komposit dengan kitosan sebagai matriks yang ditambahkan sebuah *filler* anorganik sebagai agen pengkomposit. Penggunaan agen pengkomposit untuk kitosan dalam pembuatan membran komposit bertujuan untuk meningkatkan sifat ketahanan metanol dan juga kekuatan mekanik tanpa mengurangi konduktivitas proton. Geng dkk (2010) mengkompositkan kitosan dengan titanat nanotube, dimana membran yang dihasilkan memiliki sifat ketahanan dan kekuatan mekanik yang lebih baik jika dibandingkan membran kitosan murni. Yeung dan Han (2014) telah melakukan review mengenai penggunaan zeolit sebagai agen pengkomposit pada membran sel bahan bakar. Hal ini didasarkan pada sifat zeolit yang mampu meningkatkan

konduktivitas proton, ketahanan terhadap metanol, dan sifat termal dari membran. Wang dkk (2008) menggunakan zeolit-beta sebagai agen pengkomposit, dimana diperoleh konduktivitas proton sebesar $1,10 - 1,55 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $5,80 - 9,55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Wu dkk (2007) melaporkan penggunaan zeolit-Y sebagai agen pengkomposit dan diperoleh peningkatan kekuatan mekanik, ketahanan metanol, namun mengalami penurunan konduktivitas proton jika dibandingkan dengan membran kitosan murni. Selain kedua material tersebut monmorilonit menjadi salah satu material yang sering digunakan sebagai *filler* pada sintesis membran komposit untuk aplikasi sel bahan bakar.

Herring (2006) melaporkan bahwa penambahan mineral lempung menjadi lebih polar untuk meningkatkan ketahanan air, menurunkan permeabilitas metanol, dan stabilitas termal membran komposit. Pemilihan monmorilonit didasarkan pada kemiripan sifat dengan zeolit yakni pada struktur kitosan terdapat gugus -OH yang dapat berinteraksi dengan matriks polimer, memiliki kapasitas penukar ion yang baik, dan memiliki *swelling* yang baik. Jung dkk (2003) melaporkan pembuatan membran komposit Nafion/monmorilonit, dimana diperoleh penurunan permeabilitas metanol seiring meningkatnya konsentrasi monmorilonit tetapi terjadi penurunan konduktivitas proton jika dibandingkan dengan membran Nafion murni. Membran komposit poli(vinil alkohol)/monmorilonit/poli(stiren asam sulfonat) dibuat dengan metode *blend*, dimana membran komposit PVA/MMT/PSSA memiliki konduktivitas proton $6,69 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol $4,86 \times 10^{-7}$.

Penggunaan monmorilonit sebagai agen pengkomposit pada membran kitosan juga telah dilaporkan oleh Wang S.F dkk (2005) dan Darder M dkk (2003). Oleh karena kitosan bersifat polikationik jika berada dalam media asam, maka kitosan dapat berinteraksi dengan baik dengan monmorilonit dan dapat dengan mudah terinterkalasi ke dalam lembaran monmorilonit melalui pertukaran kationik (Darder dkk, 2003). Wang dkk (2005) melaporkan bahwa berdasarkan pola XRD dan gambar TEM, pembentukan struktur terflokulasi pada nanokomposit kitosan/monmorilonit terjadi karena interaksi sudut-sudut terhidroksilasi pada lembaran silika. Satu unit kitosan yang memiliki satu gugus

fungsi amina dan dua gugus fungsi hidroksil akan dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus ujung terhidroksilasi silika, dan inilah yang mengawali interaksi yang kuat antara matriks polimer kitosan dengan lembaran silika dari filler monmorilonit. Darder dkk (2005) menggunakan spektroskopi IR untuk mengetahui interaksi yang terjadi pada membran kitosan/monmorilonit nanokomposit dan melaporkan bahwa terjadi pergeseran pada daerah 1550 cm^{-1} (-NH_2) pada kitosan ke arah bilangan gelombang lebih rendah karena interaksi yang relatif kuat antara gugus -NH_3^+ kitosan dan permukaan bermuatan negatif lembaran monmorilonit melalui ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen yang terjadi antara gugus amina dan gugus hidroksil dari kitosan dengan gugus ujung terhidroksilasi silika pada monmorilonit sangat menentukan sifat konduktivitas proton dan permeabilitas metanol membran. Hal ini berkaitan dengan kemampuan membran dalam menyerap air (*water uptake*) dan menahan bahan bakar (metanol) agar tidak melewati membran.

Pada kebanyakan kasus, kemampuan daya serap air dari membran akan sangat mempengaruhi konduktivitas proton. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Wang dkk (2008) dimana penambahan zeolit β pada membran kitosan menurunkan daya serap air dan metanol seiring dengan meningkatnya jumlah zeolit β yang ditambahkan sehingga menurunkan konduktivitas proton. Ini disebabkan oleh karena proton akan ditransfer dalam jumlah besar melalui membran baik sebagai spesies air tersolvasi ataupun sebagai protonnya itu sendiri dari satu molekul air ke molekul air lainnya. Karena absorpsi air dalam membran memegang peranan penting dalam pengoperasian membran untuk aplikasi sel bahan bakar, pengaruh penambahan monmorilonit pada sifat daya serap air membran komposit kitosan/monmorilonit perlu untuk diketahui.

Pada penelitian ini sebelum dipakai sebagai *filler*, monmorilonit akan dimodifikasi dengan silan tertentu berbagai variasi konsentrasi. Tujuan dari modifikasi terhadap *filler* ini adalah untuk memperkuat interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit. Monmorilonit yang dimodifikasi oleh silan dengan berbagai variasi konsentrasi akan memperlihatkan jumlah ikatan hidrogen yang berbeda-beda, dimana gugus epoksi pada silan akan berikatan dengan gugus amina pada kitosan melalui ikatan hidrogen sehingga akan meningkatkan jumlah

ikatan hidrogen yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit. Peningkatan jumlah ikatan hidrogen pada membran akan meningkatkan kemampuan membran dalam menyerap air sehingga akan meningkatkan konduktivitas proton. Sayangnya, kandungan air yang terlalu tinggi pada membran akan menyebabkan penurunan konduktivitas proton dan sifat mekanik. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Rahmatulloh (2013) tentang membran kitosan yang dikompositkan menggunakan salah satu jenis material-kaya-silika, yakni, abu layang yang telah dimodifikasi dengan silan. Membran dengan modifikasi silan 5% memiliki konduktivitas proton yang paling baik ($2,75 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) jika dibandingkan dengan modifikasi silan 10% dan 15%. Hal ini disebabkan karena jumlah silan yang ditambahkan telah sesuai untuk mengikat kuat gugus amina pada kitosan dan membentuk jaringan polisiloksan dengan abu layang.

Pada beberapa literatur juga disebutkan bahwa apabila kandungan air pada membran terlalu rendah akan menyebabkan transfer proton melalui mekanisme *Grotus* atau *Vehicle* kurang maksimal. Tohidian dkk (2013) melaporkan bahwa penambahan monmorilonit (Tohidian dkk memakai monmorilonit tanpa modifikasi) yang terlalu banyak telah menyebabkan penurunan daya serap air membran sehingga menurunkan konduktivitas proton membran secara signifikan. Untuk mempertahankan konduktivitas yang tinggi para peneliti telah memakai metoda dengan perendaman membran pada *heteropoly acid*. Cui dkk (2009) memodifikasi kitosan dengan berbagai *heteropoly acid*, yaitu asam fosfomolibdat (PMA), asam fosfotungstat (PWA) dan asam silikotungstat (SiWA) dan semuanya memperlihatkan peningkatan konduktivitas proton yang signifikan. Tohidian dkk (2013) melaporkan bahwa membran kitosa/PWA-monmorilonit memiliki konduktivitas proton $0,38 - 1,46 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol $8,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, dimana nilai tersebut lebih baik dibandingkan dengan Nafion 117. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi elektrostatik berupa ikatan hidrogen antara molekul kitosan dengan molekul heteropoliasam sehingga mempermudah terjadinya aliran proton.

Pembuatan membran komposit kitosan-anorganik bertujuan untuk menyeimbangkan antara sifat alami hidrofilik dan hidrofobik kitosan dan mengurangi bahan bakar yang melewati membran. Oleh karena itu,

menyeimbangkan sifat hidrofobik-hidrofilik membran sangat penting untuk memperoleh membran dengan performa terbaik. Pengamatan mengenai sifat hidrofilik-hidrofobik dapat ditinjau dari seberapa besar interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit melalui ikatan hidrogen atau interaksi elektrostatik. Pada penelitian ini sifat-sifat kimia dan fisika membran kitosan/monmorilonit termodifikasi silan akan dikarakterisasi dengan persentasi penyerapan air (*water uptake*), *Impedance Analyzer* (Aglient™ E4980A), spektroskopi FTIR, dan spektroskopi *solid-state* ¹³C CP-MAS NMR. Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit sehingga mempengaruhi konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan suhu operasi membran.

1.2 Permasalahan dan Batasan Masalah

Membran pada penelitian ini dibuat dari material organik berupa kitosan yang diekstraksi dari kulit udang windu, dipadukan dengan *filler* anorganik berupa Na-monmorilonit K-10 termodifikasi silan jenis *3-glycidoxi propil trimethoxy silane* (GPTMS). Membran yang diperoleh kemudian dikomplekskan dengan asam fosfotungstat (PWA). Rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

1. Bagaimana sifat fisik membran kompleks komposit kitosan/PWA-monmorilonit termodifikasi silan yang dihasilkan?
2. Bagaimana kinerja membran yang dihasilkan, meliputi penyerapan air dan metanol, konduktivitas proton, dan permeabilitas metanol?
3. Berapa konsentrasi silan optimum yang digunakan pada modifikasi monmorilonit?

1.3 Tujuan

Tujuan pada penelitian untuk :

1. Mensintesis membran kompleks komposit berbasis biopolimer dari kulit udang windu yang memiliki morfologi dan sifat mekanik yang baik sehingga mampu beroperasi pada suhu tinggi.
2. Mendapatkan membran penukar proton yang memiliki sifat penyerapan air yang baik dan kinerja yang lebih baik dari Nafion dengan meninjau nilai konduktivitas proton dan permeabilitas methanol.

3. Memperoleh konsentrasi silan optimum pada modifikasi monmorilonit untuk membran kompleks komposit kitosan/PWA-monmorilonit termodifikasi silan.

1.4 Manfaat

Hasil penelitian ini dapat dijadikan sebagai bahan rujukan untuk mengembangkan kinerja sel bahan bakar sehingga akan semakin memperbesar peluang untuk memperoleh sel bahan bakar yang jauh lebih murah dengan efisiensi yang lebih baik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Membran Untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

Membran merupakan lapisan tipis pemisah antara dua fasa yang dapat dilewati oleh satu atau beberapa komponen tetapi dapat menahan komponen yang lain. Proses pemisahan tersebut dilakukan melalui gaya dorong berupa gradien beda tekanan akibat perbedaan laju transport larutan campuran berkandungan spesi kimia (Mulder, 1996). Teknik pemisahan dengan membran umumnya berdasarkan ukuran partikel dan berat molekul dengan gaya dorong berupa beda tekan, medan listrik dan beda konsentrasi.

Penggunaan membran untuk aplikasi sel bahan bakar telah menyita perhatian sebagai sesuatu yang potensial. Pada sel bahan bakar membran merupakan lapisan tipis yang bersifat semipermeabel sebagai konduktor proton dan pemisah antara anoda dan katoda (Mulder, 1996). Ada beberapa syarat yang harus dipenuhi oleh sebuah membran untuk dapat digunakan pada sel bahan bakar yakni dapat menghantarkan proton, menahan air dan metanol pada suhu diatas 100 °C, tidak boleh menghantarkan elektron, bahan bakar, gas, dan berasal dari bahan baku yang murah. Namun hingga saat ini kinerja membran untuk aplikasi sel bahan bakar masih kurang baik akibat dari hilangnya air dan metanol pada suhu tinggi. Oleh karena itu banyak penelitian yang dilakukan untuk meningkatkan kinerja membran pada aplikasi sel bahan bakar. Nafion merupakan standar untuk pengembangan teknologi membran pada aplikasi sel bahan bakar hingga saat ini.

Dalam aplikasi sel bahan bakar membran yang digunakan dikenal dengan istilah *proton exchange membran* (PEM). PEM memisahkan antara anoda dan katoda pada sel bahan bakar, selain itu PEM juga bertindak sebagai media perpindahan proton dan penghalang untuk menghindari kontak langsung antara bahan bakar dan oksidan (Zaidi, 2008). Ada beberapa sifat spesifik yang harus dimiliki oleh PEM agar memiliki kinerja yang baik yakni (i) konduktivitas proton yang tinggi untuk mendukung pengaliran arus yang tinggi dengan meminimalkan hilangnya daya tahan dan konduktivitas elektronik, (ii) kekuatan mekanik dan

stabilitas yang baik, (iii) stabilitas kimia dan elektrokimia pada kondisi kerja, (iv) bahan bakar rendah atau oksidan melalui efisiensi colomb yang maksimal, (v) elektro-osmosis dan kemampuan untuk dibuat menjadi kumpulan membran elektroda.

PEM harus mengandung banyak gugus fungsi pengalir proton yang memungkinkan proton untuk berpindah dari satu gugus ke gugus lainnya. Gambar 2.1 memperlihatkan skema struktur polimer PEM yang menunjukkan bagaimana proton berpindah.

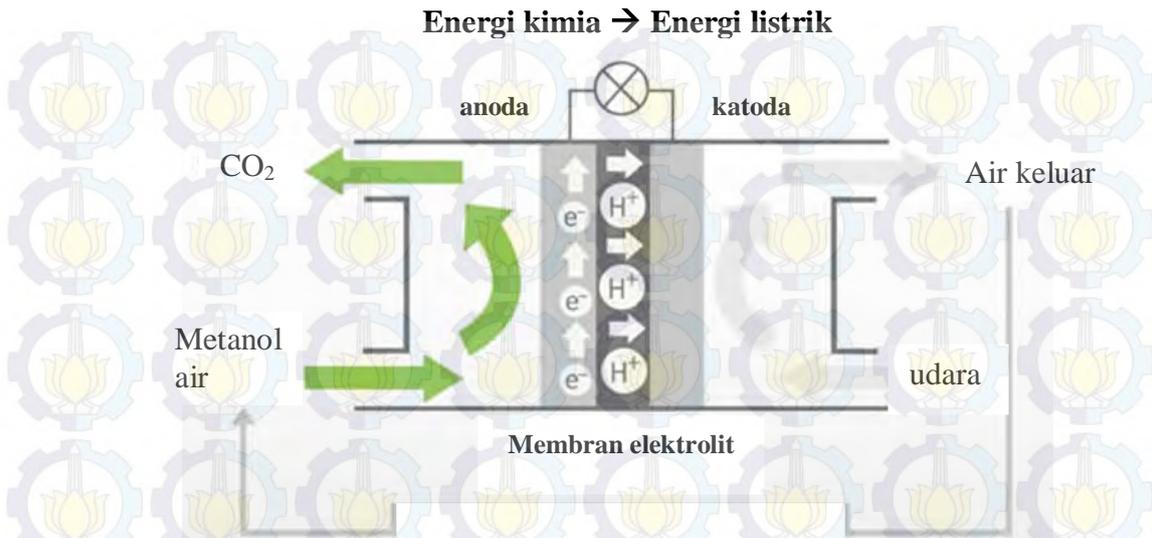


Gambar 2.1 Skema Perpindahan Proton Pada Polimer PEM

(Liwei Zhang dkk, 2012)

PEM dapat dibagi menjadi beberapa jenis berdasarkan elektrolit dan jenis bahan bakar yang digunakan yakni PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), HT-PEMFC (*High Temperature PEMFC*), DMFC (*Direct Metanol Fuel Cell*), MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), dan AFC (*Alkaline Fuel Cell*) (Mond dkk, 2011).

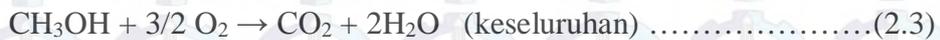
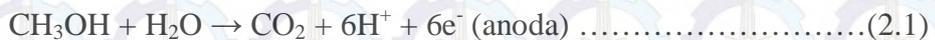
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) merupakan salah satu dari beberapa jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton (PEM) sebagai penghubung antara reaksi di katoda dan anoda. Berbeda dengan sel bahan bakar hidrogen cair, asam posfat, maupun larutan alkalin, sel bahan bakar ini langsung memanfaatkan metanol untuk menghasilkan energi tanpa mengubah terlebih dahulu menjadi bentuk lain. Pada *direct methanol fuel cell* (DMFC) katoda akan secara langsung bertindak sebagai katalis yang akan mempercepat terjadinya reaksi perubahan metanol di anoda (Ladelta, 2007).



Gambar 2.2. Skema Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) (Marita, 2011)

Gambar 2.2 di atas menunjukkan cara kerja DMFC, dimana metanol dan air akan diinjeksikan pada sisi anoda dengan kecepatan konstan. Tumbukan dengan katalis membantu terjadi reaksi konversi metanol secara katalitik menjadi proton, CO₂ dan elektron. Gas CO₂ di keluarkan dari sistem sementara proton bergerak menyeberangi membran menuju katoda yang kemudian bereaksi dengan oksigen menghasilkan air.

Tumpukan elektron di anoda menghasilkan beda potensial yang memaksa elektron dari reaksi konversi tersebut mengalir dalam sebuah aliran arus listrik dan digunakan sebagai arus searah oleh peralatan elektronik. Pada saat mencapai sisi katoda reaksi disempurnakan dengan pembentukan molekul air. Skema proses reaksi yang terjadi pada DMFC sebagai berikut :

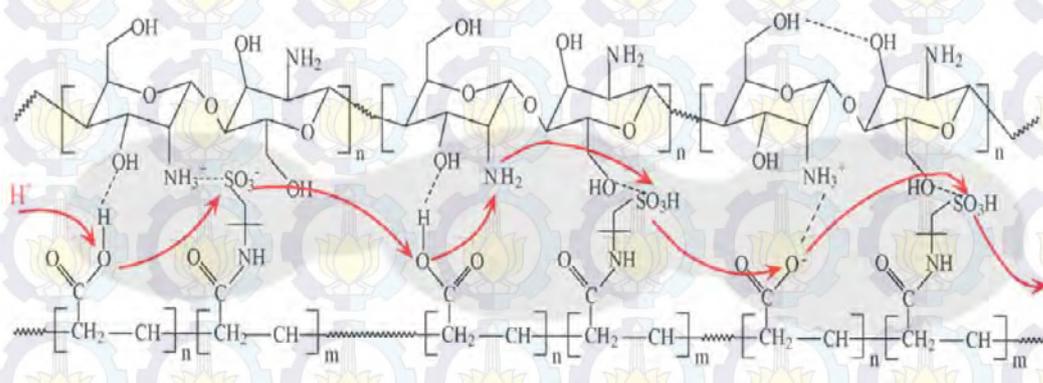


(Arico dkk, 2009).

Berdasarkan penelitiannya tentang polimer elektrolit membran untuk *direct metanol fuel cell* (DMFC), Deluca dkk (2006) menjelaskan transportasi proton dalam matriks polimer pada umumnya dijelaskan berdasarkan salah satu dari dua pokok mekanisme: (1) "*proton hopping*" atau "mekanisme Grotthus" dan

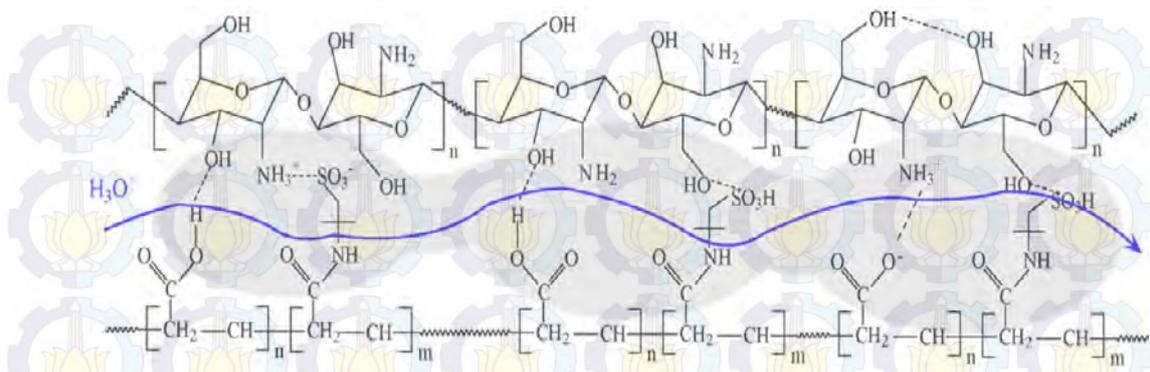
"mekanisme difusi" yang menggunakan air sebagai media berpindahnya atau "mekanisme *vehicular*".

Pada mekanisme *hoping* proton akan bergerak "melompat" melalui gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif yang terdapat pada rantai polimer. Pada mekanisme *hoping* proton yang bergerak melewati membran seakan-akan ditarik oleh gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif, sehingga banyaknya gugus fungsi yang terdapat pada rantai polimer sangat menentukan banyaknya proton yang dapat dilewatkan melalui membran. Dalam mekanisme ini, cluster ion membengkak dengan adanya air dan membentuk mekanisme perkolasi untuk mentransfer proton (Deluca dkk, 2006).. Mekanisme *hopping* pada membran elektrolit berbahan dasar kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Skema Sederhana Mekanisme *Hopping* (Ma dkk, 2013)

Mekanisme yang kedua yang menggambarkan terjadinya transfer proton adalah mekanisme *vehicular*. Pada mekanisme ini, proton akan bergerak melewati membran dalam bentuk hidrasi. Proton terhidrasi (H_3O^+) berdifusi melalui media berair dalam menanggapi perbedaan elektrokimia. Air yang terhubung dengan proton ($H^+(H_2O)_x$) hasil dari hambatan elektroosmosis akan mentransfer satu atau lebih molekul air melalui membran. Fungsi utama dari pembentukan mekanisme *vehicular* adalah adanya volume bebas dalam rantai polimer untuk proton terhidrasi melalui membran (Deluca dkk, 2006). Gambar 2.4 menggambarkan secara sederhana mekanisme *vehicular* yang terjadi dalam membran elektrolit berbahan dasar kitosan.



Gambar 2.4 Skema Sederhana Mekanisme *Vehicular* (Ma dkk, 2013)

Pembuatan membran elektrolit dapat dilakukan melalui metode blend atau pencampuran, pembentukan komposit, dan melalui ikatan silang. Pembentukan membran komposit menjadi metode yang umumnya digunakan untuk membuat membran dalam aplikasi DMFC. Secara garis besar, membran komposit dibentuk melalui kombinasi antara dua material yakni matriks dan *filler*. Pencampuran membran komposit biasanya tidak homogen dimana sifat mekanik dari masing-masing material pembentuknya berbeda (Peighambardoust dkk, 2010). Pada dasarnya, membran komposit terdiri dari 2 komponen utama yaitu bahan pengikat (matriks) dan *filler* (bahan pengisi). Bahan pengikat (matriks) dapat berupa bahan polimer, logam, keramik, ataupun nafion itu sendiri, sedangkan *filler* biasanya berupa bahan anorganik ataupun organik yang memiliki gugus yang bersifat hidrofobik atau hidrofilik seperti silika, zeolit, zirconium fosfat, montmorillonit (MMT), *poly(propyleneoxide)*, *polyvinylalcohol*, dan lain-lain.

Salah satu jenis membran komposit yang dikembangkan saat ini adalah membran komposit polimer organik-anorganik. Polimer organik dan material anorganik banyak digunakan karena kedua material tersebut memiliki sifat-sifat khusus yang bisa saling menguatkan ketika dipadukan, polimer organik memiliki sifat fleksibel, dielektrik tinggi, dan mudah dalam pemrosesannya, sedangkan material anorganik memiliki stabilitas termal tinggi dan bersifat kaku (Zou, Wu, Shen, 2008). Wu dkk (2006) mengklasifikasikan material *hybrid* organik-anorganik menjadi dua tipe yakni :

1. *Hybrid* dengan ikatan yang lemah (van der Waals, ionik atau ikatan hidrogen) antara fase organik dan anorganik.

2. *Hybrid* dengan ikatan kovalen kuat atau ikatan ionik-kovalen.

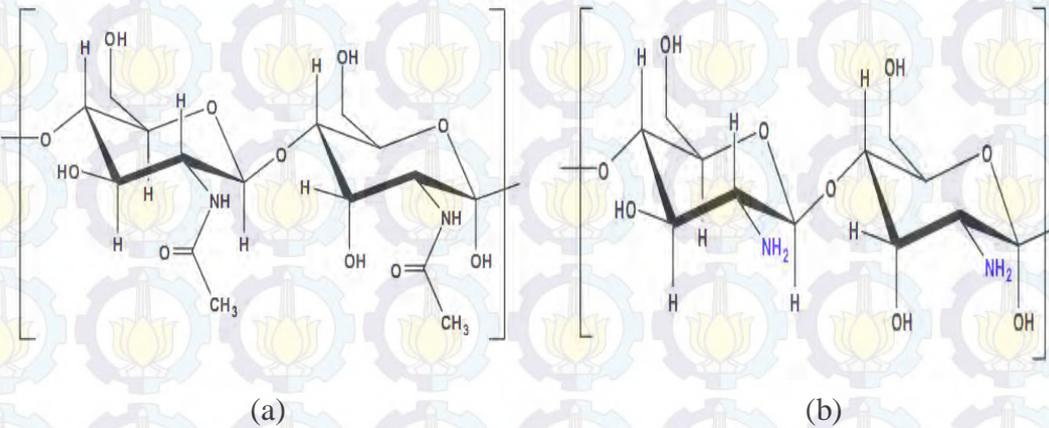
Shahi dkk (2005) mensintesis membran komposit PVA-silika yang direndam menggunakan asam fosfonik untuk membran penukar proton melalui proses sol-gel pada kondisi asam. Membran yang dihasilkan memperlihatkan stabilitas mekanik, konduktivitas, dan kapasitas penukar ion yang baik. Sementara itu, Kim dkk (2003) membuat membran komposit *poly(arylene ether sulfone)* tersulfonasi dan PTA ($(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O})$) memperlihatkan konduktivitas proton hingga $0,15 \text{ cm}^{-1}$ pada rentang suhu $100\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$, dimana nilai tersebut lebih besar daripada Nafion murni. Yoonoo dkk (2011) yang membuat membran komposit dengan menggabungkan Nafion sebagai matriks dan zeolite jenis mordenite sebagai *filler* menunjukkan penurunan nilai permeabilitas metanol sebesar 21,62% dan peningkatan konduktivitas proton sebesar 2,37 % pada suhu $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tahun 2004 Zhi dkk melakukan pembuatan membran komposit yang berasal dari campuran antara polimer nafion dan silika sebagai *filler*, kemudian dikompleksasi dengan asam fosfotugstat (PWA). Hasil analisis TGA menunjukkan bahwa membran komposit Nafion/SiO₂ memiliki temperatur degradasi yang lebih tinggi daripada membran Nafion murni dan Nafion/SiO₂/PWA. Temperatur degradasi awal dari masing-masing membran adalah 320°C untuk Nafion, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk Nafion/SiO₂, dan $340 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk membran komposit Nafion/SiO₂/PWA. Hasil ini menunjukkan bahwa dengan adanya SiO₂ menyebabkan sifat termal dari membran komposit menjadi lebih baik, namun ketika ditambahkan dengan asam fosfotugstat sedikit terjadi penurunan.

2.2 Kitosan Sebagai Matriks Polimer Untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

Kitosan adalah (poli [β -(1,4)-2 amino-2 deoxy-D-glukopiranos]) (Lihat Gambar 2.5) dan merupakan produk deasetilasi kitin. Kitin tersebar luas di alam dan dijumpai sebagai bahan pembentuk kerangka luar (eksoskeleton) kelompok hewan krustasea, serangga, moluska, dan dinding sel dari jamur tertentu yang ditaksir dihasilkan di alam sekitar 10^9 hingga 10^{10} ton per tahunnya. Material ini telah banyak digunakan dalam bidang biomedis dan farmasetika dikarenakan

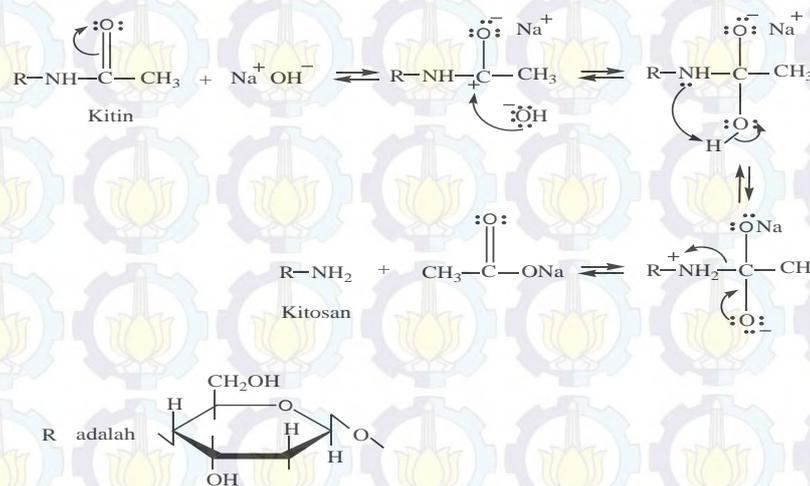
sifatnya yang biodegradable, biokompatibel, dan tidak beracun (Hendri dkk, 2008; Kaban, 2006).



Gambar 2.5. Struktur : (a) Kitin, dan (b) Kitosan (Kaban, 2006)

Kitosan dapat diperoleh dari kitin dengan cara deasetilasi dalam larutan basa kuat dengan bantuan pemanasan. Gugus asetil terhidrolisis dan terlepas dari molekul kitin sedangkan gugus amida menjadi amina.

Transformasi kitin menjadi kitosan adalah reaksi hidrolisis dengan basa kuat dengan mekanisme reaksi pada Gambar 2.6 di bawah ini (Yasin, 2010):



Gambar 2.6. Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan (Yasin, 2010)

Kitosan sebagai polimer alam menarik perhatian sebab telah diketahui sebagai padatan polimer elektrolit untuk aplikasi *fuel cell* pada suhu rendah dan suhu sedang seperti *hidrogen-polymer electrolyte fuel cell* (PEFC), dan *direct metanol fuel cell* (DMFC). Padatan polimer elektrolit secara umum dibagi dalam

dua kelas yakni komposit polimer ion terlarut, dan polielektrolit. Kitosan dapat bertindak sebagai membran polielektrolit dan material matriks untuk membran komposit polimer ion terlarut. Keuntungan kitosan digunakan sebagai membran polielektrolit adalah kitosan lebih murah dan ramah lingkungan, sifat hidropobik kitosan adalah sifat yang menarik untuk digunakan pada suhu tinggi dan rendah tergantung kelembapan lingkungan, kitosan memiliki permeabilitas metanol yang rendah, struktur kitosan memiliki suatu gugus fungsi yang bisa dimodifikasi kimia terkait aplikasinya (Jia dkk, 2013). Untuk aplikasi sel bahan bakar modifikasi kitosan dapat dilakukan dengan sulfonasi, fosforilasi, kuarternisasi, dan ikatan silang.

Penggunaan membran kitosan sebagai matriks polimer untuk aplikasi sel bahan bakar telah dibahas oleh Jia dkk (2013). Secara umum jenis modifikasi membran kitosan yang dilakukan selama ini dibagi ke dalam tiga kategori yakni ikatan silang antar kitosan dan garam kompleks kitosan, campuran kitosan dengan polimer lain, dan membran komposit berbahan dasar kitosan.

Pada aplikasi DMFC, membran yang umum digunakan adalah membran komposit. Pada membran komposit berbahan dasar kitosan dibagi dalam dua jenis yakni kitosan/komposit *filler* anorganik dan kitosan/komposit polimer. Tripathi dkk (2011) telah melakukan review mengenai membran elektrolit polimer komposit organik-anorganik untuk aplikasi sel bahan bakar. Sifat dari membran komposit dibuat berdasarkan interaksi komponen yang tidak hanya tergantung pada sifat alami polimer dan padatan anorganik yang digunakan tetapi juga jumlahnya, dispersi kehomogenan, ukuran, dan orientasi partikel padatan yang terdispersi dalam matriks polimer (Dupuis, 2011). Terdapat dua cara melibatkan material anorganik kedalam matriks polimer yaitu pertama pembentukan *in situ* partikel anorganik kedalam matriks polimer melalui reaksi sol-gel atau kristalisasi. Dalam beberapa kasus, ikatan kovalen terbentuk antara komponen organik dan anorganik. Cara kedua adalah campuran secara fisik larutan organik dengan *filler* anorganik yang diikuti dengan penuangan sederhana. Komponen organik dan anorganik biasanya berinteraksi melalui ikatan hidrogen, van der Waals, dan gaya elektrostatik. Perlu dicatat bahwa morfologi antarmuka membran komposit memiliki pengaruh yang signifikan terhadap sifat membran secara

keseluruhan. Objektivitas pembuatan membran komposit kitosan-anorganik yang dilaporkan dalam literatur dimasukkan kedalam beberapa kategori yakni menyeimbangkan sifat alami hidrofilik-hidrofobik kitosan, mengurangi lewatnya bahan bakar, meningkatkan kekuatan mekanik dan termal, meningkatkan konduktivitas proton dengan menambahkan konduktor proton padatan anorganik (Tripathi dan Shahi, 2011). Beberapa jenis oksida yang digunakan dalam pembuatan membran komposit dengan kitosan seperti $(\text{SiO}_2)_n$, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , dan CaO (Ramirez-Salgado, 2007). Selain itu penggunaan *filler* anorganik pada pembuatan membran komposit kitosan telah dilaporkan seperti titanat nanotube (Geng dkk, 2010), zeolit (Wang, Zheng dkk, 2008), abu layang (Rahmatulloh, 2013), dan monmorilonit (Tohidian dkk, 2013). Rangkuman mengenai penggunaan beberapa bahan lainnya yang telah digunakan dalam pembuatan membran komposit kitosan untuk aplikasi sel bahan bakar ditampilkan pada Tabel 2.1. Pada dasarnya pembuatan membran kitosan/komposit polimer memiliki tujuan yang sama dengan membran kitosan/komposit *filler* anorganik yakni mengurangi lewatnya metanol dan meningkatkan konduktivitas. Beberapa polimer komposit yang telah dilaporkan dalam literatur seperti polisulfon (PSF) dan sulfonatedpoli(aril eter keton) (SPAEK).

Tabel 2.1 Rangkuman Sifat Membran Kitosan yang Dicampur dengan Material Komposit untuk Aplikasi Fuel Cell (Jia dkk, 2013).

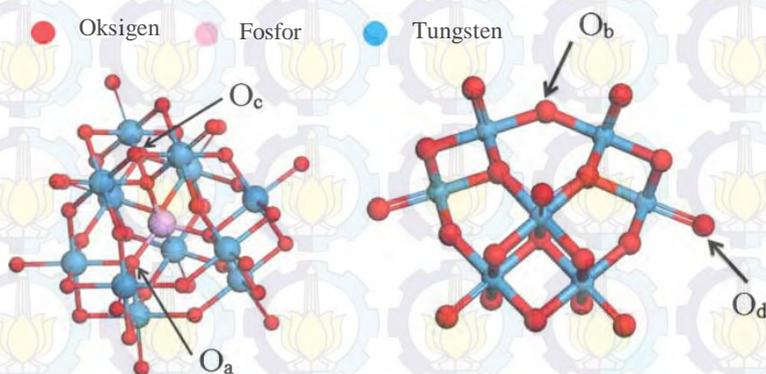
Membran	Konduktivitas ion, $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Permeabilitas metanol, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Referensi
CS N-p-karboksibenzil /slika/ PVA (HCHO, H_2SO_4)	$1,92\text{-}5,31 \times 10^{-2}$, hidrat, 30 °C	$2,0\text{-}10,0 \times 10^{-7}$	Tripathi dan Shahi (2008)
CS/silika (H_2SO_4)	$1,6\text{-}2,9 \times 10^{-2}$, hidrat, 20 °C	$6,31\text{-}11,4 \times 10^{-7}$, 2M, MeOH	Wang dkk (2009)
CS/fosforilat titan nanotube (H_2SO_4)	$1,92\text{-}5,31 \times 10^{-2}$, hidrat, 20 °C	$6,42\text{-}8,64 \times 10^{-7}$, 2M, MeOH	Wang, Zhao, dkk (2010)
CS/zeolit β - SO_3H (H_2SO_4)	$1,17 \times 10^{-2}$ hingga $1,49 \times 10^{-2}$, 20 °C	$5,8\text{-}9,55 \times 10^{-7}$, 2M, MeOH	Wang, Yang, dkk (2010)
CS/ STiO_2 (H_2SO_4)	$1,14\text{-}1,86 \times 10^{-2}$, hidrat, 20 °C	$5,69\text{-}7,62 \times 10^{-7}$, 2M, MeOH	Wang, Zhang, dkk (2010)
CS/asam	$1,5 \times 10^{-2}$, 25 °C	$2,7 \times 10^{-7}$, suhu	Cui dkk

fosfomolibdat		ruang	(2009)
CS/abulayang	$3,995 \times 10^{-4}$, 40 °C	-	Arif, 2013
CS/MMT 30B (asam fosfotungstat)	$1,46 \times 10^{-2}$, 25 °C	$8,3 \times 10^{-8}$, 25 °C	Tohidian dkk (2013)
CS/PSF tersulfonasi (H ₂ SO ₄)	$4,6 \times 10^{-2}$, hidrat, RT	-	Smitha dkk (2008)
CS/SPAEK (glutaraldehyd, H ₂ SO ₄)	$3,9-4,4 \times 10^{-2}$, hidrat, 25 °C	$2,81-9,79 \times 10^{-7}$, 25 °C, 1M, MeOH	Zhong dkk (2008)
CS/asam fosfotungstat/SPAEK	$7,5-8,6 \times 10^{-2}$, hidrat, 25 °C	$0,12-1,71 \times 10^{-7}$, 25 °C, 10M MeOH	Zhao dkk (2009)
(CS/SPAEK) multilayer/Nafion	$7,0 \times 10^{-2}$, hidrat, 25 °C	$2,7 \times 10^{-7}$, 10M MeOH	Lin dkk (2009)
CS-adenosin trifosfat/Nafion	$1,58 \times 10^{-1}$	-	Majedi dkk (2012)
CS/KOH/CS (glutaraldehyd)	10^{-2} , hidrat, RT	-	Wan dkk (2005)

Keterangan : CS = kitosan

2.3 Asam Fosfotungsten Sebagai Agen Pengompleks Pada Matriks Polimer

Asam fosfotungstat merupakan salah satu jenis asam heteropoli dengan rumus molekul H₃PW₁₂O₄₀. Pada asam fosfotungstat terdapat empat tipe atom oksigen yang tersusun secara *central sharing*, *edge sharing*, dan *corner sharing*, dimana atom tungsten dan fosfor akan berinteraksi elektrostatis dengan gugus amina (NH₃⁺) pada kitosan. Berdasarkan penelitian yang dilaporkan oleh Tohidian dkk (2013) bahwa asam fosfotungstat dapat meningkatkan konduktivitas proton, stabilitas termal dan sifat mekanik membran komposit kitosan/montmorillonit.

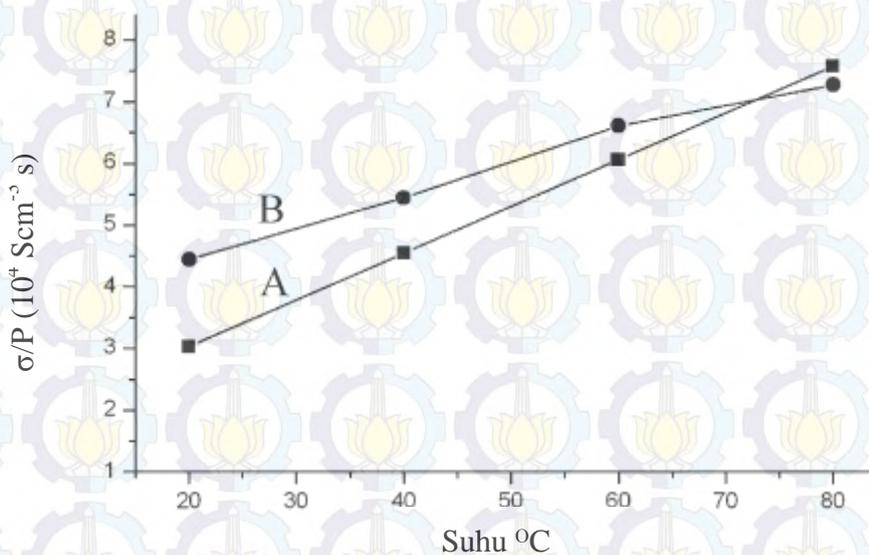


Gambar 2.7 Struktur Kimia PWA Pada Dua Sisi Sudut Pandang (Tohidian dkk, 2013).

Pada Gambar 2.7 di atas menunjukkan bahwa 4 atom oksigen pada posisi pusat (O_a) berikatan dengan satu atom pusat fosfor serta 3 atom tungsten, oksigen pada posisi tepi (O_c) berikatan dengan 2 atom tungsten yang juga berikatan

dengan oksigen pusat (O_a), oksigen pada posisi sudut (O_b) berikatan dengan 2 atom tungsten yang berikatan dengan 2 atom oksigen (O_a) yang berbeda, serta oksigen penghubung (*terminal oxygen*) (O_d) berikatan dengan atom tungsten tunggal (Tohidian dkk, 2013).

Penggunaan asam fospotungstat sebagai agen pengkompleks telah dilaporkan oleh Cui dkk (2007) yang memodifikasi kitosan dengan asam fosfotungstat membentuk membran polielektrolit kompleks. Menurut Cui dkk, asam fospotungstat memiliki struktur ionik yang unik dan memiliki konduktivitas proton yang tinggi yakni 0.024 S cm^{-1} pada suhu $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Hal ini disebabkan membran kompleks kitosan-asam fospotungstat memiliki *water uptake* yang tinggi, dimana perpindahan proton membutuhkan molekul air. Selain itu, permeabilitas metanol dari membran kompleks cukup rendah yakni sebesar $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Stabilitas termal juga baik hingga suhu $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Sehingga Cui dkk berpendapat bahwa membran kompleks kitosan-asam fospotungstat memiliki rasio perbandingan konduktivitas dan permeabilitas metanol yang lebih baik dibandingkan Nafion seiring dengan meningkatnya suhu (Gambar 2.8).



Gambar 2.8 Rasio Konduktivitas Terhadap Permeabilitas Metanol Untuk (A) Membran Kompleks Kitosan-Asam Fospotungstat dan (B) Nafion Pada Perbedaan Suhu (Cui dkk, 2007)

Pada tahun 2009 Cui dkk kembali melaporkan penggunaan asam heteropoli (PMA, PWA, dan SiWA) untuk membran komposit pada aplikasi sel bahan bakar. Hasil penelitian menunjukkan bahwa permeabilitas methanol

kitosan/PWA sebesar $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ lebih rendah dari kitosan/SiWA, namun lebih tinggi dari kitosan/PMA. Peneliti lain yang melakukan modifikasi kitosan dengan asam fosfotungstat membentuk membran polielektrolit kompleks adalah Xiang dkk (2011), Rachipudi dkk (2009) yang masing-masing menjelaskan tentang fungsi PWA dalam meng-*anchored* dari *bulk structure* kitosan.

2.4 Monmorilonit Sebagai *Filler* Anorganik

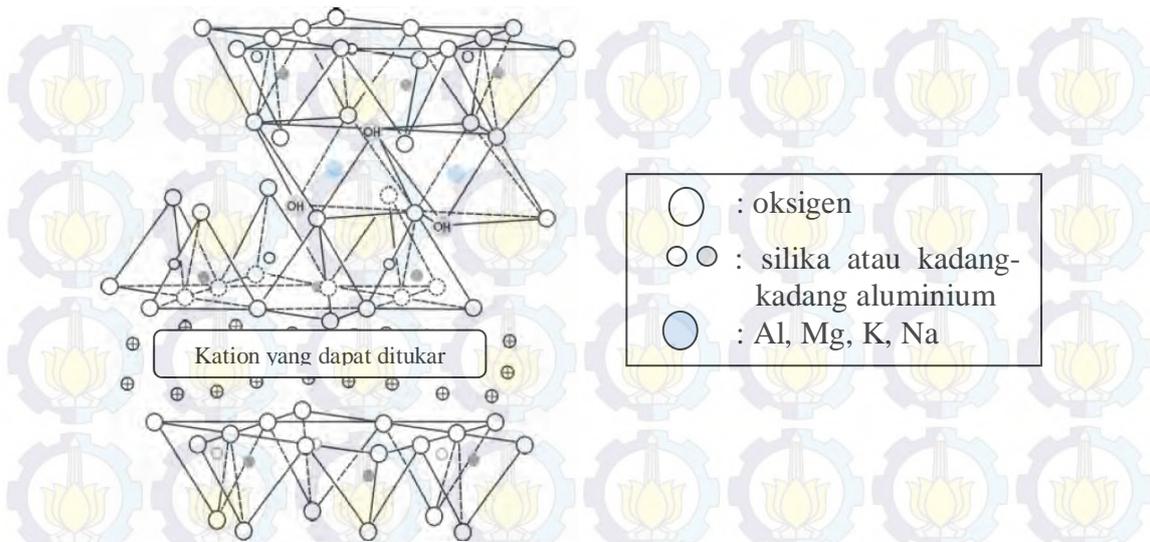
Monmorilonit merupakan bagian dari kelompok mineral lempung yang paling diketahui biasa disebut “*smectites*” atau “*smectite clays*”. Monmorilonit paling sering digunakan sebagai lapisan silika untuk pembuatan nanokomposit atau komposit. Monmorilonit memiliki struktur 2:1 yang memungkinkan penggunaan bersama oksigen antara Al dan Si. Sebagai tambahan ada gugus hidroksil pada sudut dari setiap lempung. Berikut ini merupakan rumus umum dari monmorilonit (Pinnavaia dkk, 2000).



Struktur kimia monmorilonit tersusun atas gabungan dua lembar tetrahedral silika yang berbentuk *sandwich* pada bagian sudutnya merupakan lembaran oktahedral dari hidroksida aluminium atau magnesium dan terdapat Na^+ atau Ca^+ pada bagian tengahnya (Gambar 2.9) (Karthikeyan dkk, 2005). Monmorilonit secara luas digunakan pada adsorpsi, katalis, komposit, dan nanokomposit (Pranee, dkk., 2012). Tabel 2.2 memperlihatkan karakteristik fisik kimia dari monmorilonit.

Tabel 2.2 Karakteristik Fisika dan Kimia Monmorilonit

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



Gambar 2.9 Struktur Montmorillonit (Karthikeyan dkk, 2005).

2.4.1 Penggunaan Montmorillonit Sebagai *Filler* Untuk Aplikasi DMFC

Montmorillonit telah digunakan di banyak sistem nanonkomposit polimer/dilapisi silika karena montmorillonit memiliki potensi yang besar dari segi rasio dan luas permukaan yang besar sehingga dapat menghasilkan material dengan peningkatan sifat yang baik. Sebagai tambahan, montmorillonit ramah lingkungan, terjadi secara alami, dan tersedia dalam jumlah yang besar (Andreas A.Sapalidis, dkk., 2011). Selain itu, lempung jenis montmorillonit memiliki gugus hidrofilik yang atraktif terhadap matriks polimer, stabilitas termal yang baik pada suhu tinggi, serta struktur *layered silicate* dari montmorillonit berperan penting dalam menahan pergerakan metanol melewati membran (Fu dkk, 2008), serta merupakan material konduktor proton dengan konduktivitas ionik sebesar 1×10^{-4} S cm^{-1} pada suhu kamar (Faheem, 2008).

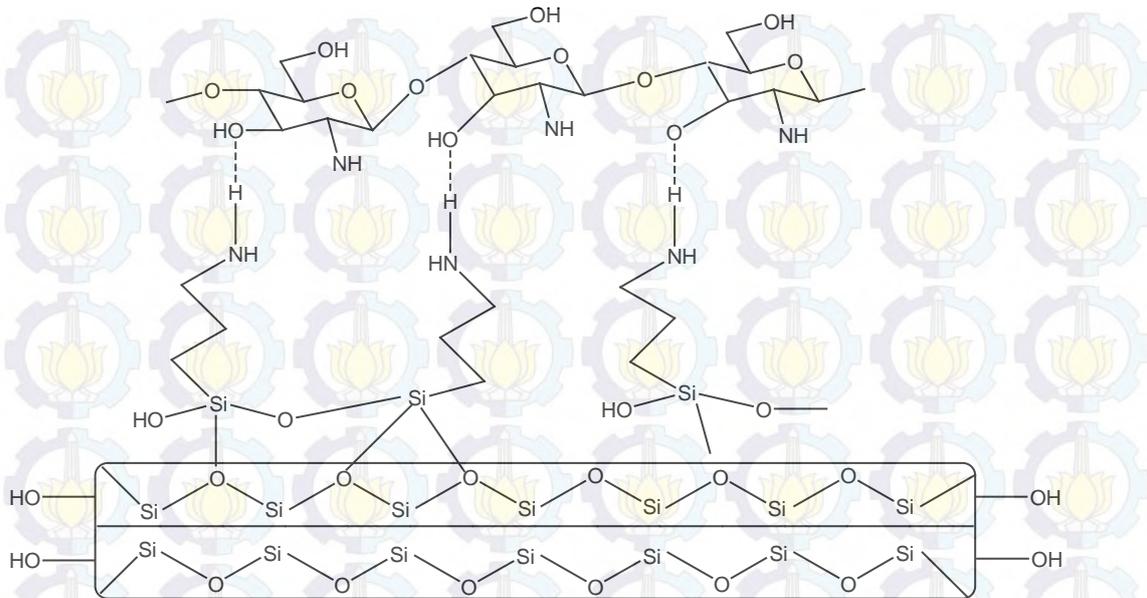
Berdasarkan Tabel 2.3 di bawah terlihat bahwa montmorillonit merupakan jenis lempung yang baik digunakan sebagai *filler* anorganik dalam pembuatan membran komposit untuk aplikasi sel bahan bakar. Hal ini dikarenakan penggunaan montmorillonit dapat menurunkan permeabilitas metanol dan meningkatkan konduktivitas proton. Penggunaan montmorillonit sebagai *filler* anorganik pada matriks polimer kitosan telah dilaporkan oleh Tohidian dkk (2013) dengan memvariasikan berat dari berbagai jenis montmorillonit (MMT Na, MMT 15A, dan MMT 30B).

Tabel 2.3 Jenis-Jenis Lempung yang Telah Digunakan Pada Membran Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

Matriks/ <i>Filler</i>	Suhu operasi	Permeabilitas methanol ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Konduktivitas proton (S cm^{-1})	Referensi
Nafion/ Montmorillonit	25°C	5.72×10^{-8} (10% MMT)	0,085(2% MMT), namun menurun hingga <i>loading</i> 10%	Hasani dkk, 2009
PVA/cloisite Na ⁺	120°C	$0,98 \times 10^{-6}$ (5% clay)	0,038 (5% clay)	Jin Kim dkk, 2004
PVA/PSSA/ Montmorillonit	30-70°C	4.86×10^{-7} (20% MMT) (semakin menurun dengan naiknya kandungan MMT)	$12,0 \times 10^{-3}$ (20% MMT) pada 70°C (semakin tinggi dengan naiknya suhu)	Yang dkk, 2011
SPEEK/ Montmorillonit	40-100°C	$1,0 \times 10^{-9}$ (5% MMT) (semakin menurun dengan naiknya kandungan MMT)	0,109 S cm ⁻¹ (1% MMT tersulfonasi, 100°C) (sedikit dibawah nafion)	Gosalawit dkk, 2008
Nafion/ Montmorillonit	30-105°C	Menurun dengan meningkatnya kandungan MMT pada resin nafion (nilai tidak ditunjukkan)	0,075 (3% MMT, 105°C) (sedikit di bawah nafion)	Jung dkk, 2003
PBI/ Montmorillonit	25°C	$6,1 \times 10^{-9}$ (7% MMT), 6% wt metanol	Tidak diperiksa	Wei, Cuang dkk, 2007
SPEEK/ Laponite-SO ₃ H	25-60°C	$2,6 \times 10^{-8}$ (25°C, 0,5 % laponite)	0,109 (60°C, 2% laponit)	Ju Kim dkk, 2012

Hasil yang diperoleh memperlihatkan peningkatan konduktivitas proton seiring dengan bertambahnya suhu pada penambahan montmorillonit 2%. Namun disisi lain, terjadi penurunan konduktivitas proton seiring dengan bertambahnya jumlah montmorillonit yang ditambahkan (> 2%). Hal ini dikarenakan semakin banyak monmorillonit yang ditambahkan maka akan meningkatkan sifat hidrofobisitas membran sehingga akan mengurangi *water uptake* yang berakibat pada penurunan konduktivitas proton. Permeabilitas metanol semakin meningkat dengan meningkatnya suhu yang disebabkan kemudahan penetrasi molekul metanol pada suhu tinggi. Namun pada dasarnya penambahan monmorilonit akan menurunkan permeabilitas metanol yang ditandai dengan terbentuknya jalur berliku (Gambar 2.14) sehingga menghalangi penetrasi molekul metanol.

Berdasarkan penjelasan tersebut di atas, maka monmorilonit baik digunakan sebagai *filler* anorganik pada membran untuk aplikasi sel bahan bakar. Oleh karena itu, pada penelitian ini monmorilonit dipilih sebagai *filler* anorganik untuk mendapatkan membran dengan permeabilitas rendah dan konduktivitas proton yang tinggi. Namun untuk mendapatkan polimer dengan dispersi yang baik dari lapisan monmorilonit ke dalam matriks polimer sulit dilakukan dengan metode pencampuran secara fisik antara kedua material. Hal ini disebabkan karena montmorillonit yang memiliki sifat multifase yakni memiliki sifat hidrofilik dan hidrofobik mengakibatkan montmorillonit dan matriks polimer menjadi kurang kompatibel, yang pada gilirannya menyebabkan lemahnya interaksi antarmuka antara kedua permukaannya (Olad, 2011). Oleh karena itu, sangat perlu dilakukan modifikasi pada permukaan monmorilonit untuk mendapatkan kompatibilitas yang baik antara matriks polimer dengan *filler* anorganik (MMT). Terdapat dua metode modifikasi yang dapat dilakukan yakni (i) modifikasi permukaan melalui pertukaran kation dengan penggantian natrium dan kation kalsium yang terdapat dalam ruang antar lapisan pada lempung dengan menambahkan alkilamonium atau alkilfosfonium, dimana modifikasi ini akan meningkatkan hidrofobisitas lempung (Ahmad dkk., 2010) selain itu juga dapat meningkatkan jarak antar lapisan lempung sehingga mempermudah proses interkalasi ke dalam matriks polimer (Chigwada dkk., 2006). (ii) penambahan agen pengkompling juga diketahui dapat meningkatkan kompatibilitas antara matriks polimer dengan *filler* anorganik, seperti yang dilaporkan oleh Rahmatulloh (2013) menggunakan senyawa golongan silan sebagai agen pengkopling. Hong Wu dkk (2007) melakukan modifikasi terhadap zeolit Y yang bertindak sebagai *filler* anorganik menggunakan senyawa silan 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane (MPTMS) untuk meningkatkan interaksi antara zeolit Y dan kitosan (Gambar 2.10).



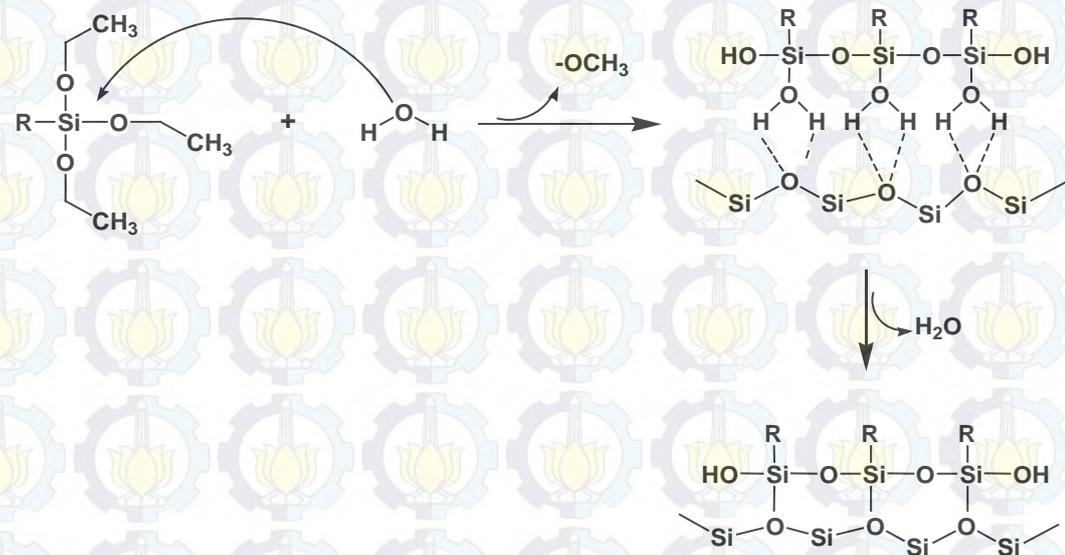
Gambar 2.10 Zeolit Y Termodifikasi Silan 3-Mercaptopropyl-Trimethoxysilane (MPTMS) (Hong dkk, 2007).

2.4.2 Modifikasi Montmorilonit Dengan Silan

Secara alami mineral lempung memiliki sifat hidrofilik dan ketika ditambahkan pada matriks polimer akan cenderung membentuk agglomerasi. Hal ini terjadi karena energi permukaan mineral lempung lebih besar daripada polimer, menghasilkan interaksi partikel-partikel (kohesi) lebih kuat daripada interaksi partikel-polimer (adhesi) (Zulfikar dkk, 2008). Sehingga perlu dilakukan modifikasi organik terhadap mineral lempung untuk meningkatkan jarak antar lembaran. Modifikasi ini memungkinkan interkalasi polimer ke dalam lembaran mineral lempung melalui reaksi pertukaran kation. Agen modifikator yang umum digunakan untuk memodifikasi montmorilonit adalah senyawa organosilan.

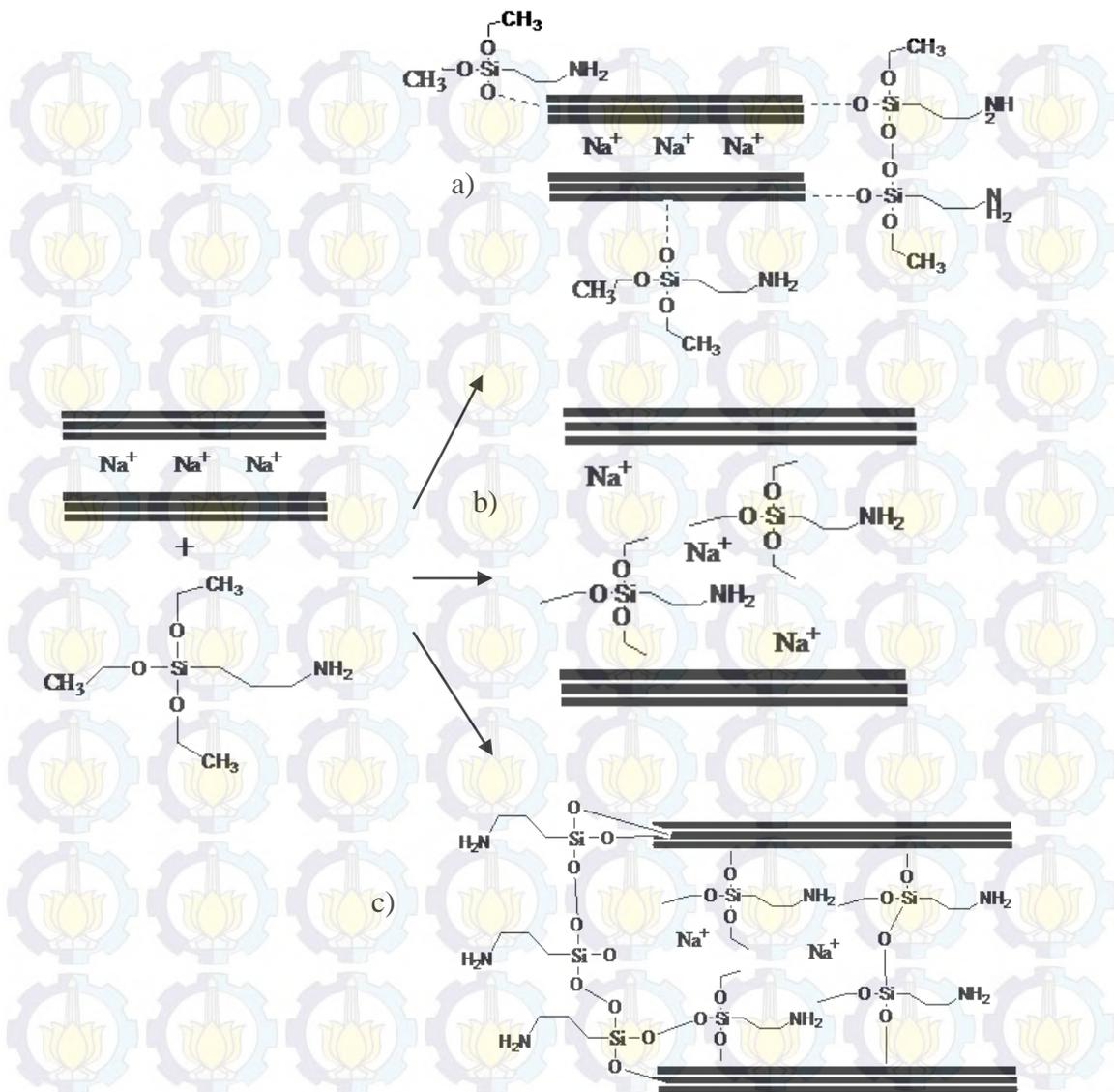
Struktur kimia umum dari silan adalah $(RO)_3SiCH_2CH_2CH_2-X_1$, dimana RO adalah gugus alkoksi seperti metoksi, etoksi, atau asetoksi, X adalah *organofunctional group* seperti amino, epoksi, dan metakriloksi, sedangkan $-CH_2CH_2CH_2-$ merupakan jembatan alkil yang menghubungkan Si dengan X (Arkles, 2006). Pada komposit, agen pengkopleng silan berinteraksi dengan baik dengan substrat anorganik maupun polimer organik. Pada interaksi dengan substrat anorganik, reaksi yang terjadi melalui 4 tahap yaitu hidrolisis, kondensasi, *hidrogen bonding*, dan *bond formation* sebagaimana ditunjukkan pada

Gambar 2.11. Gugus yang berperan adalah gugus-gugus alkoksi seperti metoksi, etoksi, atau asetoksi. Gugus-gugus alkoksi tersebut akan mengikat baik pada gugus hidroksil logam pada kebanyakan substrat anorganik, terutama jika substrat mengandung silikon, aluminium atau logam berat dalam strukturnya. Gugus alkoksi pada silikon menghidrolisis ke silanol, baik melalui penambahan air atau dari sisa air pada permukaan anorganik. Kemudian gugus silanol berkoordinasi dengan gugus hidroksil logam pada permukaan anorganik untuk membentuk ikatan *oxane* dan menghilangkan air.



Gambar 2.11 Mekanisme Reaksi Antara Silan dan Substrat Anorganik (Arkles, 2006)

He dkk (2005) melaporkan bahwa reaksi penggabungan antara organosilan dan lembaran silika melalui dua tahap. Pada tahap awal molekul silan terinterkalasi ke dalam lembaran lempung melalui reaksi kondensasi antara silan dan lembaran lempung. Selanjutnya terjadi penataan organosilan antara lembaran lempung yang tergantung pada jenis lempung yang digunakan. Menurut Paula dkk (2014) terdapat tiga kemungkinan interaksi antara organosilan (γ -APS) dan montmorilonit yakni adsorpsi silan, interkalasi silan, dan pencangkakan (*grafted*) silan.

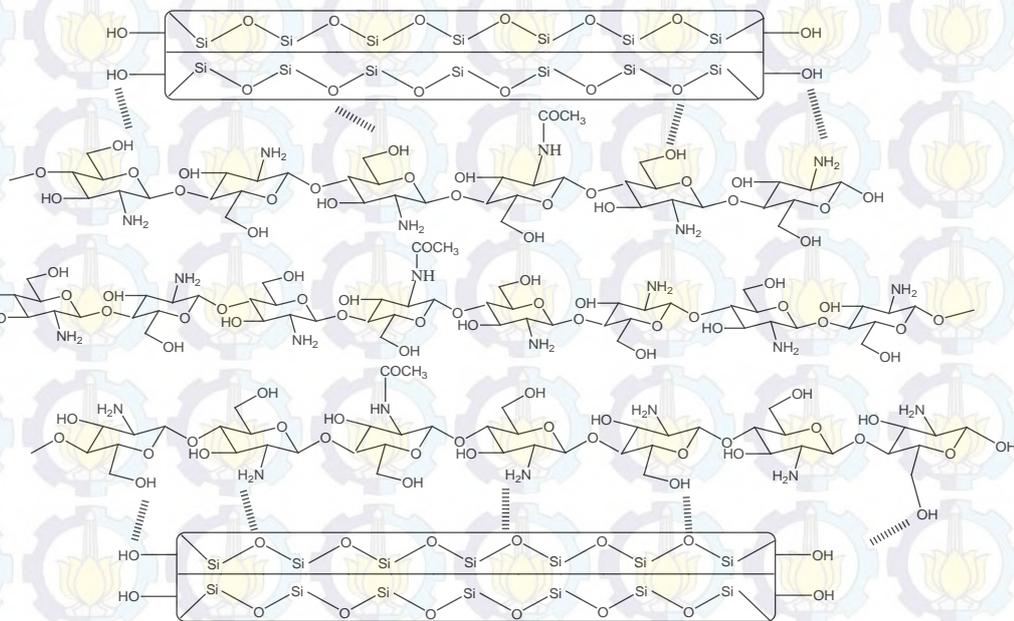


Gambar 2.12 Interaksi yang Mungkin Terjadi Antara Montmorilonit dan Silan : a). Adsorpsi Silan, b). Intercalasi Silan, dan c). *Grafted* Silan (Paula dkk, 2014)

2.5 Interaksi Ikatan Hidrogen Pada Membran Komposit Kitosan - Asam Fosfatungsten/ Monmorilonit Termodifikasi Silan

Kitosan memiliki struktur yang unik seperti sifat mekanik yang baik, biokompatibilitas, biodegradabilitas, gugus fungsi yang beragam dan kelarutan dalam media berair (Kumar, 2006). Proses interkalasi rantai kitosan kedalam lembaran monmorilonit sebagai monolayer dan bilayer telah diteliti sebelumnya oleh Liu dkk (2008), Monvisade (2009) dan Darder dkk (2003). Kitosan diketahui teradsorpsi dalam monmorilonit mencapai 180% dari kapasitas pertukaran ion. Hal ini disebabkan karena sifat alami hidrofilik dan polikationik kitosan dalam

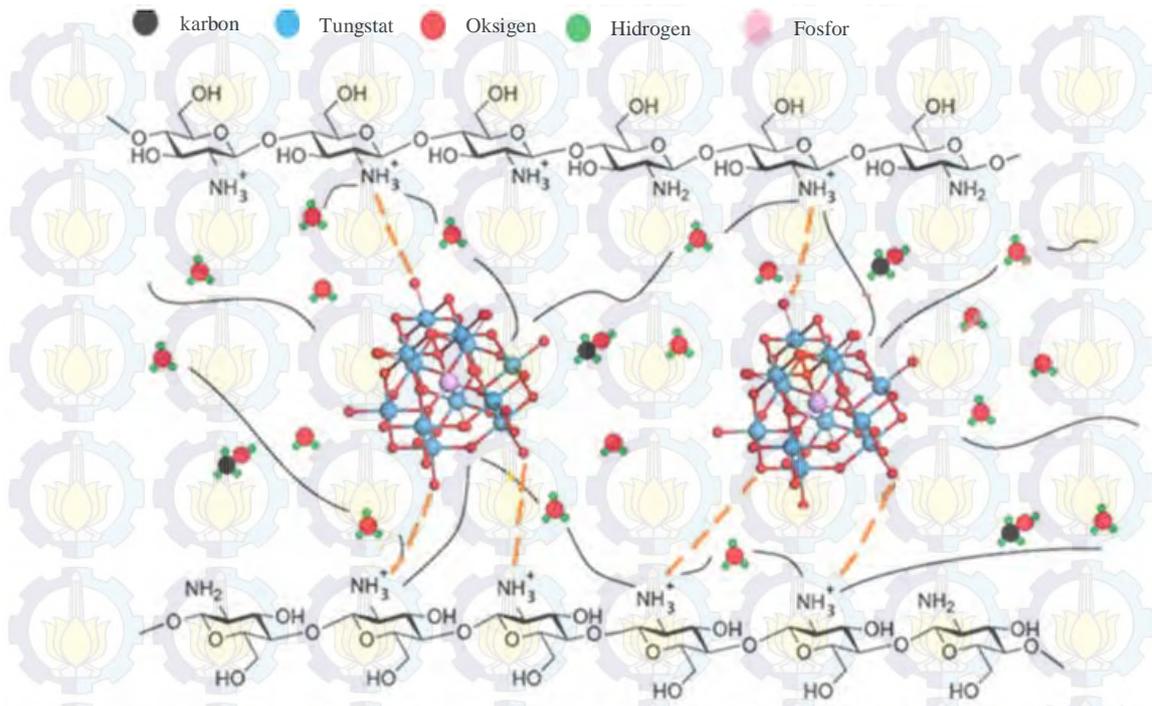
media asam sehingga kitosan memiliki kelarutan yang baik dengan monmorilonit dan dapat dengan mudah terinterkalasi kedalam lembaran monmorilonit melalui pertukaran kationik (Darder dkk, 2003). Berdasarkan hasil yang dilaporkan oleh Wang (2005) diketahui bahwa pembentukan struktur terflokulasi pada kitosan/monmorilonit disebabkan oleh interaksi sudut-sudut terhidroksilasi lembaran silika. Ketika satu unit kitosan memiliki satu gugus amina dan dua gugus hidroksil, dimana kedua gugus fungsi tersebut dapat membentuk ikatan hidrogen (Gambar 2.13) dengan gugus ujung terhidroksilasi silika yang akan mengawali interaksi yang kuat antara matriks dan lembaran silika. Ikatan yang kuat ini dipercaya merupakan gaya yang kuat untuk mengumpulkan monmorilonit dalam matriks kitosan untuk membentuk struktur terflokulasi.



Gambar 2.13 Skema Pembentukan Ikatan Hidrogen Kitosan/MMT (Wang, 2005)

Untuk meningkatkan sifat konduktivitas proton dari membran komposit kitosan/monmorilonit dilakukan penambahan asam fosfat yang akan mengisi ruang diantara rantai polimer kitosan. Tohidian dkk (2013) melaporkan bahwa terjadi peningkatan konduktivitas pada membran komposit kitosan/monmorilonit seiring meningkatnya suhu dengan perendaman asam fosfat. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi elektrostatis antara kitosan dan asam fosfat. Seperti yang terlihat pada Gambar 2.8, dimana asam fosfat memiliki empat tipe atom oksigen. Setiap tipe atom tersebut akan

membentuk jembatan dan terminal oksigen yang memungkinkan untuk berinteraksi dengan proton dan molekul air. Pada Gambar 2.15 memperlihatkan ilustrasi secara skematik dugaan mengenai jalur berliku yang terbentuk pada membran komposit kitosan/monmorilonit yang direndam asam fosfotungstat. Secara umum untuk memperoleh struktur komposit lempung tereksfoliasi maka rantai polimer harus berdifusi kedalam ruang kosong pada lembaran. Hal ini telah diperlihatkan bahwa muatan positif rantai kitosan memungkinkan untuk terinterkalat kedalam monmorilonit berdasarkan mekanisme pertukaran kation. Interaksi elektrostatik antara gugus amina terprotonasi dari kitosan dan permukaan yang bermuatan negatif monmorilonit menyebabkan kitosan berdifusi dan menggantikan kation antar lembaran (Na^+ atau kation organik) dalam struktur monmorilonit. Calcagno dkk (2007) melaporkan bahwa penyebab adanya gugus polar seperti hidroksil pada lembaran monmorilonit akan membuat monmorilonit berinteraksi kuat dengan polimer dengan kandungan gugus fungsi polar melalui ikatan hidrogen. Secara umum, disamping dari muatan permukaan, konsentrasi lempung, ukuran, dan bentuk lembaran monmorilonit, berat molekul kitosan, pH, dan suhu berpengaruh terhadap interaksi kitosan/monmorilonit (Gunister dkk, 2007). Bhorodwaj dkk (2010) dan Vijayakumar dkk (2012) mempelajari lempung yang ditambahkan asam heteropoli dan mengamati stabilitas panas asam fosfotungstat yang teradsorpsi dalam monmorilonit meningkat jika dibandingkan dengan asam fosfotungstat murni. Hal ini diketahui bahwa peningkatan ini berasal dari interaksi kimia dan ikatan intermolekul asam fosfotungstat dengan monmorilonit yang mana mengurangi keasaman asam fosfotungstat. Oleh karena itu terdapat interaksi elektrostatik yang sangat kuat antara muatan positif rantai kitosan dan muatan negatif dari asam fosfotungstat yang berpengaruh terhadap kekuatan mekanik dan ketahanan membran kitosan akibat adanya ikatan silang secara fisik (Cui dkk, 2009).



Gambar 2.14 Jalur Berliku yang Diduga Terjadi Pada Membran PEC (Tohidian dkk, 2013)

2.6 Karakterisasi Membran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfostungstat-Monmorilonit Termodifikasi Silan

Untuk mengetahui sifat fisika atau kimia membran kompleks komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan yang dihasilkan, maka dilakukan beberapa karakterisasi yang dirasa perlu yakni spektroskopi FTIR dan *solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR.

2.6.1. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

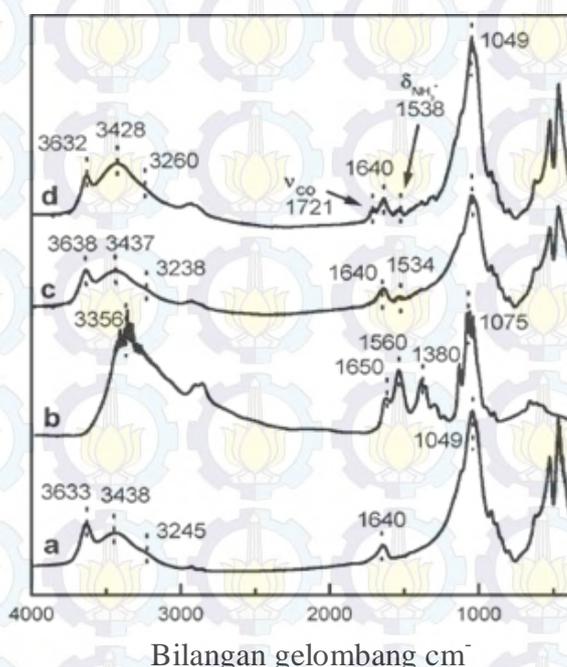
Spektroskopi FTIR adalah sebuah teknik berdasarkan vibrasi atom pada sebuah molekul. Spektrum inframerah biasanya diperoleh dengan melewatkan radiasi inframerah melalui sampel dan menentukan fraksi dari tumbukan radiasi yang diserap pada energi tertentu. Energi pada berbagai puncak dalam spektrum absorpsi muncul sesuai dengan frekuensi vibrasi bagian molekul sampel.

Dalam spektrum IR posisi pita ditunjukkan sebagai bilangan gelombang atau panjang gelombang. Gugus fungsional dapat ditentukan dengan melihat bilangan gelombang atau panjang gelombangnya dimana bilangan gelombang yang lebih tinggi ($4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) disebut daerah gugus fungsional. Dalam

daerah ini gugus-gugus fungsional yang penting seperti $-OH$, $-NH$, $-C\equiv CH$, dan $=C=O$ menunjukkan puncak yang khas. Daerah ($1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$) yang disebut sebagai daerah sidik jari (finger print region) (Sastrawijaya *et al*, 1985).

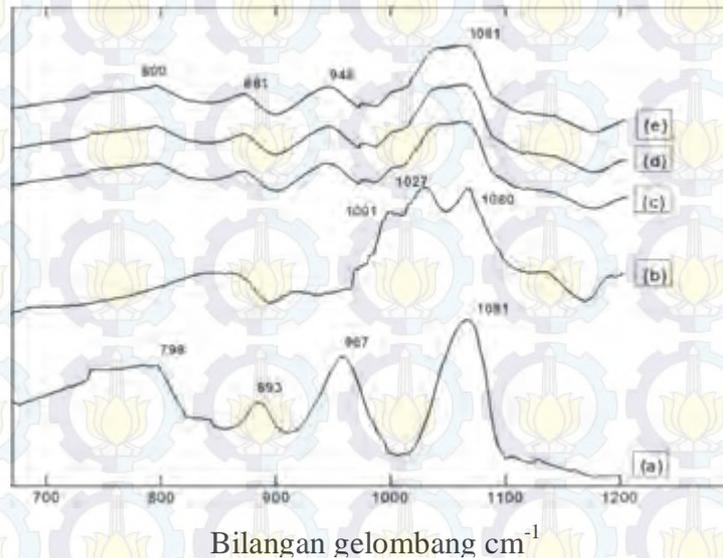
Pada penelitian ini kitosan, monmorilonit termodifikasi silan, dan membran komposit yang dibuat akan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui terjadinya perubahan struktur melalui munculnya puncak-puncak spesifik pada bilangan gelombang tertentu.

Darder dkk (2005) mengamati proses interkalasi kitosan ke dalam lembaran monmorilonit menggunakan spektroskopi FTIR. Hasil yang diperoleh bahwa proses interkalasi kitosan ke dalam lembaran monmorilonit ditandai dengan terjadinya pergeseran pada bilangan gelombang 1560 cm^{-1} (δ_{NH_3}) ke arah bilangan gelombang yang lebih rendah. Hal ini disebabkan oleh interaksi yang kuat antara gugus amina $-NH_3^+$ dan permukaan yang bermuatan negatif pada lembaran montmorillonit. Semakin besar rasio perbandingan kitosan dan montmorillonit maka akan bergeseran ke arah bilangan gelombang semakin rendah (Gambar 2.15)



Gambar 2.15 Spektra FTIR : (a) Na-Monmorilonit, (b) Kitosan, (c) Kitosan-Monmorilonit Rasio 1:1, dan (d) Kitosan-Monmorilonit Rasio 5:1 (Tohidian dkk, 2013).

Pada pengamatan interaksi elektrostatik atau ikatan hidrogen yang terjadi antara kitosan dan asam fosfotungstat difokuskan pada bilangan gelombang 1.081 (P-O_a), 967 (W=O_d), 893 (W-O_b-W), dan 798 cm⁻¹ (W-O_c-W) (Gambar 2.16) (Tohidian dkk, 2013).



Gambar 2.16 Spektra FTIR (a) PWA, (b) Kitosan, (c) PEC/3 wt% MMT Na, (d) PEC/3 wt% MMT 15A, (e) PEC/3 wt% MMT 30B (Tohidian dkk, 2013)

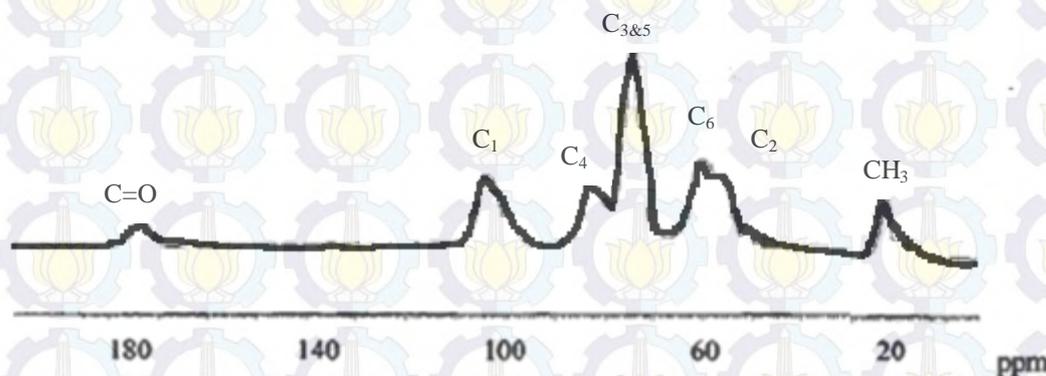
2.6.2. *Solid-State* ¹³C CP-MAS Nuclear Magnetic Resonance

Spektroskopi *solid-state* NMR merupakan salah satu jenis spektroskopi NMR yang karakterisasinya dengan adanya interaksi anisotropik. Prinsip dasar dari *solid-state* NMR adalah interaksi spin dengan medan magnet atau medan listrik, dimana kedekatan spasial atau ikatan kimia antara dua atom dapat timbul antara inti. Secara umum, interaksi ini tergantung orientasi yakni dalam media dengan mobilitas rendah misalnya serbuk atau padatan maka interaksi anisotropik memiliki pengaruh yang besar pada perilaku sistem spin inti. Sensitivitas NMR tergantung pada inti, ketersediannya, dan lingkungan kimianya (Neiss, 2000).

Spektroskopi *solid-state* NMR dapat digunakan untuk mengamati pembentukan ikatan hidrogen pada membran polimer melalui perubahan pergeseran kimia. Pada saat terdapat ikatan hidrogen akan menyebabkan pelemahan dan pemanjangan ikatan X-H. Hal ini mengawali perubahan lingkungan kimia dan lingkungan elektronik pada proton dan melibatkan inti lain dalam ikatan. Sehingga apabila terjadi pembentukan ikatan hidrogen akan menimbulkan variasi pergeseran kimia dan bentuk puncak yang diamati. Menurut

Zheng dkk (2003) puncak resonansi inti karbon yang terlibat dalam pembentukan ikatan hidrogen cenderung bergeser ke medan lebih rendah dalam spektrum *solid-state* ^{13}C NMR. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Chen dkk (2002), dimana Chen dkk membuat polimer blend antara PVA dan PAA dengan variasi perbandingan kandungan molar monomer PAA (0,27 dan 0,53). Terjadinya ikatan hidrogen intramolekul antara kedua polimer tersebut ditandai dengan berkurangnya intensitas karbon methin dan bergeser ke arah medan yang lebih rendah pada PVA seiring bertambahnya jumlah monomer PAA yang ditambahkan.

Pada penelitian ini, membran kompleks komposit yang dihasilkan akan dikarakterisasi dengan spektroskopi *solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR. Spektra *solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR untuk membran komposit yang diperoleh akan diamati pada pergeseran dari 0 hingga 180 ppm (Kassai, 2010). Kassai (2010) melaporkan bahwa penggunaan *solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR pada kitosan memperlihatkan 8 signal, dimana 8 signal tersebut menggambarkan posisi atom karbon pada residu N-asetil glukosamin (Gambar 2.17).



Gambar 2.17 Spektra ^{13}C -CP NMR (600 MHz) Kitosan (Kasaai, 2010)

2.6.3 Uji Permeabilitas Metanol

Uji permeabilitas metanol dilakukan untuk dapat mengetahui pergerakan/difusi metanol melewati membran. Membran dengan kinerja yang baik pada *fuel cell* adalah membran dengan nilai permeabilitas metanol yang rendah. Pengukuran permeabilitas metanol biasanya dilakukan dengan sel pengukuran permeasi yang memiliki dua kompartemen yang identik.

Kompartemen A biasanya diisi dengan larutan metanol dalam air deionisasi, dan kompartemen B diisi dengan air deionisasi. Membran dipasang di antara dua kompartemen, dan diameter daerah difusi dicatat. Larutan pada kedua kompartemen diaduk dengan pengaduk magnetik. Konsentrasi metanol dalam kompartemen B diperiksa menggunakan detektor indeks bias (Fu et al.,2008), atau dengan spektrofotometer UV-Vis (Oktaviyanti, 2013) dan piknometer untuk mengetahui kerapatan larutan. Nilai permeabilitas metanol (P) diperoleh melalui persamaan (2.4) berikut :

$$\text{Permeabilitas} = \frac{SV_B L}{AC_{A0}} \dots\dots\dots(2.4)$$

dengan S adalah kemiringan dari kurva konsentrasi metanol vs waktu dalam kompartemen B (air); V_B (mL) adalah volume dari kompartemen B (air); C_{AO} (mol/L) adalah konsentrasi awal metanol dalam kompartemen A (metanol); L (cm) dan A (cm²) masing-masing adalah ketebalan dan luas area dari membran.

2.6.4 Uji Konduktivitas Proton

Uji konduktivitas merupakan salah satu karakterisasi terpenting untuk membran *fuel cell*. Uji ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan suatu membran dalam menghantarkan proton. Semakin mudah suatu membran dalam menghantarkan proton, maka kinerja membran tersebut pada *fuel cell* semakin baik (Ariyanti, 2013).

Konduktivitas proton dapat diukur dengan beberapa metode seperti, *four-point alternating current impedance spectroscopy* (Ren dkk, 2013), *AC impedance* dengan pengukuran dua sel elektroda (Li dkk, 2007), metode *dua-probe* (Vona dkk, 2008), atau dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Rahmatulloh, 2013). Nilai R yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat digunakan untuk menentukan konduktivitas proton ditentukan dengan persamaan (2.5)

$$\sigma = \frac{L}{AR} \dots\dots\dots(2.5)$$

dengan σ adalah konduktivitas proton (S cm⁻¹), L (cm) dan A (cm²) masing-masing adalah ketebalan dan luas area membran yang diuji, dan R adalah tahanan membran pada keadaan khusus.

2.6.5 Analisis *Water* dan *Methanol Uptake*

Analisis *water* dan *methanol uptake* bertujuan untuk mengetahui besarnya kemampuan membran untuk menyerap air dan metanol pada membran. Sifat ini baik secara kuantitatif maupun kualitatif dapat digunakan untuk menentukan sistem ikatan dalam jaringan membran. Selain itu, penentuan *water* dan *methanol uptake* membran dapat digunakan untuk mengetahui sifat konduktivitas proton dan permeabilitas metanol membran. Besarnya persentase *water* dan *methanol uptake* dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (2.6) berikut (Li Y.S dkk, 2010).

$$\% \text{ WU/MU} = \frac{\text{Berat membran basah} - \text{Berat membran kering}}{\text{Berat membran kering}} \times 100\% \dots\dots\dots(2.6)$$

BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah timbangan analitik, *ballmilk*, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, pemanas elektrik, termometer, indikator universal pH, kain katun, kertas saring biasa dan *whatman*, corong biasa, labu erlenmeyer, kaca arloji, cawan petri, magnetik stirer, ayakan 100 mesh, *beaker glass*, pengaduk ultrasonik, oven, piknometer dan satu set alat permeabilitas. Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *solid-state* ^{13}C CP-MAS *Nuclear Magnetic Resonance*, dan *Impedance Analyzer* (Agilent™ E4980A).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit udang, lempung jenis monmorillonit K-10, 3-glikidoksispropil-trimetoksi-silan (GPTMS), dimetil formamida (DMF), asam fosfotungstat, asam asetat 2 %, H_2SO_4 0,2 M, larutan NaOH 3,5 % dan 50 %, NaOH 1 N, HCl 1 N dan 1 M, metanol dan aquades.

3.2. Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitosan

3.2.1.1 Preparasi serbuk kulit udang

Kulit udang yang telah dipisahkan dari dagingnya, dibersihkan dari kotoran-kotoran yang masih menempel. Selanjutnya kulit udang dikeringkan di bawah sinar matahari, lalu digiling sampai halus. Setelah itu, serbuk kulit udang yang telah dihaluskan diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 100 mesh.

3.2.1.2 Deproteinasi

Serbuk kulit udang ukuran 100 mesh sebanyak 120 g dilarutkan dalam NaOH 3.5% dengan perbandingan serbuk kulit udang dengan NaOH 3,5 % sebesar 1 : 10 (b/v). Serbuk kulit udang yang telah dilarutkan tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Selanjutnya

endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain. Endapannya kemudian dicuci menggunakan aquades sampai pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 105 °C. Endapan kering diuji menggunakan ninhidrin untuk mengetahui bahwa di dalam endapan tidak mengandung protein (Rahmatulloh, 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* selama 30 menit. Selanjutnya endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain. Endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 105 °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.

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 aquades hingga pH netral kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °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 kitosan pada bilangan gelombang tertentu.

3.2.2 Modifikasi Montmorillonit dengan Agen Pengkoping Silan

Lempung jenis montmorillonit sebanyak 2,01 g dan 3-glikidoksipropil trimetoksi silan 5%, 10%, dan 15% sebanyak 0,18 ml ditambahkan ke dalam 20 ml Dimetil Formamida (DMF) pada suhu kamar, lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 6 jam. Selanjutnya larutan yang telah homogen dimasukkan ke dalam gelas kimia dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam. Selanjutnya dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam dan pada

suhu 120 °C selama 2 jam. Serbuk yang diperoleh kemudian direndam dalam larutan HCl 1 M pada suhu 80 °C selama 24 jam hingga terjadi hidrolisis dan kondensasi pada larutan tersebut. Serbuk akhir yang dihasilkan merupakan *filler* montmorillonit yang telah dimodifikasi dengan agen pengkopling silan. (Rahmatulloh, 2013).

3.2.3. Pembuatan Membran Komposit Kompleks Kitosan/Asam fosfungstat-Montmorillonit termodifikasi silan

Sebanyak 2 g serbuk kering kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2 % dengan volume 75 mL dalam *beaker glass*. Pada *beaker glass* yang lain 0,2 gram montmorillonit (MMT) termodifikasi silan dengan kandungan yang divariasikan sebesar 5 %, 10 %, dan 15 % dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% 25 mL dan disonikasi selama 30 menit. Kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 80 °C selama 30 menit, kemudian disonikasi selama 30 menit agar seluruh lapisan montmorillonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan (Wang dkk, 2010). Campuran kemudian dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih, dan dikeringkan pada suhu kamar selama empat hari untuk mendapatkan membran kering. Selanjutnya untuk menetralisasi, membran direndam ke dalam larutan NaOH 1 N selama 15 menit (Rahmatulloh, 2013). Membran kemudian dicuci dengan air deionisasi dan direndam dalam larutan asam fosfotugstat (PWA) 2% selama 24 jam. Setelah itu, membran dicuci dan direndam lagi dalam air deionisasi selama 24 jam untuk menghilangkan PWA yang teradsorpsi secara fisik. Untuk tahap akhir, membran dikeringkan pada suhu kamar (Tohidian dkk, 2013). Selanjutnya masing-masing membran dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi, dan karakterisasi dengan *solid-state* ¹³C CP-MAS *Nuclear Magnetic Resonance*. Selain itu, juga dilakukan pengukuran *water uptake* membran komposit, konduktivitas proton pada suhu 40, 60, 80, dan 95 °C dan uji permeabilitas metanol menggunakan seperangkat alat uji permeabilitas.

3.2.4 Karakterisasi Membran dengan FTIR

Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan pada kitin, kitosan, monmorilonit, monmorilonit termodifikasi silan, dan membran komposit. Setiap

sampel dengan jumlah tertentu dicampur dengan sejumlah KBr selanjutnya digerus hingga homogen. Selanjutnya dibuat dalam bentuk pelet dan dikarakterisasi menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} .

3.2.5 Karakterisasi Membran dengan ^{13}C CP-MAS *solid-state* NMR

Karakterisasi menggunakan ^{13}C CP-MAS NMR dilakukan pada membran kompleks komposit kitosan-asam fosfotungstat/monmorilonit termodifikasi silan. Sampel membran digerus bagian permukaannya. Selanjutnya ditimbang sebanyak 10 gram. Analisis dilakukan pada pergeseran 20 hingga 180 ppm. Spesifikasi NMR yang digunakan adalah Agilent 500 MHz dengan sistem konsol DD2, yang beroperasi pada frekuensi 500 MHz (^1H) dan 125 MHz (^{13}C).

3.2.6 Pengukuran *Water dan Methanol Uptake*

Sampel membran dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam, kemudian ditimbang. Masing-masing membran yang telah diketahui massanya direndam dalam aquades atau metanol 5 M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran dikeringkan dengan tisu dan segera ditimbang. Untuk menentukan persentase *water* dan *methanol uptake* dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan 3.1 dan 3.2 yang dikemukakan oleh Li dkk (2010) :

$$.Water\ uptake\ (\%) = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\ \% \dots\dots\dots(3.1)$$

$$Methanol\ uptake\ (\%) = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\ \% \dots\dots\dots(3.2)$$

dimana M_{wet} adalah berat membran basah dan M_{dry} adalah berat membran kering.

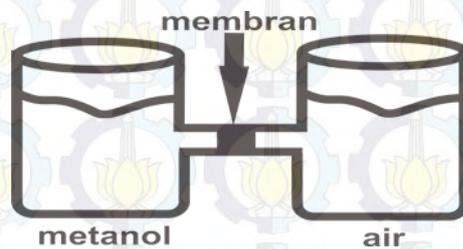
3.2.7 Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol ditentukan menggunakan alat sel difusi yang terdiri dari 2 kompartemen (Gambar 3.1). Membran komposit dengan ukuran luas penampang 3,14 cm^2 berbentuk lingkaran ditempatkan di antara kompartemen A yang berisi larutan metanol dan kompartemen B yang berisi aquades. Kedua kompartemen yang berisi metanol dan aquades diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan selama proses pengujian (Hong dkk, 2007).

Konsentrasi larutan metanol yang digunakan yaitu 5 M untuk setiap pengujian membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-montmorillonit termodifikasi silan. Setiap 10, 30, 50, 70, dan 90 menit sisi kompartemen B diambil larutannya sebanyak 10 mL untuk mengetahui konsentrasi metanol pada kompartemen B. Uji permeabilitas untuk setiap membran dilakukan secara duplo. Penentuan konsentrasi metanol dilakukan menggunakan piknometer. Kurva kalibrasi terlebih dahulu dibuat dari kerapatan vs konsentrasi metanol. Kurva kalibrasi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi metanol yang lewat. Konsentrasi metanol pada kompartemen B sebagai fungsi waktu dihitung menggunakan Persamaan 3.3

$$C_B(t) = \frac{A DK}{V L} C_A(t - t_0) \dots\dots\dots(3.3)$$

dimana C adalah konsentrasi metanol, A dan L adalah luas dan ketebalan membran, D dan K koefisien difusi dan partisi antara membran dan larutan. Hasil DK adalah permeabilitas membran (P)



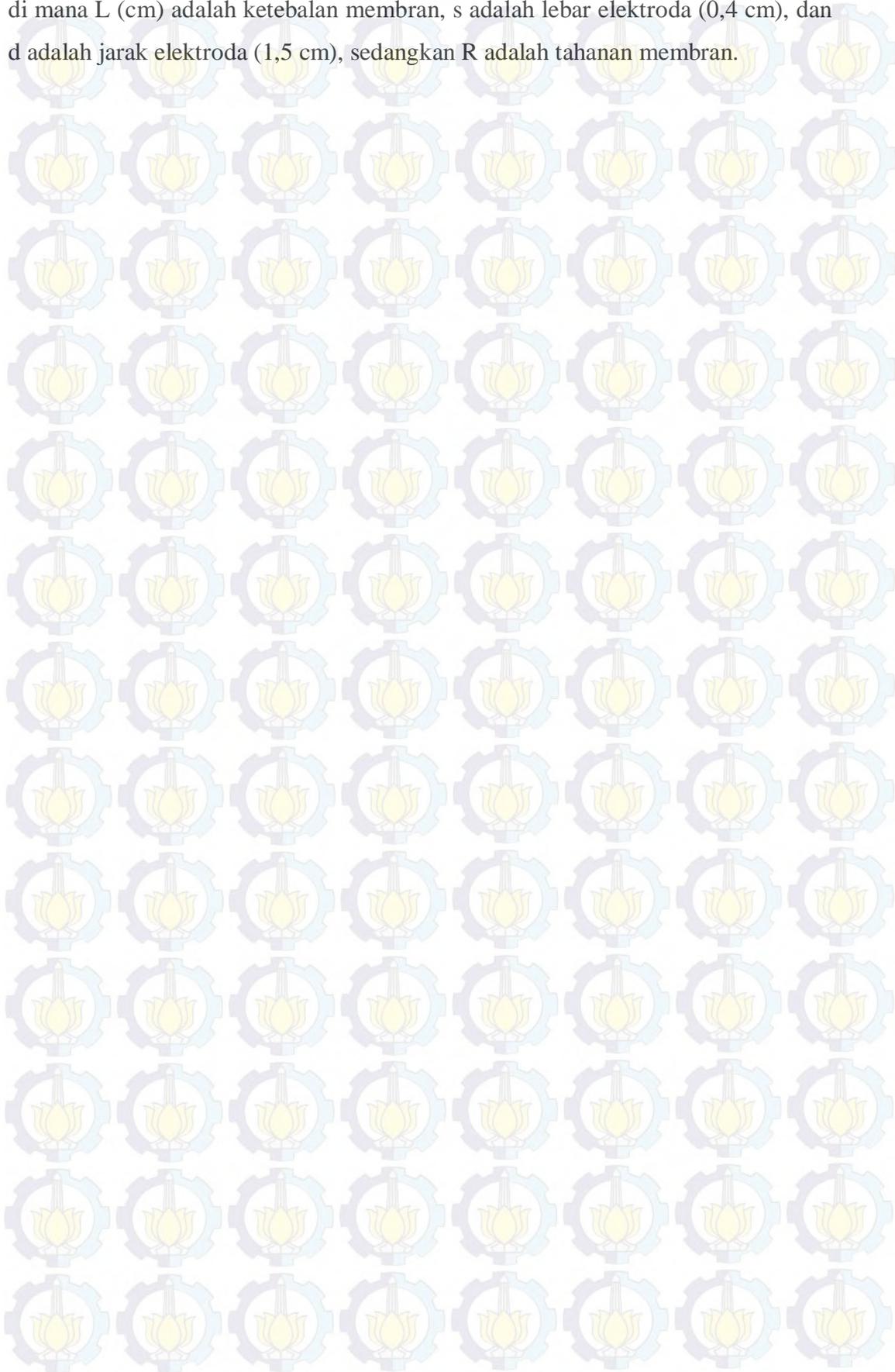
Gambar 3.1 Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol (Oktaviyanti, 2013).

3.2.8 Pengukuran Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton dari membran diukur menggunakan alat *impedance analyzer* (Agilent™ E4980A). Pengukuran dilakukan pada kondisi terhidrasi (basah) pada suhu 23, 40, 60, 80 dan 95 °C. Sampel membran direndam selama 24 jam kemudian diukur dengan *impedance analyzer*. Frekuensi yang digunakan adalah sekitar 20 Hz sampai 2 MHz. Konduktivitas proton membran (σ , S cm⁻¹) dapat dihitung dengan Persamaan 3.4

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \dots\dots\dots(3.4)$$

di mana L (cm) adalah ketebalan membran, s adalah lebar elektroda (0,4 cm), dan d adalah jarak elektroda (1,5 cm), sedangkan R adalah tahanan membran.



BAB IV PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan membran kompleks komposit kitosan/asam fosfat-monmorilonit termodifikasi silan untuk aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). Tahap awal dilakukan pembahasan mengenai isolasi kitosan dari limbah kulit udang yang meliputi ekstraksi kitin dan transformasi kitin menjadi kitosan. Penentuan keberhasilan isolasi kitosan dilihat dari spektrum FTIR dan penentuan derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh. Tahap kedua dilakukan modifikasi monmorilonit menggunakan agen pengkopling silan dimana keberhasilan modifikasi dapat dilihat dari spektrum FTIR monmorilonit sebelum dan sesudah modifikasi. Tahap ketiga dilakukan pembahasan mengenai pembentukan membran kompleks komposit kitosan/asam fosfat-monmorilonit termodifikasi silan. Tahap selanjutnya merupakan karakterisasi membran kompleks komposit kitosan/asam fosfat-monmorilonit termodifikasi silan meliputi interaksi ikatan yang terbentuk melalui analisis gugus fungsi dengan FTIR, *solid-state* ^{13}C CP-MAS NMR, dan analisis *water* dan *methanol uptake*. Tahap terakhir adalah penentuan kinerja membran yakni konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.

4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

4.1.1 Ekstraksi Kitin

Proses ekstraksi kitin dari limbah kulit udang dilakukan melalui 2 tahap yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Proses deproteinasi merupakan tahap penghilangan protein pada kulit udang menggunakan larutan basa seperti NaOH atau KOH dengan konsentrasi rendah. Penggunaan larutan NaOH encer bertujuan untuk memutuskan ikatan kovalen antara protein dan kitin membentuk Na-proteinat yang dapat larut. Pada penelitian ini, serbuk kulit udang yang telah dihaluskan (100 mesh) direndam dengan NaOH 3,5% dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Hal ini mengacu pada penelitian oleh Hong dkk (2002) bahwa kondisi optimum deproteinasi adalah menggunakan larutan NaOH 3,5% (1 : 10 b/v) dan diaduk selama 2 jam pada suhu 60-65°C.

Pelepasan protein dari kulit udang ditandai dengan warna larutan menjadi kekuning-kuningan dan terbentuk busa. Hasil yang diperoleh serbuk berwarna agak kecokelatan dengan berat 53,4 gram dari berat awal 100 gram. Hal ini mengindikasikan bahwa kadar protein dalam kulit udang cukup tinggi dengan pengurangan jumlah sampel yang cukup signifikan. Serbuk yang diperoleh selanjutnya diuji protein secara kualitatif dengan penambahan larutan ninhidrin. Hasil uji ninhidrin yang dilakukan menunjukkan serbuk kulit udang sudah tidak mengandung protein yang ditandai tidak terbentuknya warna ungu ketika serbuk kulit udang ditambahkan larutan ninhidrin dan dipanaskan.

Pada dasarnya, kulit udang juga mengandung mineral yang cukup tinggi. Marganof (2003) menyatakan bahwa kulit udang memiliki kandungan mineral berupa CaCO_3 sebanyak 45-50% dan sedikit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ yang dapat larut dan mudah dihilangkan dengan menggunakan asam klorida (HCl) encer. Proses demineralisasi yang efektif dilakukan menggunakan HCl 1 N pada suhu ruang dan direndam selama 30 menit (Hong dkk 2002). Oleh karena itu, dilakukan proses demineralisasi menggunakan larutan HCl 1N (1 : 15 b/v) yang diaduk selama 30 menit pada suhu ruang untuk menghilangkan kandungan mineral yang terdapat pada kulit udang. Pada reaksinya akan membentuk garam-garam klorida dan pelepasan gas CO_2 . Reaksinya adalah sebagai berikut:



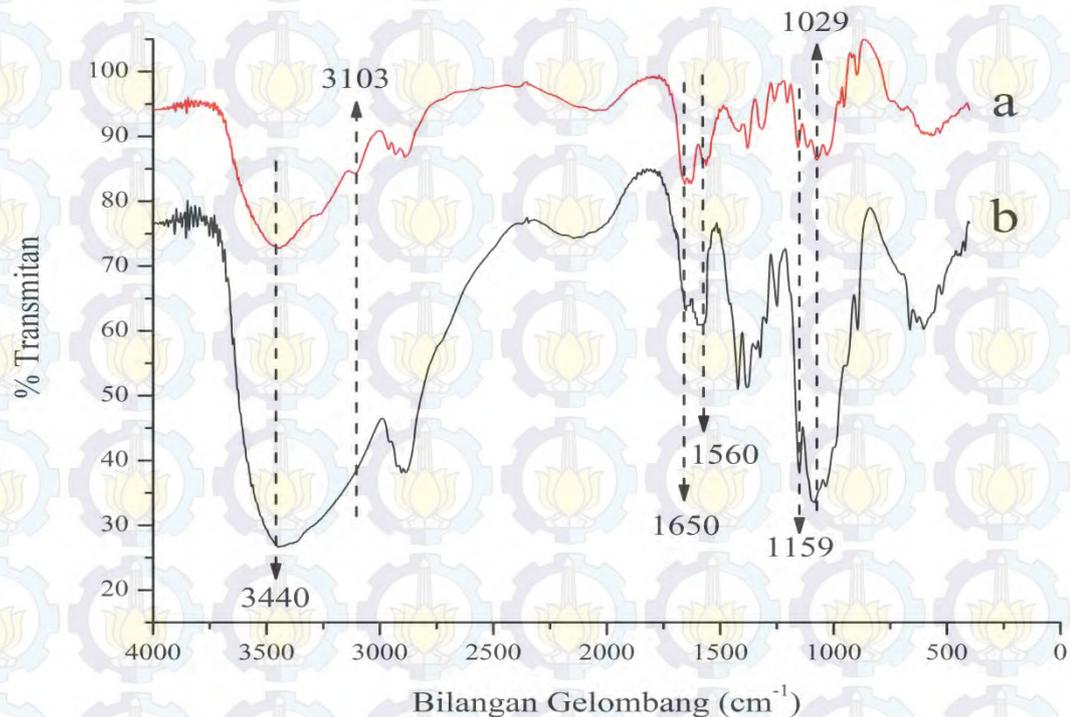
Penggunaan konsentrasi HCl dan suhu yang digunakan pada proses demineralisasi perlu diperhatikan karena kitin dapat terdepolimerisasi apabila konsentrasi HCl dan suhu tinggi. Hasil serbuk yang diperoleh sebanyak 25,55 gram dari 53,4 gram yang mengindikasikan bahwa kadar mineral kulit udang juga cukup tinggi. Setelah melalui proses deproteinasi dan demineralisasi maka serbuk yang diperoleh adalah kitin.

4.1.2 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan kitin yang diperoleh melalui proses deasetilasi. Deasetilasi adalah penghilangan gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) dari kitin menggunakan larutan basa kuat. Hendri (2008) melaporkan bahwa kitin memiliki

struktur kristalin yang panjang dengan ikatan kuat antara atom nitrogen dan gugus karboksil. Oleh karena itu, untuk menghilangkan gugus asetil pada kitin dibutuhkan larutan basa dengan konsentrasi tinggi. Hong dkk (2002) melaporkan bahwa kondisi optimal proses deasetilasi dapat diperoleh menggunakan larutan NaOH 50% (1 : 10 b/v) dengan lama pengadukan 4 jam pada suhu 120 °C. Pada reaksinya gugus hidroksil (OH⁻) dari basa kuat NaOH akan menyerang gugus asetil sehingga gugus ester dari asetil dapat terlepas dan membentuk gugus amina (-NH₂) pada kitosan (Lihat Gambar 2.6). Keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan dapat ditentukan secara kualitatif dengan melihat puncak yang muncul pada spektrum FTIR antara kitin dan kitosan dan secara kuantitatif dengan menghitung derajat deasetilasi kitosan. Adapun kitosan yang diperoleh setelah proses deasetilasi sebanyak 15,25 gram.

Parameter awal untuk mengetahui transformasi kitin menjadi kitosan adalah dengan melihat puncak spektrum pada FTIR. Gambar 4.1 menunjukkan pola spektrum FTIR dari kitin dan kitosan.



Gambar 4.1 Spektrum FTIR (a) Kitin dan (b) Kitosan

Berdasarkan Gambar 4.1a spektrum FTIR kitin diperoleh puncak serapan sekitar 3440 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus -OH, puncak

serapan sekitar 3103 cm^{-1} menunjukkan vibrasi *stretching* N-H asimetrik (NHCOCH_3 , Amida II), puncak serapan pada $2931,6$ & $2885,3\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan *stretching* CH_3 dan C-H alifatik dari alkana (Pavia, 2001). Puncak serapan yang lain muncul pada daerah 1650 cm^{-1} yang menunjukkan *stretching* gugus C=O (NHCOCH_3 , Amida I); puncak pada daerah $1311,5\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi *stretching* C-N (Ariyanti, 2012). Selain itu, serapan pada daerah 1159 cm^{-1} (*asymmetric stretching* C-O-C) dan pada daerah 1029 cm^{-1} (vibrasi *stretching* C-O) adalah karakteristik dari struktur senyawa golongan sakarida (Ramadhan dkk, 2012).

Transformasi kitin menjadi kitosan (Gambar 4.1b) dari proses deasetilasi ditandai dengan perubahan serapan sekitar 3440 cm^{-1} menjadi lebih lebar dan bergeser ke arah bilangan gelombang lebih kecil, intensitas puncak serapan sekitar 3103 cm^{-1} yang menunjukkan gugus N-H (Amida II) semakin rendah dan hilang. Hal ini kemungkinan disebabkan terjadi tumpang tindih dengan serapan $-\text{NH}_2$ dan $-\text{OH}$. Indikasi lain yang menunjukkan pelepasan gugus asetil dari kitin adalah semakin rendahnya intensitas serapan pada daerah 1650 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *stretching* gugus C=O dan semakin meningkatnya serapan pada daerah 1550 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *bending* N-H dari $-\text{NH}_2$.

Parameter lain untuk menentukan keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan adalah penentuan derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi adalah suatu parameter mutu kitosan yang menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari rendemen kitin maupun kitosan. Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan mengindikasikan semakin banyak gugus asetil yang terdeasetilasi menjadi gugus amina pada kitosan sehingga interaksi antar ion dan ikatan hidrogennya akan semakin kuat (Ma dan Yogeshwar, 2013). Menurut Tolaimatea dkk (2003) terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi besar derajat deasetilasi yakni konsentrasi NaOH, suhu, dan lama pengadukan. Penentuan derajat deasetilasi dilakukan dengan menggunakan metode *baseline* yang dikemukakan oleh Khan (2002) yaitu membandingkan serapan pada bilangan gelombang sekitar 1655 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus amida (ciri khas kitin) dengan gugus hidroksil pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1} (ciri khas

kitosan) (Lihat lampiran 3). Pada penelitian ini diperoleh kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 84%.

4.2 Modifikasi Monmorilonit Menggunakan Silan

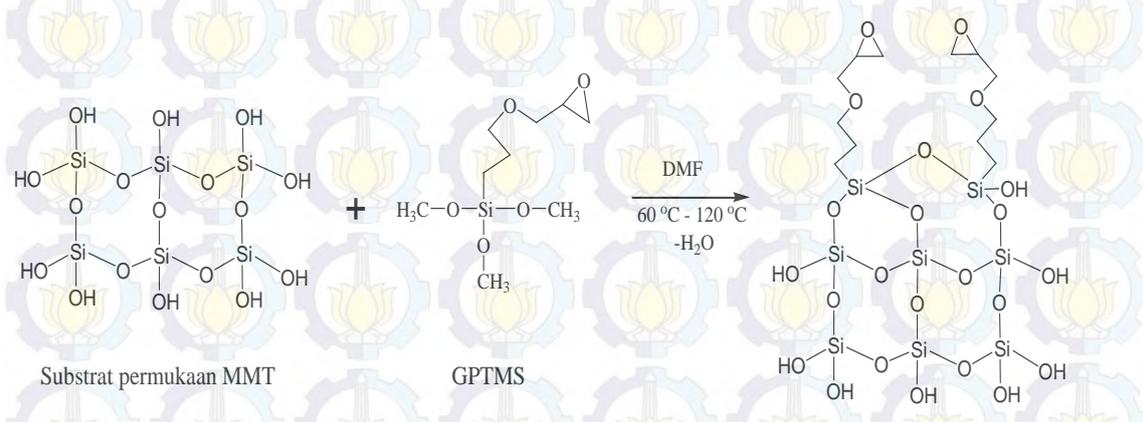
Secara umum modifikasi permukaan mineral lempung dapat dilakukan melalui dua metode yakni secara fisik dan kimia (Hongping dkk, 2013). Untuk membuat material komposit organik/anorganik dan material mineral lempung-polimer nanokomposit umumnya digunakan metode fisik. Oleh karena itu, pada penelitian ini monmorilonit sebagai *filler* anorganik dimodifikasi menggunakan senyawa silan jenis 3-glikidiloksipropil trimetoksi silan (GPTMS). Sililasi merupakan metode yang digunakan dalam modifikasi permukaan monmorilonit menggunakan senyawa silan. Proses sililasi adalah penempelan atau keterlibatan senyawa silan pada permukaan material anorganik yang mengandung silika. Silan dikaitkan pada permukaan monmorilonit melalui sebuah reaksi kondensasi antara hidroksil pada silan dan gugus silanol pada permukaan monmorilonit (Linna dkk, 2013).

Modifikasi terhadap monmorilonit bertujuan untuk meningkatkan interaksi yang terjadi antara matriks polimer dan monmorilonit. Secara alami mineral lempung memiliki sifat hidrofilik dan ketika ditambahkan pada sebuah matriks polimer maka akan cenderung membentuk agglomerat. Hal ini dikarenakan energi permukaan mineral lempung lebih besar daripada polimer (Zulfikar dkk, 2008). Oleh karena itu diperlukan modifikasi terhadap monmorilonit secara organik untuk meningkatkan jarak antar lembaran monmorilonit. Modifikasi ini memungkinkan terjadinya interkalasi polimer kitosan ke dalam lembaran monmorilonit.

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi monmorilonit menggunakan silan dengan berbagai konsentrasi (5%, 10%, dan 15%) menggunakan pelarut Dimetil Formamida (DMF). Penggunaan variasi konsentrasi ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi silan terhadap sifat monmorilonit yang digunakan sebagai *filler* anorganik. Herrera dkk (2005) menyatakan bahwa waktu reaksi dan konsentrasi silan yang digunakan memiliki pengaruh yang sangat penting terhadap struktur dan sifat *swelling* monmorilonit yang dihasilkan. Ketika konsentrasi silan yang digunakan meningkat maka akan meningkatkan jarak antar

lembaran (*basal spacing*) pada monmorilonit. Peningkatan *basal spacing* ini akan meningkatkan kemampuan *swelling* monmorilonit sehingga molekul polimer yang terinterkalasi ke dalam lembaran monmorilonit akan meningkat. Hal ini sesuai yang dikemukakan oleh Linna dkk (2013) bahwa sifat *swelling* dari produk sililasi memiliki peranan penting dalam mengontrol interkalasi makromolekul pada lembaran mineral lempung.

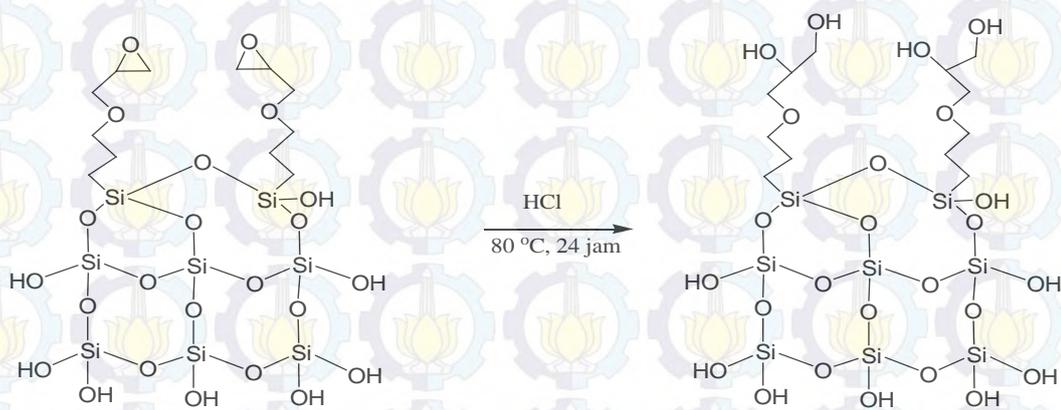
Berdasarkan Gambar 2.11, proses sililasi monmorilonit menggunakan senyawa silan terjadi dalam empat tahap reaksi. Pada tahap pertama terjadi reaksi hidrolisis antara silan jenis GPTMS dengan molekul air dari monmorilonit atau dari atmosfer. Keberadaan molekul air ini dapat memungkinkan terbentuknya gugus silanol (Si-OH) yang berperan sebagai situs aktif untuk tahap berikutnya. Pada tahap kedua, gugus silanol mengalami reaksi kondensasi membentuk suatu koordinasi melalui ikatan oksan (Si-O-Si) membentuk jaringan polisilan dengan melepaskan molekul air. Tahapan selanjutnya adalah proses penempelan atau terikatnya senyawa silan pada substrat monmorilonit yang dilakukan pada suhu 100 °C dan 120 °C. Pada tahap ini, ikatan hidrogen terbentuk antara gugus hidroksil (-OH) dari polisilan dan gugus silanol dari substrat monmorilonit. Salah satu faktor penting penunjang keberhasilan tahap ini adalah suhu reaksi. Menurut Irwan dkk (2008) mobilitas silan dalam pelarut realtif tinggi sehingga lebih mudah berdifusi ke dalam permukaan silika, dan persen sililasi optimum dapat dicapai pada suhu 120 °C.



Gambar 4.2 Proses Hidrolisis, Kondensasi, dan Inkorporasi Senyawa Silan pada Permukaan Monmorilonit

Pada tahap akhir serbuk monmorilonit diaktivasi dengan larutan HCl 1M pada suhu 80 °C. Menurut Shen dkk (2009) peningkatan jumlah silan yang

dikaitkan pada monmorilonit terjadi pada aktivasi menggunakan asam karena terjadinya peningkatan jumlah sisi reaktif pada monmorilonit. Hal ini menyebabkan transformasi ikatan dari ikatan hidrogen menjadi ikatan polisiloksan yang lebih kuat pada permukaan substrat monmorilonit dan diikuti dengan pelepasan molekul air. Selain itu, berdasarkan Gambar 4.3 terlihat bahwa gugus epoksi pada sisi lain dari GPTMS akan mengalami reaksi pembukaan cincin dan membentuk gugus hidroksil (-OH) yang nantinya akan digunakan untuk berinteraksi dengan matriks polimer (Hong dkk, 2007).

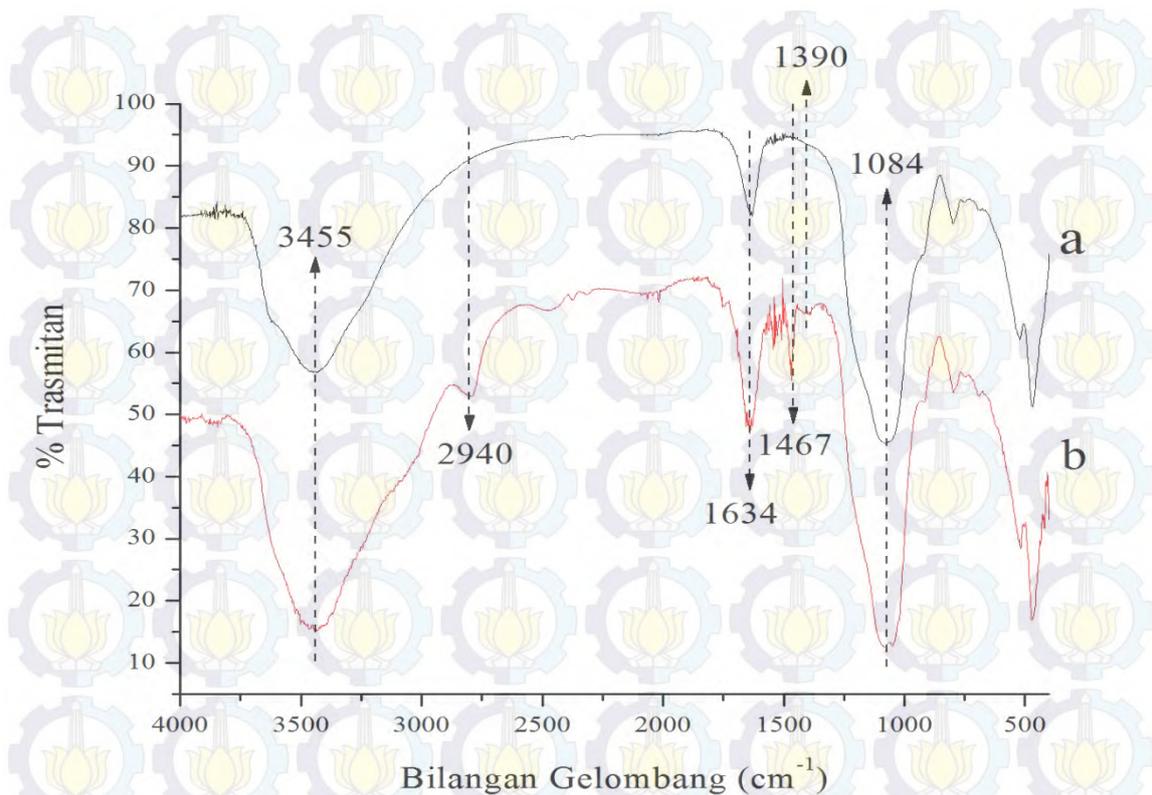


Gambar 4.3 Tahap Deformasi Gugus Epoksi Melalui Reaksi Pembukaan Cincin (Wang dkk, 2010)

Gambar 4.4 memperlihatkan monmorilonit yang telah dimodifikasi menggunakan silan dengan variasi konsentrasi. Monmorilonit yang termodifikasi silan terasa lebih kasar dibandingkan monmorilonit murni dan kekasarannya semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi silan yang ditambahkan. Hal ini sesuai yang dilaporkan oleh Park dkk (2009) bahwa terbentuknya ikatan polisiloksan antara monmorilonit dan silan akan menyebabkan perubahan struktur permukaan dari monmorilonit.



Gambar 4.4 Monmorilonit Murni dan Monmorilonit Termodifikasi Silan (5%, 10%, dan 15 %).



Gambar 4.5 Spektra FTIR (a) Monmorilonit dan (b) Monmorilonit + Silan

Keberhasilan modifikasi monmorilonit menggunakan senyawa silan dapat diketahui dengan melihatspektra FTIR antara monmorilonit murni dan monmorilonit termodifikasi. Gambar 4.5a memperlihatkan puncak monmorilonit murni muncul pada bilangan gelombang 3455 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* gugus hidroksil ($-\text{OH}$); 1084 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* Si-O dan 1634 cm^{-1} merupakan vibrasi *bending* H-O-H (Park dkk, 2009). Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang $470,60 - 798,47 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ikatan Si-O dan Al-O aluminosilikat yang tersusun dalam kerangka internal T-O-T (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) dari struktur monmorilonit. Gambar 4.5b memperlihatkan keberhasilan modifikasi monmorilonit. Hal ini terlihat dari terdapatnya puncak baru yang muncul pada bilangan gelombang 2940 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , dan 1390 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* $-\text{CH}_2$, vibrasi *bending* $-\text{CH}_2$ dan $-\text{CH}_3$ yang berasal dari gugus organik silan (gugus epoksi). Selain itu, terjadi peningkatan persen transmittan (penurunan absorbansi) serapan pada daerah 3455 cm^{-1} disebabkan konsumsi gugus hidroksil monmorilonit pada proses kondensasi untuk membentuk gugus silanol (Si-OH). Terdapat pula peningkatan intensitas

serapan pada daerah vibrasi ikatan Si-O dari unit struktur T-O-T yang mengindikasikan pembentukan ikatan polisiloksan. Puncak serapan yang muncul pada daerah antara 1080,06 – 1390,58 cm^{-1} memperlihatkan puncak yang lebar. Hal ini dapat disebabkan oleh terjadinya *overlap* antara vibrasi *stretching* Si-O dan C-C (Wang dkk, 2010).

4.3 Pembentukan Membran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfat-Monmorilonit Termodifikasi Silan

Pembuatan membran kompleks komposit kitosan/asam fosfat – monmorilonit termodifikasi silan dilakukan menggunakan metode inversi fasa. Pada penelitian ini, kitosan bertindak sebagai matriks, asam fosfat sebagai agen pengkompleks, dan monmorilonit termodifikasi silan sebagai *filler*. Tahap awal sintesis membran dilakukan dengan melarutkan kitosan dan monmorilonit termodifikasi silan ke dalam larutan CH_3COOH 2 %, dimana digunakan perbandingan rasio komposisi antara matriks kitosan dan *filler* monmorilonit sebesar 98 % : 2 % untuk masing-masing modifikasi monmorilonit (0 %, 5 %, 10 %, dan 15 %). Hal tersebut didasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan Tohidian dkk (2013) yang menggunakan matriks kitosan dan nanokomposit monmorilonit bahwa membran dengan kinerja terbaik terdapat pada variasi komposisi tersebut. Proses pelarutan kitosan dilakukan pada suhu 80 °C selama 30 menit sedangkan monmorilonit dilarutkan dengan cara disonikasi selama 30 menit. Pelarutan awal ini dapat meningkatkan homogenitas campuran ketika keduanya dicampurkan. Proses pencampuran dilakukan dengan mengaduk kedua bahan tersebut selama 30 menit pada suhu 80 °C. Pada saat pengadukan ini akan terjadi interkalasi molekul kitosan ke dalam lembaran monmorilonit.

Tahapan selanjutnya adalah campuran tersebut disonikasi selama 2 x 30 menit untuk memaksimalkan interaksi yang terjadi antara matriks kitosan dan *filler* monmorilonit sehingga campuran akan membentuk gel. Proses pencetakan membran dilakukan dengan menuangkan gel di atas wadah yang terbuat dari bahan poliakrilat, selanjutnya dikeringkan pada suhu ruang selama 4 hari. Pada saat pengeringan pelarut asam asetat akan menguap ke udara. Seiring dengan

hilangnya pelarut maka ikatan yang terbentuk antara matriks kitosan dan *filler* monmorilonit semakin kuat sehingga akan membentuk membran (Gambar 4.6).



Gambar 4.6. Proses Pencetakan dan Pengeringan Membran

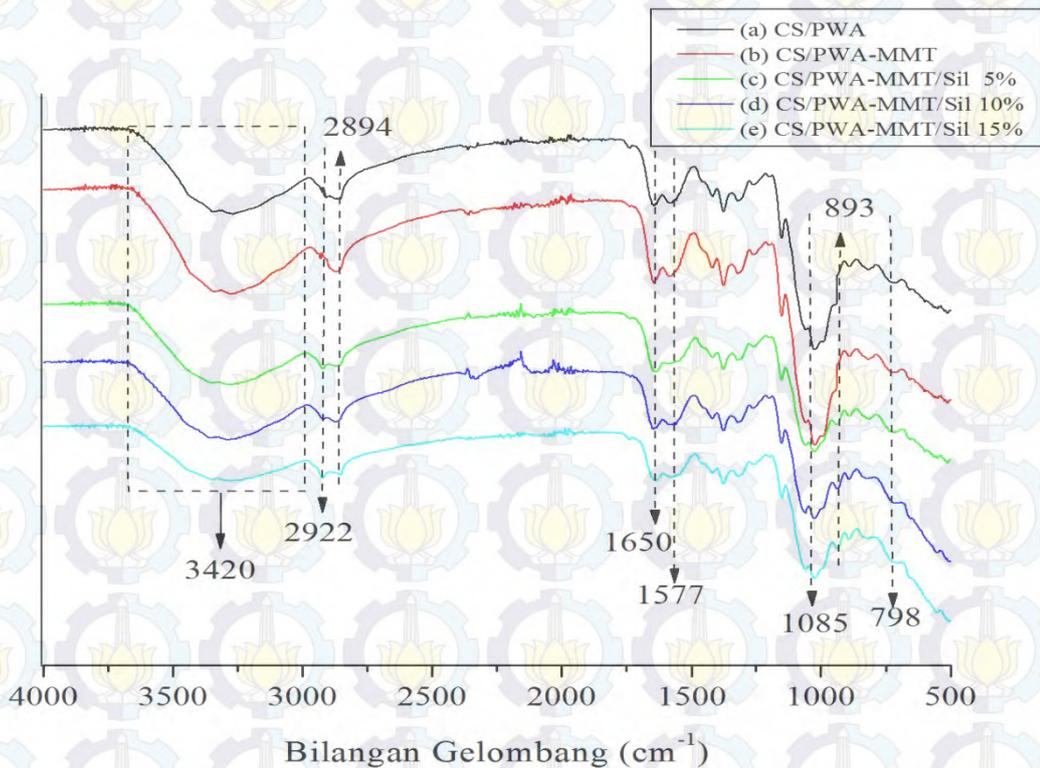
Membran yang telah kering direndam dengan asam fosfotungstat 2 % selama 24 jam untuk membentuk membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat–monmorilonit termodifikasi silan. Perendaman dengan asam fosfotungstat bertujuan untuk meningkatkan konduktivitas dan performa membran secara keseluruhan. Sebagaimana yang telah dilaporkan oleh Cui dkk, 2009), terdapat interaksi elektrostatik antara matriks kitosan dengan molekul asam fosfotungstat. Interaksi elektrostatik yang kuat antara muatan positif pada kitosan dan muatan negatif pada asam fosfotungstat mengakibatkan peningkatan kekuatan mekanik, ketahanan kelembapan yang baik dan mengurangi permeabilitas metanol. Tohidian dkk (2013) juga melaporkan bahwa perendaman membran kitosan-nanokomposit monmorilonit pada asam fosfotungstat dapat meningkatkan stabilitas termal dan menurunkan permeabilitas metanol dari membran.

4.4 Karakterisasi Membran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfotungstat – Monmorilonit Termodifikasi Silan

4.4.1 Interaksi Ikatan yang Terbentuk Melalui Analisis Gugus Fungsi Menggunakan FTIR

Pengamatan terhadap interaksi ikatan yang terbentuk pada membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat – monmorilonit tanpa dan termodifikasi silan dilakukan menggunakan *fourier transform infra red* (FTIR). Karakterisasi dengan FTIR bertujuan melihat dan mengamati perubahan gugus fungsi yang terdapat pada membran kitosan/PWA, kitosan/PWA – MMT,

kitosan/PWA – MMT termodifikasi silan (5%, 10%, dan 15 %). Gambar 4.7 memperlihatkan spektra inframerah dari semua membran yang dibuat.



Gambar 4.7 Spektra Inframerah Membran Kitosan/Asam Fosfotungstat, Kitosan/ Asam Fosfotungstat-MMT, dan Kitosan/ Asam Fosfotungstat-MMT/Silan (5, 10, dan 15%).

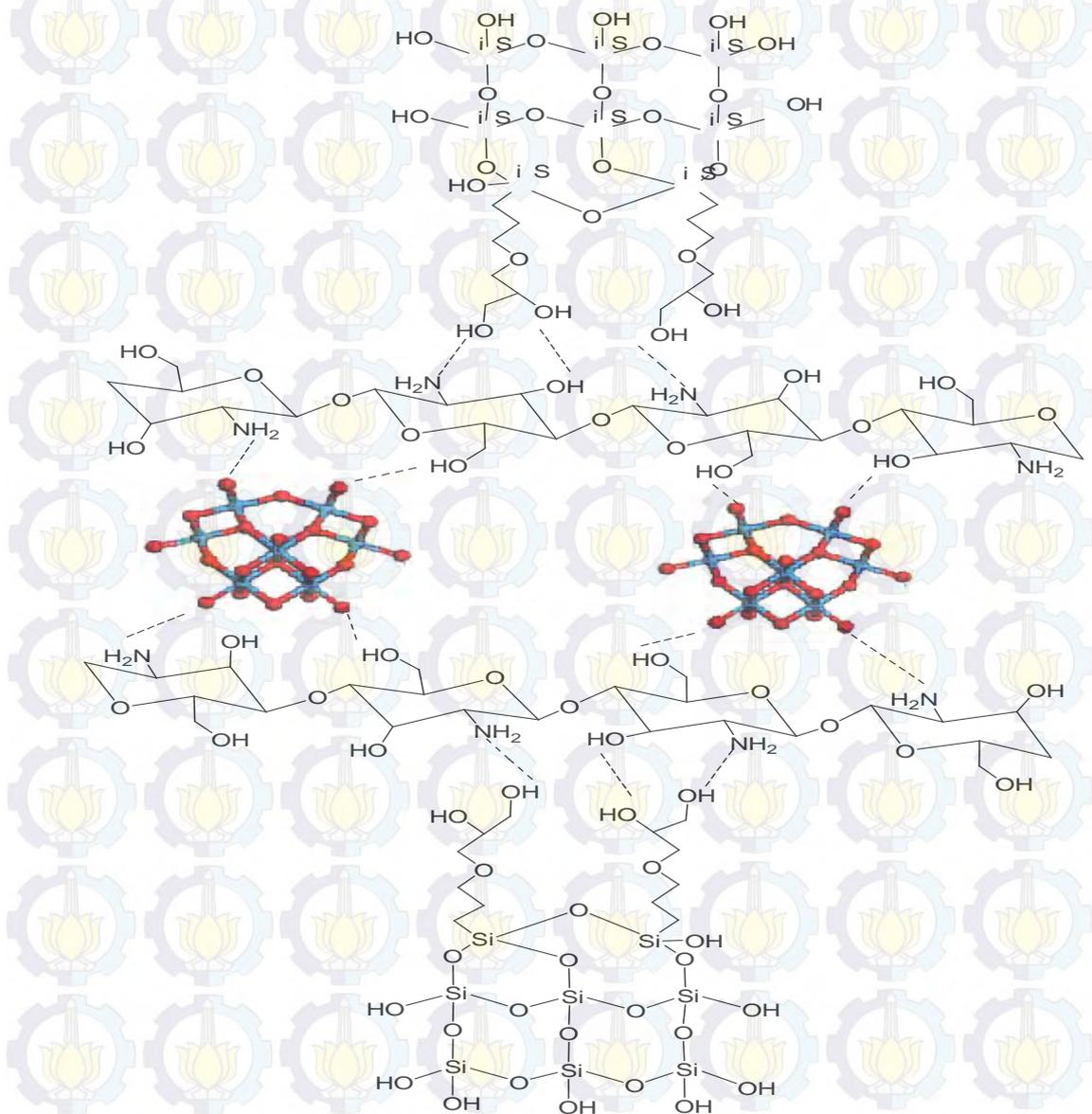
Pada Gambar 4.7 terlihat bahwa terdapat puncak khas yang merupakan milik matriks polimer kitosan yakni puncak lebar pada daerah 3420 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* gugus -OH/NH dan puncak pada daerah 2894 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* gugus -CH_2 . Selain itu, terdapat pula serapan yang lemah pada daerah 1650 cm^{-1} merupakan *stretching* gugus karbonil (C=O) dan 1378 cm^{-1} merupakan ikatan C-H/O-H . Serapan cukup kuat muncul pada daerah 1577 cm^{-1} yang merupakan ikatan N-H dari gugus amina (-NH_2) (Ramadhan dkk, 2012). Serapan untuk monmorilonit juga terlihat puncak pada daerah 1085 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* Si-O dan puncak pada daerah antara $1300 - 1390\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi *stretching* Al-O (Linna dkk, 2013). Modifikasi monmorilonit dengan silan dapat dilihat dengan munculnya puncak pada daerah 2922 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* -CH_2 dari silan pada membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit

termodifikasi silan (5%, 10%, dan 15%). Sementara puncak khas yang menandakan adanya asam fosfat terlihat pada daerah 1081 cm^{-1} (P-O_a), 967 cm^{-1} (W=O_d), 893 cm^{-1} (W-O_b-W), dan 798 cm^{-1} (W-O_cW) (Tohidian dkk, 2013), dimana karakterisi puncak PWA muncul pada semua membran yang dibuat. Oleh karena jumlah PWA yang digunakan sangat rendah yakni sebesar 2% maka spektra FTIR untuk ciri khas PWA memperlihatkan kemiripan satu sama lain.

Interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit dapat dilihat dari puncak serapan pada daerah $3100 - 3600\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi *stretching* gugus -OH/-NH₂ yang semakin melebar seiring dengan meningkatnya jumlah silan yang digunakan pada modifikasi monmorilonit. Hal ini mengindikasikan pembentukan ikatan hidrogen antara kitosan dan monmorilonit termodifikasi silan semakin mudah. Wang dkk (2010) melaporkan bahwa gugus -NH₂ pada kitosan mudah membentuk ikatan hidrogen dengan gugus -OH pada silan. Terjadinya interaksi elektrostatik antara atom oksigen pada asam fosfat dengan gugus -NH₂ atau -OH pada kitosan juga berkontribusi terhadap pelebaran puncak pada daerah $3100 - 3600\text{ cm}^{-1}$. Semakin meningkatnya konsentrasi silan yang digunakan juga menyebabkan pergeseran puncak pada daerah 2894 cm^{-1} ke arah 2922 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* -CH₂. Hal ini sesuai yang dilaporkan oleh Rahmatulloh (2013) bahwa puncak vibrasi *stretching* -CH₂ pada kitosan akan mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih besar seiring meningkatnya jumlah silan pada modifikasi *filler* anorganik.

Pada dasarnya silan diketahui memiliki dua buah gugus fungsi, dimana untuk silan jenis *3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS) memiliki gugus ariloksi (O-CH₃) dan gugus epoksi. Pada saat pengikatan silan pada permukaan monmorilonit gugus ariloksi akan diubah menjadi gugus silanol dan berikatan dengan permukaan monmorilonit melalui ikatan Si-O-Si yang muncul pada daerah 1085 cm^{-1} . Haidan dkk (2010) yang mendesain membran komposit SPAEK-C dengan modifikasi silan jenis GPTMS melaporkan bahwa puncak serapan Si-O-Si pada jaringan polisiloksan mengalami peningkatan intensitas seiring dengan meningkatnya konsentrasi silan. Namun pada spektra FTIR di atas puncak pada daerah 1085 cm^{-1} tidak terlihat begitu jelas perubahan intensitas

serapan seiring meningkatnya konsentrasi silan. Hal ini dapat disebabkan oleh tumpang tindih antara serapan senyawa silan dan asam fosfatungstat pada daerah tersebut.



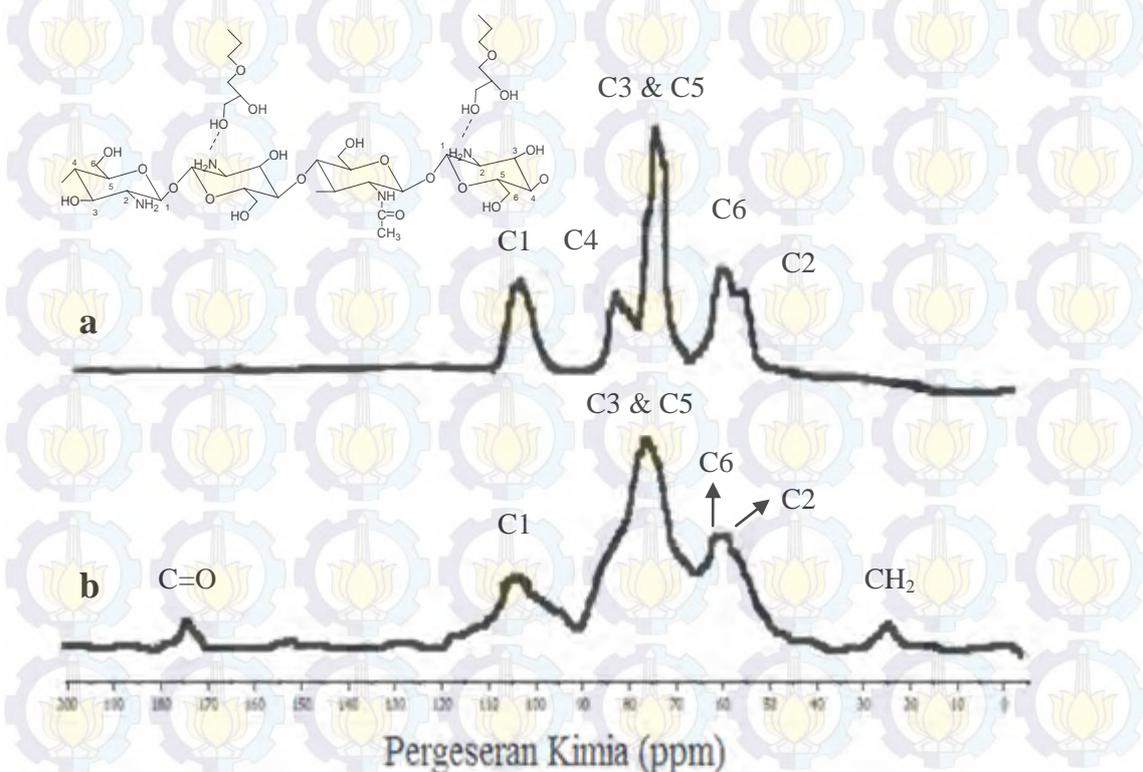
Gambar 4.8 Interaksi yang Terjadi pada Permukaan Membran Kompleks Komposit Kitosan/Asam Fosfatungstat – Monmorilonit Termodifikasi Silan.

Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR yang dilakukan dan kajian literatur (Wang, 2005; Hong dkk, 2007; dan Tohidian dkk, 2013) maka dapat dilakukan prediksi struktur atau interaksi yang terjadi antara matriks kitosan, monmorilonit, silan dan asam fosfatungstat sehingga dapat membentuk membran kompleks

komposit kitosan/asam fosfotungstat – monmorilonit termodifikasi silan. (Gambar 4.8). Silan akan terikat kuat pada permukaan monmorilonit melalui pembentukan ikatan polisiloksan sedangkan sisi lain silan yakni gugus hidroksil akan berinteraksi dengan matriks polimer kitosan (Hong dkk, 2007). Matriks polimer kitosan berinteraksi dengan molekul asam fosfotungstat melalui interaksi elektrostatik antara atom oksigen pada asam fosfotungstat dengan gugus $-NH_2$ atau $-OH$ pada kitosan (Tohidian dkk, 2013).

4.4.2 *Solid-State*¹³C CP-MAS Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Pada penelitian ini, membran kompleks komposit yang dihasilkan dikarakterisasi dengan spektroskopi *solid-state* ¹³C CP-MAS NMR untuk memperkuat data FTIR mengenai struktur membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan. Gambar 4.9 memperlihatkan spektrum *solid-state*¹³C CP-MAS NMR untuk membran kitosan murni (DD = 99%) (Mohammad dkk, 2000) dan membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan.

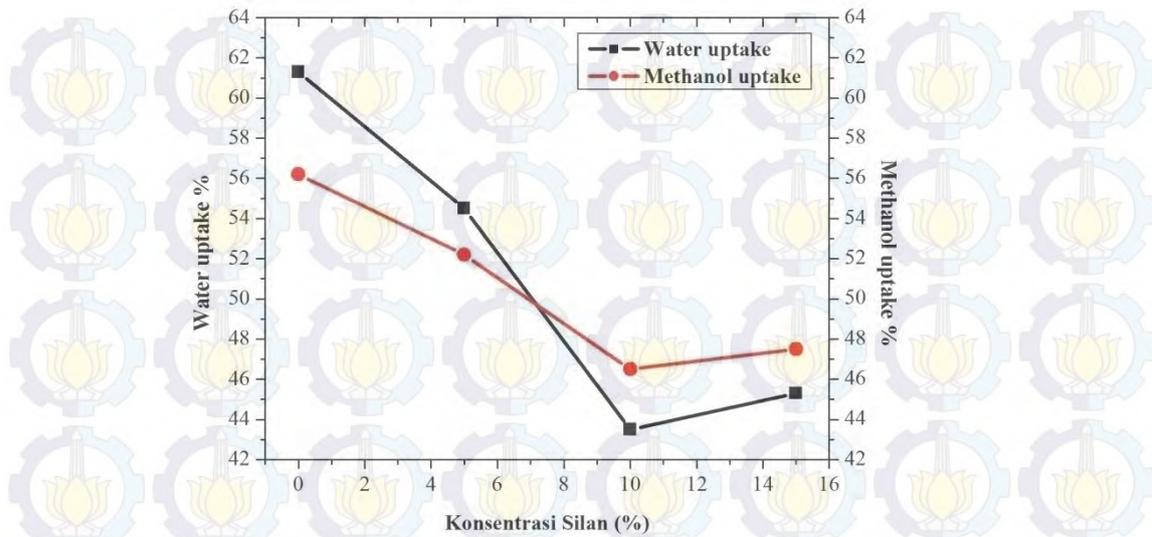


Gambar 4.9 Spektrum *Solid-State*¹³C CP-MAS NMR (a) membran kitosan (Mohammad dkk, 2000) dan (b) membran kompleks-komposit kitosan/asam fosfotungstat – monmorilonit termodifikasi silan.

Pada Gambar 4.9 (a) merupakan spektrum untuk membran kitosan murni, dimana terdapat enam puncak yang mewakili enam atom karbon pada struktur N-asetil glukosamin yang merupakan kerangka dasar kitosan. Pada kitosan atom C-1 beresonansi sekitar 100 ppm, atom C-2 sekitar 55 ppm, atom C-3 dan C-5 sekitar 78 ppm, dan atom C-4 sekitar 82 ppm. Atom karbon gugus $\text{CH}_2\text{-OH}$ (C-6) secara jelas terlihat pada daerah sekitar 60 ppm (Mohammad, 2010). Gambar 4.9 (b) memperlihatkan spektrum untuk membran kompleks komposit kitosan/asam fosfat-*monmorilonit* termodifikasi silan, dimana memiliki pola spektrum yang hampir sama dengan membran kitosan murni. Puncak pada daerah 180 ppm merupakan ciri khas C karbonil (C=O) (Tanner dkk, 1990). Hal ini mengindikasikan bahwa kitosan yang digunakan masih terdapat C karbonil atau dengan kata lain tidak terdeasetilasi secara sempurna. Hal ini sesuai dengan perhitungan derajat deasetilasi dengan metode *baseline* yang menunjukkan bahwa kitosan yang digunakan memiliki $\text{DD} = 84\%$. Puncak pada daerah 25 ppm merupakan daerah resonansi gugus metin ($-\text{CH}_2$) yang dapat berasal dari kitosan dan silan. Selain itu, puncak untuk atom C-4 pada membran kompleks komposit kitosan/asam fosfat-*monmorilonit* termodifikasi silan tidak terlihat begitu jelas. Hal ini disebabkan interaksi yang terjadi antara matriks polimer kitosan dan *filler monmorilonit* serta asam fosfat sehingga terjadi pelebaran puncak pada rentang antara 70–90 ppm. Puncak antara atom C-2 dan C-6 terlihat menyatu dalam satu puncak pada daerah sekitar 50-65 ppm. Berdasarkan data yang diperoleh dapat dikatakan bahwa sintesis membran yang dilakukan telah berhasil.

4.4.3 Analisis *Water uptake* dan *Methanol uptake*

Data mengenai kemampuan membran dalam menyerap air (*water uptake*) dan metanol (*methanol uptake*) perlu diketahui. Hal ini dikarenakan kedua sifat tersebut sangat mempengaruhi kinerja membran seperti konduktivitas proton dan permeabilitas metanol. Gambar 4.10 memperlihatkan persentasi *water uptake* dan *methanol uptake* dari membran kompleks komposit termodifikasi silan (0%, 5%, 10%, dan 15 %).



Gambar 4.10 Kurva Persentasi *Water Uptake* dan *Methanol Uptake* Membran CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%).

Pada Gambar 4.10 terlihat bahwa persentase *water uptake* dan *methanol uptake* mengalami penurunan setelah penambahan monmorilonit dan semakin menurun pada monmorilonit termodifikasi silan 5% dan 10%, namun kembali mengalami sedikit peningkatan pada monmorilonit termodifikasi silan 15%. Terdapat dua hal yang menyebabkan penurunan persentase *water uptake* dan *methanol uptake* yakni monmorilonit bersifat lebih hidrofobik daripada kitosan dan penambahan monmorilonit meningkatkan kekakuan rantai kitosan sehingga menurunkan kemampuan menyerap molekul pelarut.

Penurunan persentase *water uptake* dan *methanol uptake* setelah penambahan silan disebabkan oleh sifat adhesi dan interaksi antarmuka matriks kitosan dan *filler* monmorilonit termodifikasi silan lebih kuat dibandingkan membran – monmorilonit tanpa modifikasi (Wang dkk, 2010). Selain itu, penurunan sifat hidrofilisitas terjadi dikarenakan sifat alami silan yang dapat menyeimbangkan sifat hidrofilik dan hidrofobik suatu material organik atau anorganik (Butt dkk, 2003). Pada kasus ini peningkatan jumlah silan menyebabkan penurunan sifat hidrofilisitas dari membran sehingga menurunkan persentase *water uptake* dan *methanol uptake*. Namun pada penambahan silan 15% terjadi peningkatan persentase *water uptake* dan *methanol uptake*. Hal ini disebabkan interaksi antarmuka matriks kitosan dan *filler* monmorilonit termodifikasi menjadi lemah dikarenakan jumlah silan yang ditambahkan sudah

tidak dapat berinteraksi baik dengan matriks kitosan. Oleh karena itu, gaya adhesi dan interaksi yang terjadi menjadi lemah. Pada penelitian ini terlihat bahwa persentase *water uptake* lebih besar dibandingkan *methanol uptake* yang mengindikasikan bahwa membran yang dihasilkan lebih menyerap air daripada metanol.

Kemampuan membran dalam menyerap air sangat terkait dengan konduktivitas proton. Apabila suatu membran sangat mudah mengalami dehidrasi dan kehilangan kelembapan pada suhu yang tinggi maka akan menurunkan konduktivitas proton (Mengbo dan Zidong, 2009). Oleh karena itu, untuk tetap menjaga agar membran tidak mudah kehilangan molekul air dan mempertahankan kelembapan pada suhu tinggi dapat menggunakan asam heteropoli (*heteropolyacid*). Pada penelitian ini digunakan asam fosfotungstat (PWA) untuk mempertahankan kelembapan membran pada suhu tinggi. Penurunan persentase *water uptake* yang diakibatkan terbentuknya ikatan hidrogen antara atom oksigen dari asam fosfotungstat dengan gugus amina dan hidroksil dari kitosan. Pembentukan ikatan hidrogen ini menyebabkan kurangnya gugus amina bebas atau hidroksil yang dapat berikatan hidrogen dengan molekul air. Namun, keberadaan asam fosfotungstat dapat menahan molekul air lebih lama akibat terjadi interaksi yang cukup kuat antara molekul air dengan atom oksigen bebas dari asam fosfotungstat (Tohidian dkk, 2013). Pada beberapa kasus penurunan *water uptake* tidak secara langsung mengindikasikan penurunan konduktivitas proton. Hal ini dibuktikan oleh Ramdhan dkk (2012) yang membuat membran kompleks polielektrolit N-suksinilkitosan-kitosan, dimana terjadi penurunan *water uptake* seiring bertambahnya rasio mol kitosan terhadap anhidrida suksinat tetapi terjadi peningkatan konduktivitas proton.

Nilai *methanol uptake* berhubungan dengan besarnya permeabilitas metanol dari membran. Penurunan *methanol uptake* mengindikasikan bahwa membran akan memiliki permeabilitas yang rendah. Hal ini disebabkan karena molekul metanol akan sulit untuk melewati membran. Penurunan *methanol uptake* ini terjadi seiring dengan meningkatnya konsentrasi silan. Keberadaan komponen anorganik dan pembentukan fase transisional antara matriks polimer dan partikel anorganik secara efektif membatasi peregangan rantai polimer pada larutan encer

(Hong dkk, 2007). Sehingga pada membran kompleks komposit kitosan/asam fosfatungstat-monmorilonit termodifikasi silan terjadi pembentukan fase transisional yang mengakibatkan penurunan *methanol uptake* dari membran.

4.5 Konduktivitas Proton

Pengukuran konduktivitas proton terhadap membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%) dilakukan menggunakan metode *complex impedance*. Setiap membran dibuat dalam keadaan terhidrat sebelum pengukuran. Hal ini didasarkan pada pendapat Ramirez-Salgado (2007) bahwa konduktivitas proton hanya akan terjadi pada saat membran dalam keadaan terhidrat. Kitosan merupakan salah satu material polimer konduktif yang disebabkan karena adanya gugus aktif bermuatan yang dapat menghantar proton. Pada keadaan terhidrat molekul air akan bertindak sebagai sumber proton saat pengukuran konduktivitas. Konduktivitas proton secara umum didapatkan dari pengukuran daya hambat membran konduktif proton terhadap laju arus bolak-balik (AC) atau arus searah (DC) (Lee dkk, 2005). Oleh karena itu, pada pengukuran konduktivitas proton membran menggunakan metode *complex impedance* yang terukur adalah konduktivitas proton akibat dari adanya molekul air yang bertindak sebagai proton melewati membran sedangkan elektron tidak akan terukur sebab membran konduktif seperti kitosan hanya melewatkan proton (Ramadhan dkk, 2012).

Pengukuran konduktivitas proton membran pada penelitian ini dilakukan dengan menempatkan membran diantara dua buah plat yang bertindak sebagai elektroda (anoda dan katoda), dimana jarak dan lebar kedua elektroda telah diketahui sebelumnya. Data awal yang diperoleh adalah *impedance* (Z) setiap membran. *Impedance* didefinisikan sebagai rasio tegangan terhadap arus pada frekuensi yang diberikan dan *impedance* direpresentasikan sebagai kuantitas kompleks yang terdiri dari bagian nyata (resistan, Z' atau R) dan imajiner (*reactance*, Z'' atau $X_C - X_L$) dengan sudut fase θ . *Impedance* dapat dijabarkan menggunakan bentuk koordinat segitiga sebagai $Z' + jZ''$ (plot Nyquist) (Lee dkk, 2005). Selanjutnya data *impedance* diolah menggunakan software *Z-view*, dimana digunakan pola plot Nyquist untuk sirkuit paralel dalam menentukan

konduktivitas proton sehingga nilai hambatan (R) yang diperoleh dari proses *fitting* merupakan hambatan proton pada membran. Nilai hambatan yang diperoleh pada masing-masing membran dimasukkan ke dalam persamaan 3.4 sehingga didapatkan nilai konduktivitas proton setiap membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan pada berbagai suhu.

Tabel 4.1 memperlihatkan konduktivitas proton masing-masing membran pada berbagai variasi suhu. Berdasarkan data yang diperoleh bahwa semua membran mengalami peningkatan konduktivitas proton seiring dengan meningkatnya suhu.

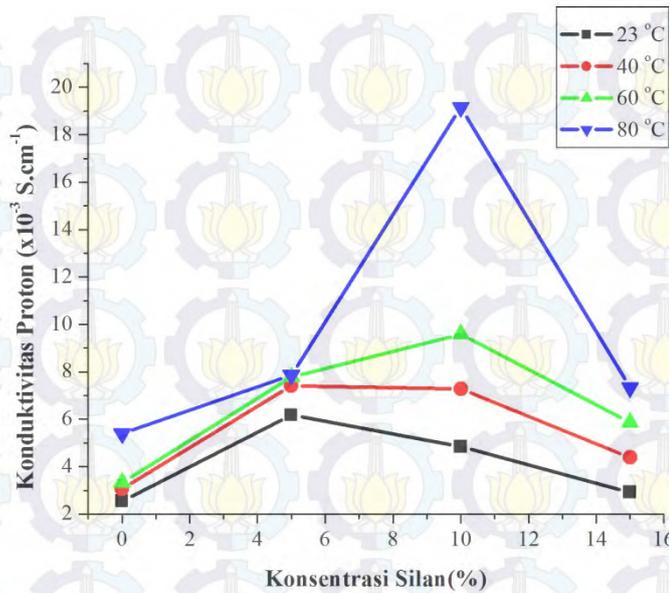
Tabel 4.1 Konduktivitas Proton Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%) pada Berbagai Suhu Operasi

Membran	Konduktivitas proton ($\times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$)				
	23 °C	40 °C	60 °C	80 °C	95 °C
CS/PWA	5,77	6,97	7,15	-	-
CS/PWA-MMT	2,55	3,07	3,33	5,39	-
CS/PWA-MMT/Sil 5%	6,17	7,42	7,78	7,85	9,41
CS/PWA-MMT/Sil 10%	4,84	7,28	9,59	19,15	28,7
CS/PWA-MMT/Sil 15%	2,92	4,38	5,86	7,32	9,03

Gambar 4.11 memperlihatkan pengaruh konsentrasi silan yang digunakan untuk memodifikasi monmorilonit terhadap besarnya konduktivitas proton membran CS/PWA-MMT/Sil pada suhu 23, 40, 60, 80, dan 95 °C. Secara umum terlihat bahwa terjadi peningkatan konduktivitas proton seiring meningkatnya konsentrasi silan pada semua suhu operasi. Konduktivitas proton tertinggi diperoleh pada membran CS/PWA-MMT/Sil 10% pada suhu 95 °C sebesar $2,87 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Hal ini mengindikasikan bahwa pengikatan silan pada permukaan monmorilonit dengan konsentrasi 10% memiliki kompatibilitas terbaik antara

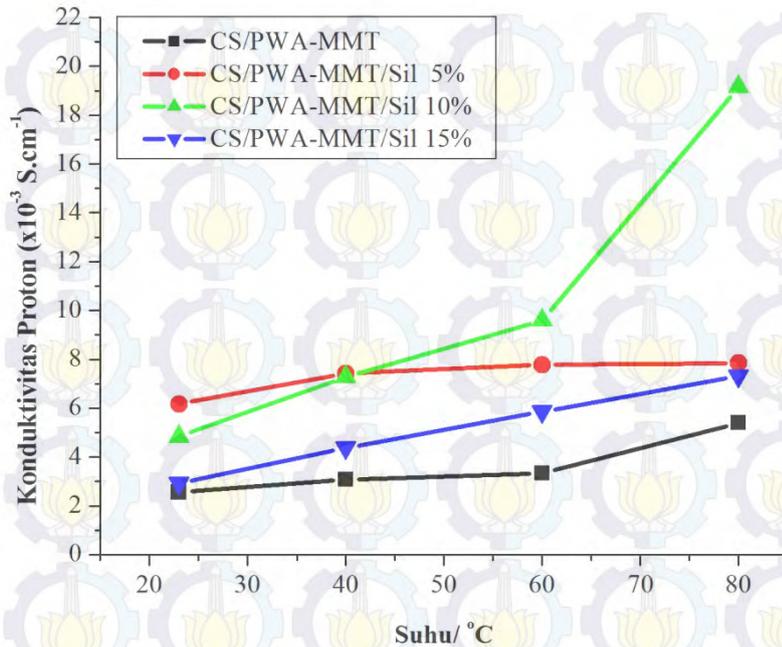
matriks kitosan dan *filler* monmorilonit. Ada dua hal yang dapat menjelaskan hal tersebut yakni jumlah gugus reaktif yang berkontribusi sebagai “jembatan” pada transfer proton dan besar persentase *water uptake*.

Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa membran CS/PWA-MMT tanpa modifikasi silan memiliki konduktivitas proton yang rendah jika dibandingkan dengan membran CS/PWA-MMT/Sil. Hal tersebut disebabkan oleh kurangnya gugus reaktif yang bertindak sebagai “jembatan” pada transfer proton melalui membran. Interaksi yang terjadi antara gugus hidroksil pada silan dan empat atom oksigen pada asam fosfotungstat dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus amina pada kitosan yang berkontribusi pada transfer proton yang melalui membran. Peningkatan konsentrasi silan pada saat modifikasi monmorilonit akan meningkatkan interaksi molekular antara $-OH$ dari silan dan $-NH_2$ dari kitosan. Ketika membran CS/PWA-MMT/Sil terprotonasi, maka ion H^+ atau H_3O^+ bebas bergerak dan memberikan arus alternatif ionik. Pada kondisi ini, proton akan bersifat lebih asam karena panjang ikatan antara atom O dan H pada struktur $(-O---H---NH_2-)$ meningkat sehingga memfasilitasi perpindahan proton dengan energi aktivasi yang rendah. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Ramadhan dkk (2012), dimana peningkatan rasio mol gugus suksinat pada kitosan akibat interaksi antara gugus $-COOH$ dari N-suksinatkitosan dan gugus $-NH_2$ dari kitosan menyebabkan peningkatan konduktivitas proton membran melalui kemudahan proton untuk lewat dengan energi aktivasi yang rendah. Selain itu, Tohidian dkk (2013) mengatakan bahwa ikatan hidrogen juga akan terbentuk antara gugus amina dari kitosan dengan empat atom oksigen dari asam fosfotungstat yang dapat berinteraksi dengan proton dan molekul air. Hal ini juga dapat mempermudah terjadinya transfer proton melewati membran. Haidan dkk (2010) menambahkan bahwa ikatan polisiloksan yang terbentuk antara monmorilonit dan silan dapat berinteraksi dengan molekul air untuk memfasilitasi terjadinya mekanisme *hopping*.



Gambar 4.11 Kurva Pengaruh Konsentrasi Silan Terhadap Konduktivitas Proton Membran pada Berbagai Suhu Operasi.

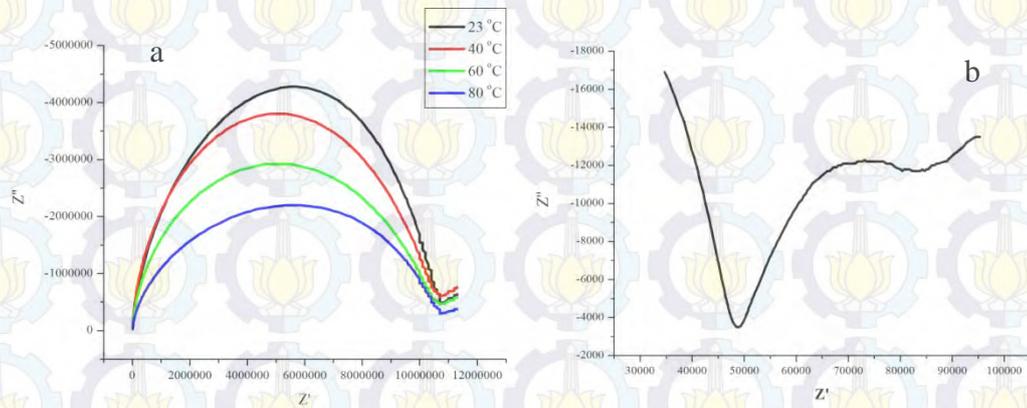
Sebagaimana yang telah dijelaskan pada sub bab *water uptake* sebelumnya bahwa *water uptake* memiliki peranan dalam menentukan nilai konduktivitas proton membran. Proton dalam jumlah besar ditransfer melawati membran sebagai spesies air tersolvasi atau berpindah dari satu molekul air ke molekul air lainnya. Oleh karena itu, pada kebanyakan kasus kemampuan membran dalam menyerap molekul air meningkatkan konduktivitas proton. Terkadang kandungan air yang terlalu tinggi juga dapat menurunkan konduktivitas proton karena akan menghambat terjadinya mekanisme *Grotthus (proton hopping)*. Pada kasus membran komposit memiliki permasalahan yang sedikit lebih rumit karena melibatkan permukaan dan sifat kimia dari fase organik dan anorganik (Peinghambardoust dkk, 2010). Tripthi dan Shahi (2011) mengatakan bahwa kandungan air memang sangat dibutuhkan sebagai medium transfer proton, tetapi kelebihan molekul air menyebabkan kerusakan sifat antarmuka pada membran. Pada penelitian ini, kemampuan *water uptake* semakin berkurang dengan bertambahnya konsentrasi silan tetapi terjadi peningkatan konduktivitas proton membran. Hal ini mengindikasikan bahwa perpindahan proton melewati membran cenderung mengikuti mekanisme *Grotthus* dengan memanfaatkan banyaknya gugus reaktif pada membran.



Gambar 4.12 Kurva Pengaruh Suhu Terhadap Konduktivitas Proton pada Berbagai Variasi Konsentrasi Silan.

Pada penelitian ini juga dibahas mengenai pengaruh suhu operasi terhadap konduktivitas proton membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%). Gambar 4.12 memperlihatkan grafik pengaruh kenaikan suhu operasi terhadap konduktivitas proton masing-masing membran. Terlihat bahwa konduktivitas proton mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya suhu operasi pada semua jenis membran. Kenaikan konduktivitas proton mengindikasikan pola yang sama dengan sifat *water uptake* yang berhubungan dengan pengaruh adanya asam fosfotungstat dan monmorilonit termodifikasi silan pada sistem membran. Peningkatan konduktivitas proton dengan meningkatnya suhu disebabkan oleh reaksi elektrokimia berlangsung lebih cepat, meningkatkan produksi air, dan proses hidrasi menjadi lebih baik maka akan menurunkan nilai resistan membran. Pada suhu tinggi membran akan rentan mengalami dehidrasi atau kehilangan molekul air sehingga akan menurunkan konduktivitas proton. Pada penelitian ini, membran kompleks komposit CS/PWA-MMT/Sil mampu bertahan hingga suhu 95 °C dengan komposisi terbaik pada CS/PWA-MMT/Sil 10% yang memiliki konduktivitas proton tertinggi dibandingkan membran kompleks komposit yang lain. Hal ini dikarenakan modifikasi dengan silan membuat interaksi antarmuka matriks polimer dan *filler*

monmorilonit menjadi lebih baik sehingga meningkatkan stabilitas termal dari membran. Selain itu, penggunaan asam fosfotungstat yang dapat mengikat dan mempertahankan molekul air dalam sistem membran membuat membran kompleks komposit tidak mudah kehilangan kelembapan pada suhu tinggi.



Gambar 4.13 Kurva *Impedance* Membran CS/PWA-MMT pada Suhu : (a) 23 – 80 °C dan (b) 95 °C.

Berdasarkan Tabel 4.1 terlihat bahwa membran CS/PWA-MMT tanpa modifikasi silan hanya memiliki konduktivitas proton hingga suhu 80 °C. Hal ini dikarenakan pada suhu di atas 80 °C membran CS/PWA-MMT telah rusak sehingga bentuk grafik impedansi dalam penentuan besarnya hambatan pada membran sudah tidak berbentuk setengah lingkaran lagi atau tidak beraturan (Lihat Gambar 4.13 b). Ketidak teraturan tersebut disebabkan transfer proton yang melewati membran sudah tidak berlangsung dengan baik. Hal ini mengindikasikan bahwa interaksi antarmuka antara matriks polimer dan *filler* monmorilonit sudah rusak akibat suhu tinggi. Selain itu, ketidak mampuan membran dalam mempertahankan kelembapan juga menjadi salah satu faktor proton tidak mampu melewati membran.

4.6 Permeabilitas Metanol

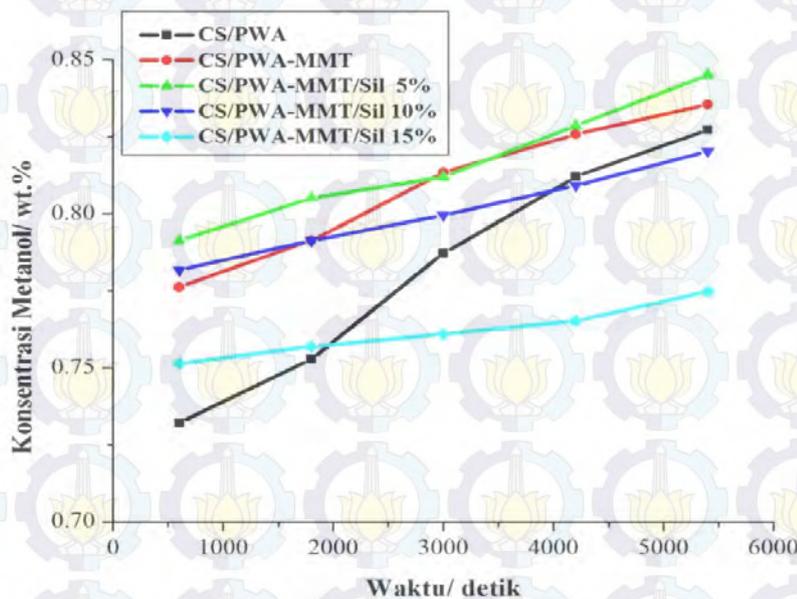
Permeabilitas metanol adalah merupakan parameter untuk mengetahui jumlah metanol yang melewati membran. Pembuatan membran untuk aplikasi *direct methanol fuel cell* (DMFC) harus memiliki permeabilitas metanol yang rendah. Hal ini terkait dengan penurunan kinerja voltase secara keseluruhan yang akan menyebabkan penurunan efisiensi *fuel cell* (Marita, 2011). Oleh karena itu,

permeabilitas metanol merupakan salah satu parameter selain konduktivitas proton yang berkaitan langsung dengan kinerja dari *fuel cell*. Tabel 4.2 memperlihatkan permeabilitas metanol (P) membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%).

Tabel 4.2 Permeabilitas Metanol (P) Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%).

Membran	A (cm ²)	L (cm)	P (x 10 ⁻⁷ cm ² .s ⁻¹)
CS/PWA	3,14	0,015	9,55
CS/PWA-MMT	3,14	0,016	5,09
CS/PWA-MMT/Sil 5%	3,14	0,015	4,77
CS/PWA-MMT/Sil 10%	3,14	0,017	4,33
CS/PWA-MMT/Sil 15%	3,14	0,016	4,58

Gambar 4.14 memperlihatkan kurva antara konsentrasi metanol vs waktu pada membran CS/PWA, CS/PWA-MMT, dan CS/PWA-MMT/Sil (5%, 10%, dan 15%) menggunakan larutan metanol 5 M. Secara keseluruhan penentuan permeabilitas metanol untuk semua membran diketahui berdasarkan kemiringan (*slope*) pada masing-masing kurva. Permeabilitas metanol yang diperoleh berada pada rentang 4,33 – 9,55 x10⁻⁷ cm².s⁻¹ (Lihat Tabel 4.2).

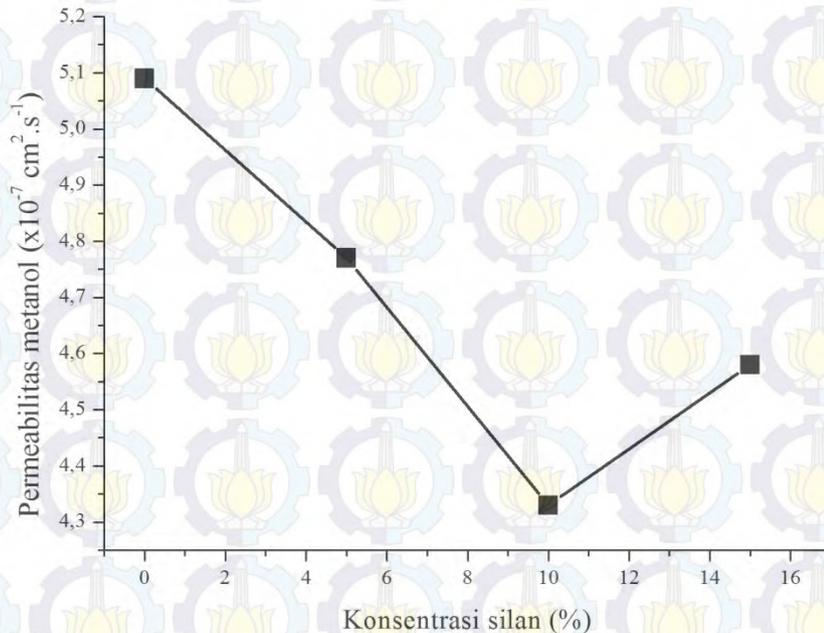


Gambar 4.14 Kurva Konsentrasi Metanol vs Waktu Membran CS/PWA, CS/PWA-MMT dan CS/PWA-MMT/Sil (5, 10, dan 15%).

Berdasarkan data yang diperoleh bahwa membran CS/PWA memiliki permeabilitas metanol paling tinggi. Permeabilitas metanol kitosan masih lebih rendah dibandingkan dengan Nafion $10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Li dkk, 2009). Perbedaan secara fisik dan kimia antara kitosan dan Nafion dapat menyebabkan perbedaan yang jelas dalam hal sifat permeabilitas metanol. Setelah penambahan *filler* monmorilonit pada kitosan, maka terjadi penurunan permeabilitas metanol yang cukup drastis. Menurut Wu dkk (2007) ini disebabkan oleh dua hal yakni pendispersian partikel anorganik meningkatkan jumlah jalur berliku (*path length and tortuosity*) permeasi metanol sehingga akan membuat molekul metanol sulit untuk melewati membran sementara sifat alami hidrofilik yang dimiliki monmorilonit meningkatkan kemampuan membran untuk lebih mengutamakan melewatkan molekul air melalui pori. Penambahan monmorilonit akan meningkatkan kekakuan pada molekul matriks kitosan dan menekan volume antara rantai polimer sehingga akan mengurangi kemampuan *swelling* dan *methanol uptake*.

Pengaruh penambahan monmorilonit termodifikasi silan pada sifat permeabilitas metanol dapat dilihat pada Gambar 4.15. Permeabilitas metanol membran yang ditambahkan monmorilonit termodifikasi silan (CS/PWA-MMT/Sil) memperlihatkan peningkatan pada kemampuan menahan metanol dibandingkan dengan membran menggunakan monmorilonit tanpa modifikasi silan (CS/PWA-MMT). Hal ini menunjukkan bahwa kompatibilitas antara monmorilonit dan matriks polimer menjadi semakin baik setelah pengikatan (*grafting*) silan pada permukaan monmorilonit. Terbentuknya fase transisi antarmuka anorganik-polimer memenuhi lubang kecil dan menghubungkan dua fase semakin dekat. Sebagai tambahan, pengurangan ukuran pori monmorilonit dan volum pori total setelah modifikasi adalah faktor lain yang membantu dalam meningkatkan selektivitas membran terhadap molekul air atau metanol. Hasil yang diperoleh memiliki kecenderungan yang sama dengan yang dilaporkan oleh Wu dkk (2007) yang memodifikasi zeolit dengan silan jenis APTES dan MPTMS. Walaupun pada membran kompleks-komposit terdapat molekul asam fosfat yang juga berfungsi sebagai agen pengikat silang (*cross-linking*) namun hal tersebut tidak begitu berpengaruh terhadap permeabilitas metanol.

Berdasarkan data yang diperoleh bahwa permeabilitas metanol menurun seiring meningkatnya konsentrasi silan dan kemudian sedikit mengalami peningkatan pada membran CS/PWA-MMT/Sil 15%. Hasil ini sesuai atau sejalan dengan data *methanol uptake*. Permeabilitas metanol terendah diperoleh pada membran CS/PWA-MMT/Sil 10% yakni $4,33 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



Gambar 4.15 Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Silan dan Permeabilitas Metanol Membran Kompleks-Komposit.

Jika dibuat korelasi antara nilai konduktivitas proton dan permeabilitas metanol membran kompleks-komposit CS/PWA-MMT/Sil, maka dapat dikatakan bahwa pengikatan silan pada permukaan monmorilonit dapat meningkatkan kompatibilitas antarmuka matriks kitosan dan monmorilonit. Hal ini dapat dilihat dari semakin meningkatnya konduktivitas proton dan menurunnya permeabilitas metanol dari membran kompleks-komposit CS/PWA-MMT/Sil seiring dengan meningkatnya konsentrasi silan yang digunakan dalam modifikasi monmorilonit. Selain itu, adanya molekul asam fosfotungstat juga mampu lebih meningkatkan sifat dan kinerja membran dari segi ketahanan membran pada suhu tinggi. Adapun komposisi membran kompleks-komposit terbaik diperoleh pada membran CS/PWA-MMT/Sil 10% dengan nilai konduktivitas tertinggi dan permeabilitas metanol terendah.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

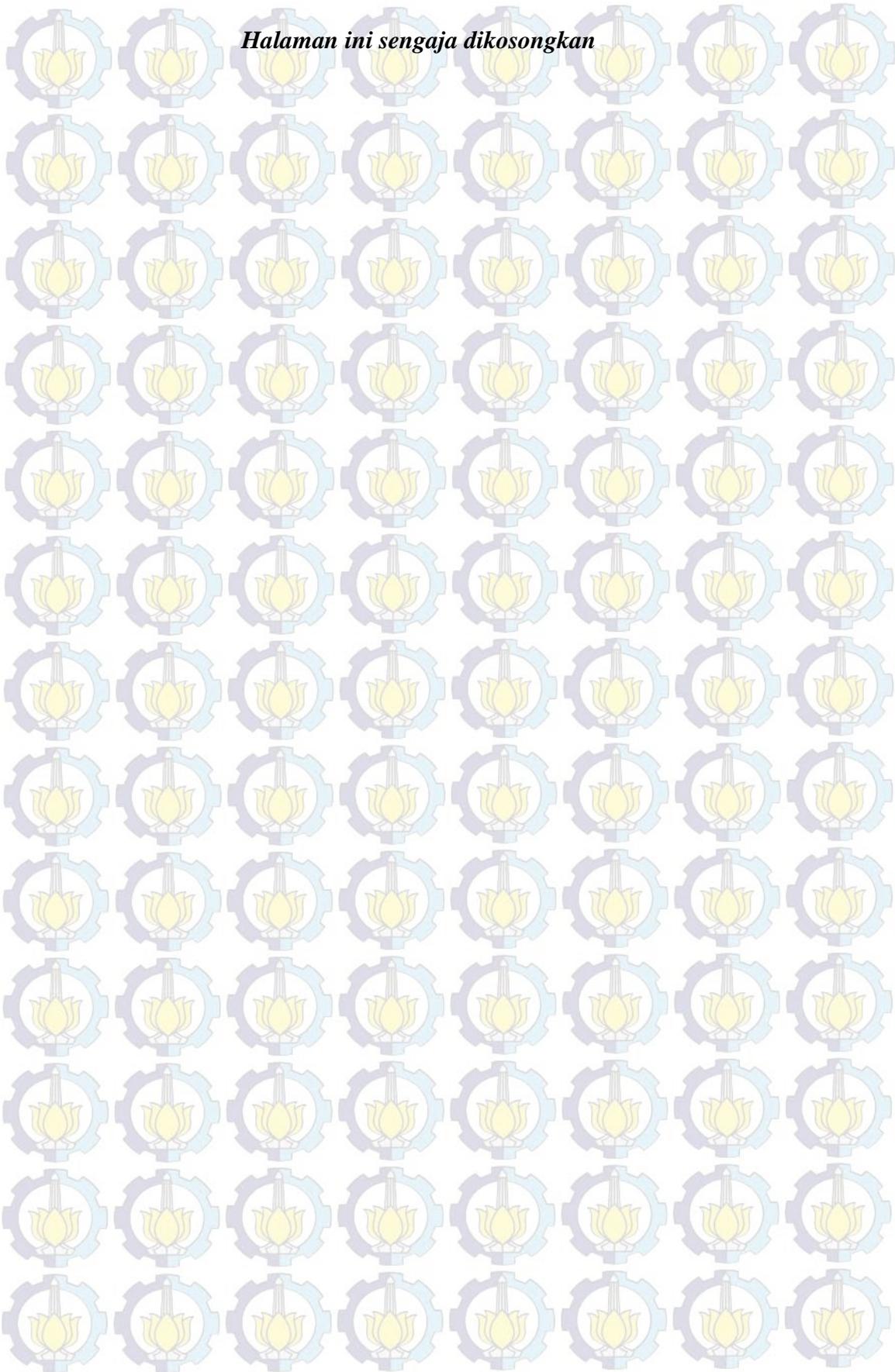
Berdasarkan data yang diperoleh dan analisis yang telah dilakukan, maka kesimpulan pada penelitian ini adalah :

1. Membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan memiliki penampakan visual transparan dan homogen. Hal ini mengindikasikan bahwa kitosan dan *filler* monmorilonit berinteraksi dengan baik.
2. Membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan memiliki sifat termal yang lebih baik jika dibandingkan dengan membran kitosan murni yakni mampu beroperasi hingga suhu 95 °C.
3. Peningkatan konsentrasi silan dari 5% ke 15% meningkatkan konduktivitas proton, meningkatkan ketahanan terhadap metanol tetapi menurunkan *water* dan *methanol uptake*.
4. Komposisi terbaik antara matriks kitosan dan *filler* monmorilonit termodifikasi silan diperoleh pada membran kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan 10%. Hal ini terlihat dari konduktivitas proton yang tinggi $2,87 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pada suhu 95 °C dan permeabilitas metanol paling rendah sebesar $4,33 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Hasil yang diperoleh ini mengindikasikan bahwa membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan merupakan kandidat yang baik digunakan untuk DMFC pada aplikasi *fuel cell*.

5.2 Saran

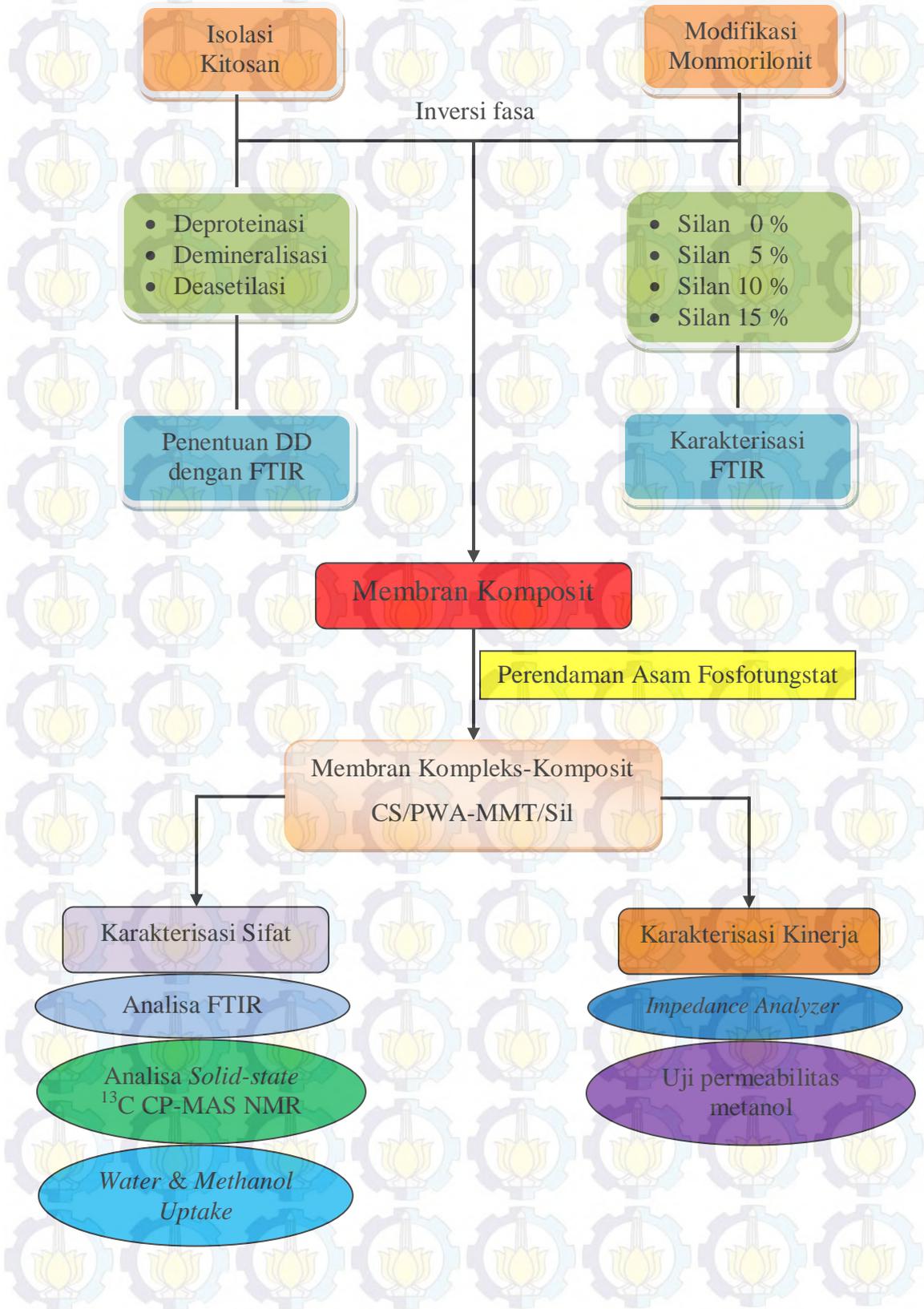
Perlunya dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui kinerja membran kompleks komposit kitosan/asam fosfotungstat-monmorilonit termodifikasi silan dengan memvariasikan konsentrasi asam fosfotungstat.

Halaman ini sengaja dikosongkan

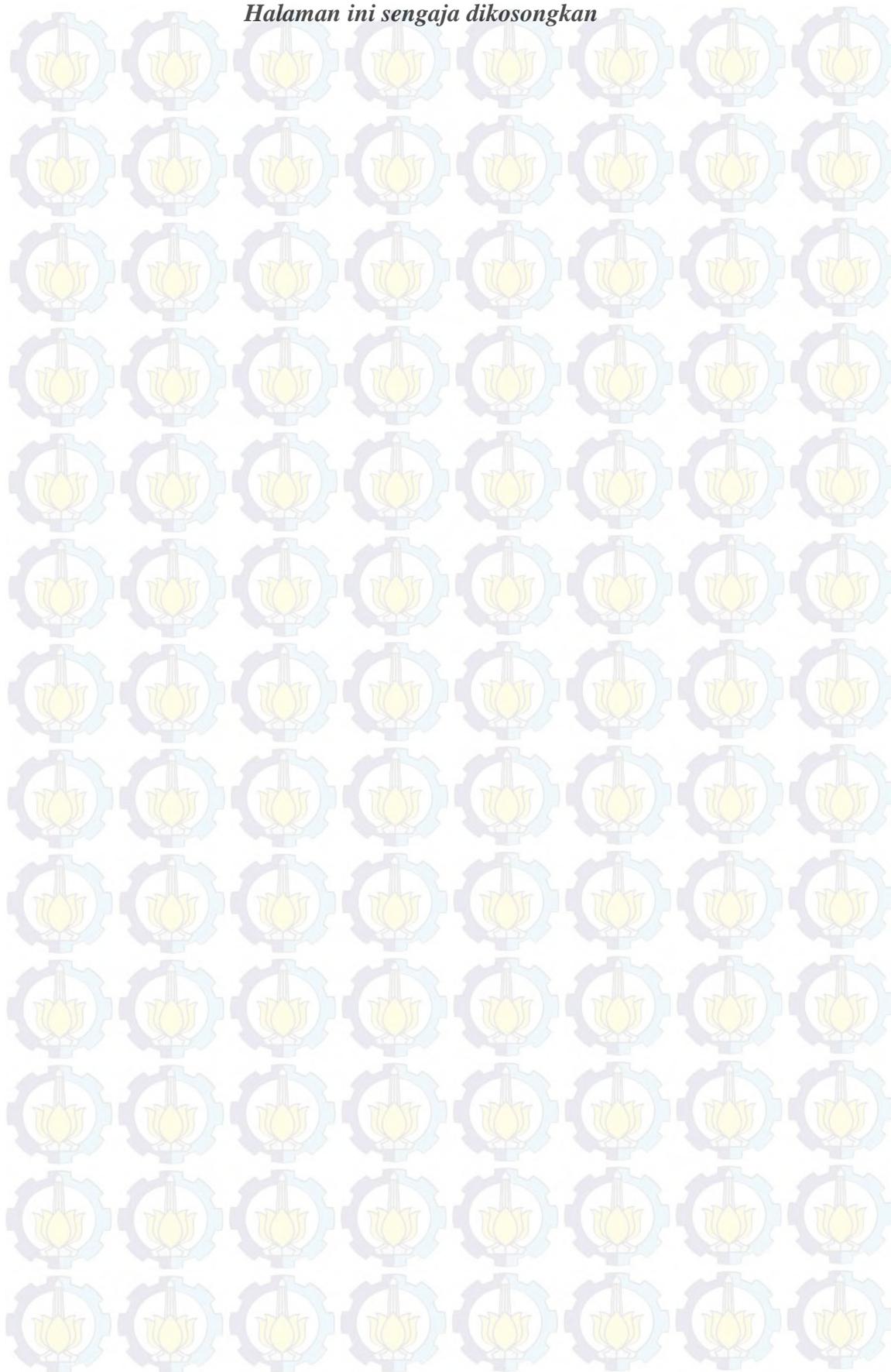


LAMPIRAN 1

SKEMA PENELITIAN



Halaman ini sengaja dikosongkan



LAMPIRAN 2

PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan larutan NaOH 3,5 %

Pembuatan larutan NaOH 3,5 % dilakukan berdasarkan perhitungan berikut ini :

$$3,5\% = \frac{3,5}{100}$$

$$\frac{3,5\text{ g}}{100\text{ ml}} = \frac{x\text{ g}}{100\text{ ml}}$$

$$\text{massa} = 3,5\text{ g}$$

Sehingga :

Sebanyak 3,5 gram NaOH ditimbang, dimasukkan dalam beaker gelas dan dilarutkan dengan akuades secukupnya hingga larut. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 100 ml dan diencerkan hingga tanda batas.

2. Pembuatan larutan NaOH 50 %

Pembuatan larutan NaOH 50% dilakukan berdasarkan perhitungan berikut ini:

$$50\% = \frac{50}{100}$$

$$\frac{50\text{ g}}{100\text{ ml}} = \frac{x\text{ g}}{100\text{ ml}}$$

$$\text{massa} = 50\text{ g}$$

Sehingga :

Sebanyak 50 gram NaOH beaker gelas ditimbang, dimasukkan dalam beaker gelas dan dilarutkan dengan akuades secukupnya hingga larut. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 100 ml dan diencerkan hingga tanda batas.

3. Pembuatan larutan HCl 1 N

Perhitungan konsentrasi HCl 37 %

$$M = \frac{37}{100} \times 1,19 \times 1000 \times \frac{1}{36,5}$$

$$= 12,063\text{ M}$$

Pembuatan larutan HCl 1 N dilakukan berdasarkan perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}V_{HCl37\%} \times N_{HCl37\%} &= V_{HCl1N} \times N_{HCl1N} \\12,063 N \times V_1 &= 1000 ml \times 1 N \\V_1 &= 82,89 ml\end{aligned}$$

Sehingga :

Sebanyak 83 ml larutan HCl 37 % dipipet kemudian dimasukkan dalam labu ukur 1000 ml. Selanjutnya diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

4. Pembuatan larutan CH₃COOH 2 %

Pembuatan larutan CH₃COOH 2 % dilakukan dengan mengencerkan CH₃COOH 100% melalui perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 100\% &= 100 ml \times 2\% \\V_1 &= 2 ml\end{aligned}$$

Sehingga :

Sebanyak 2 ml larutan CH₃COOH 100 % dipipet kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 ml. Selanjutnya diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

5. Pembuatan larutan H₂SO₄ 2 dan 0,2 M

Penentuan konsentrasi larutan H₂SO₄ 97 % melalui perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}M &= \frac{97}{100} \times 1,84 \times 1000 \times \frac{1}{98} \\&= 18,21 M\end{aligned}$$

Pembuatan larutan H₂SO₄ 2 M dilakukan dengan perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 18,21 M &= 100 ml \times 2 M \\V_1 &= 10,98 ml \rightarrow 11 ml\end{aligned}$$

Sehingga :

Sebanyak 11 ml larutan H₂SO₄ 18,21 M dipipet kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 ml. Selanjutnya diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

Pembuatan larutan H_2SO_4 0,2 M dilakukan dengan perhitungan berikut ini :

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 2 M = 100 \text{ ml} \times 0,2 M$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Sehingga :

Sebanyak 10 ml larutan H_2SO_4 2 M dipipet kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 ml. Selanjutnya diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

6. Pembuatan larutan CH_3OH 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 mol/L

Penentuan konsentrasi larutan CH_3OH 99,5 % melalui perhitungan berikut ini:

$$M = \frac{99,5}{100} \times 0,7918 \times 1000 \times \frac{1}{32}$$
$$= 24,62 M$$

Pembuatan larutan CH_3OH 5 M dilakukan berdasarkan perhitungan berikut ini

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 24,62 M = 100 \text{ ml} \times 5 M$$

$$V_1 = 20,31 \text{ ml}$$

Sehingga, dibutuhkan sebanyak 20 ml larutan CH_3OH 24,62 M untuk membuat larutan CH_3OH 5 M.

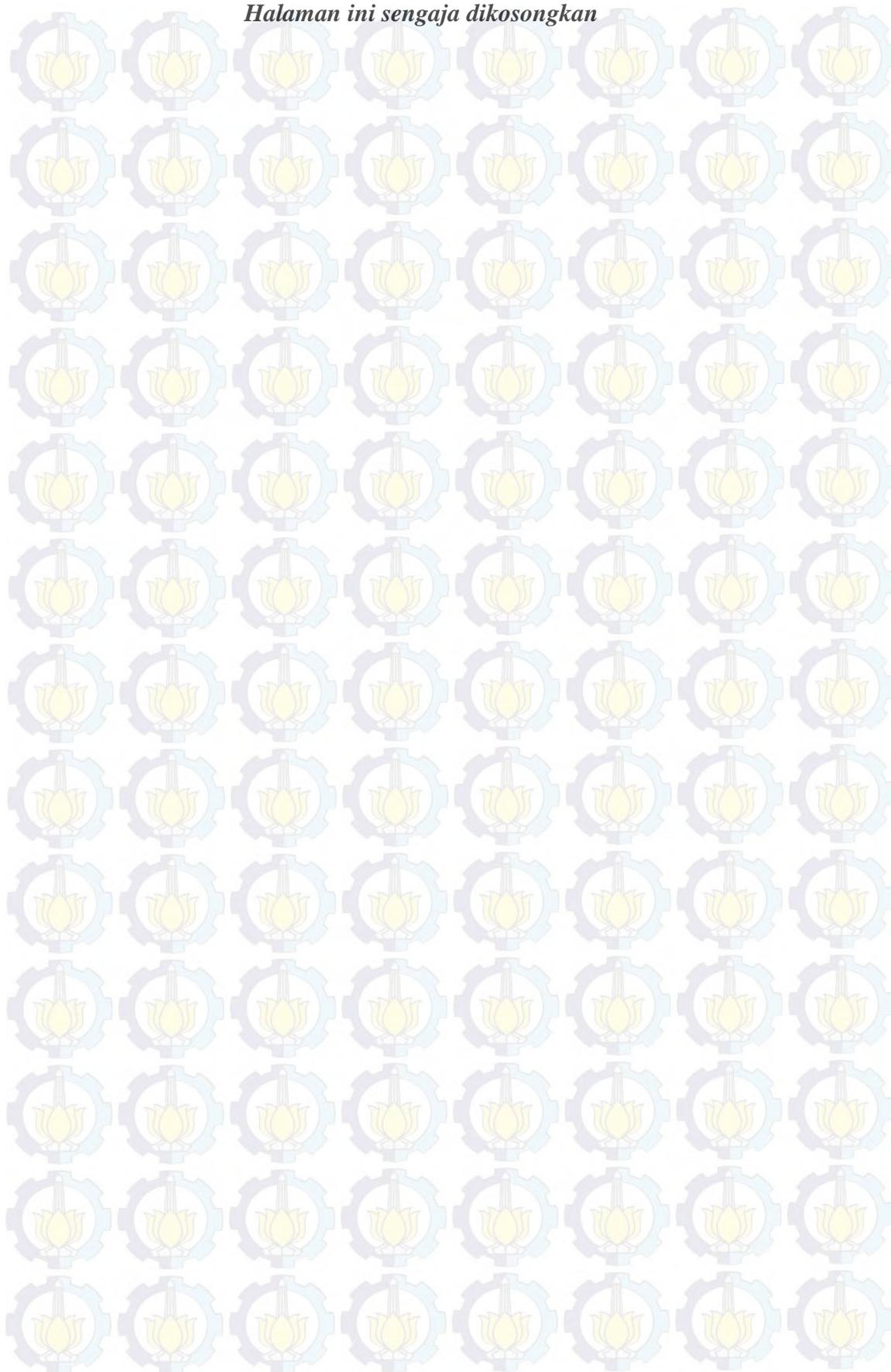
Untuk larutan CH_3OH 2 ; 1 ; 0,5 ; dan 0,1 M dapat diperoleh dengan perhitungan yang sama dengan volume masing-masing larutan CH_3OH 24,62 M yang dipipet adalah 8,1 ml ; 4 ml ; 2 ml ; dan 0,4 ml kemudian diencerkan dalam labu ukur 100 ml hingga tanda batas.

7. Pembuatan larutan asam fosfatungstat 2%

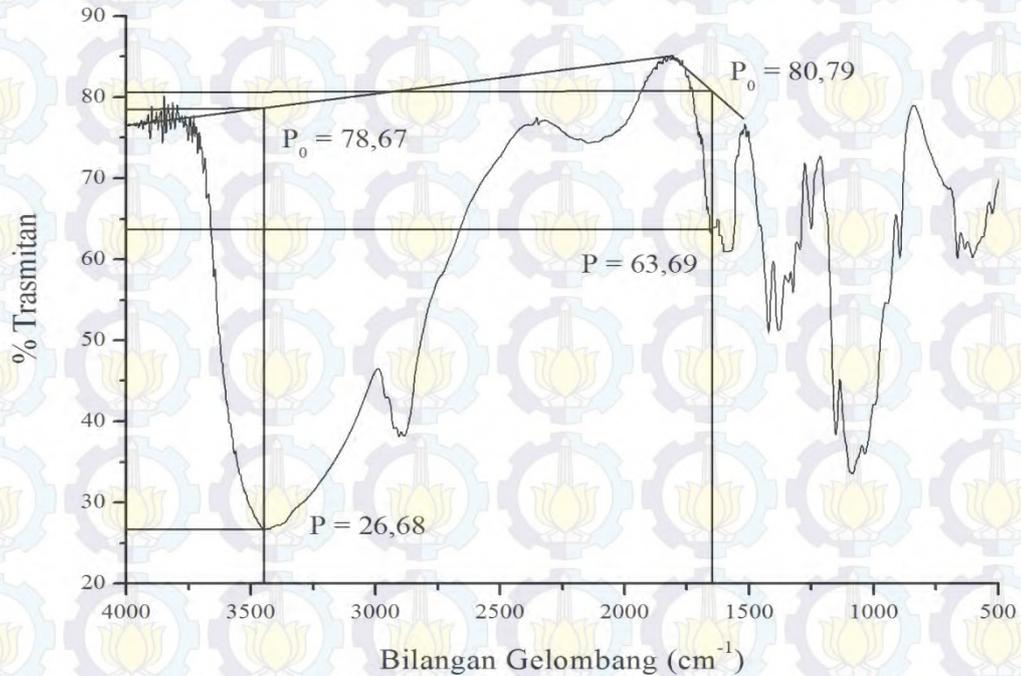
Sebanyak 2 gram asam fosfatungstat dilarutkan dalam akuades secukupnya.

Selanjutnya dimasukkan dalam labu takar 100 ml dan diencerkan hingga tanda batas.

Halaman ini sengaja dikosongkan



LAMPIRAN 3
PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN
METODE *BASELINE*



Rumus penentuan derajat deasetilasi :

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Dimana,

A = absorbans

P_0 = % Transmitan pada garis dasar

P = % Transmitan pada puncak maksimum

$$\% DD = 1 - \left[\frac{A_{1650}}{A_{3549}} \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100 \%$$

Dimana :

A_{1650} = serapan dari gugus amida

A_{3549} = serapan gugus hidroksil

1,33 = konstanta untuk kitin yang terdeasetilasi sempurna

Berdasarkan spektrum FTIR kitosan di atas, maka % DD dapat dihitung sebagai berikut ini :

$$A_{3549} = \log \frac{78,67}{26,68} = 0,469$$

$$A_{1650} = \log \frac{80,79}{63,69} = 0,103$$

$$\begin{aligned} \text{N deasetilasi} &= 1 - \left[\frac{0,103}{0,469} \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100 \% \\ &= [1 - (0,21 \times 0,75)] \times 100 \% \\ &= [1 - 0,16] \times 100 \% \\ &= 84 \% \end{aligned}$$

LAMPIRAN 4

PERHITUNGAN WATER dan METHANOL UPTAKE

1. Water uptake

Persentase *water uptake* dihitung menggunakan persamaan berikut ini :

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\%$$

dimana M_{wet} adalah berat membran basah (setelah direndam akuades selama 24 jam) dan M_{dry} adalah berat membran kering.

Contoh perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{Water uptake (\%)} &= \frac{0,0272 - 0,0168}{0,0168} \times 100\% \\ &= 61,3\% \end{aligned}$$

Hasil lengkap data *water uptake* dapat dilihat pada Tabel di bawah ini :

Membran	W_{dry} (gr)	W_{wet} (gr)	<i>Water uptake</i> (%)
CS/PWA-MMT/Sil 0%	0,0168	0,0272	61,3
CS/PWA-MMT/Sil 5%	0,0224	0,0349	55,8
CS/PWA-MMT/Sil 10%	0,0143	0,0206	44,0
CS/PWA-MMT/Sil 15%	0,0158	0,0230	45,5

2. Methanol uptake

Persentase *methanol uptake* dihitung menggunakan persamaan berikut ini :

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\%$$

dimana M_{wet} adalah berat membran basah (setelah direndam metanol selama 24 jam) dan M_{dry} adalah berat membran kering.

Contoh perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{Methanol uptake (\%)} &= \frac{0,0370 - 0,0236}{0,0236} \times 100\% \\ &= 56,7\% \end{aligned}$$

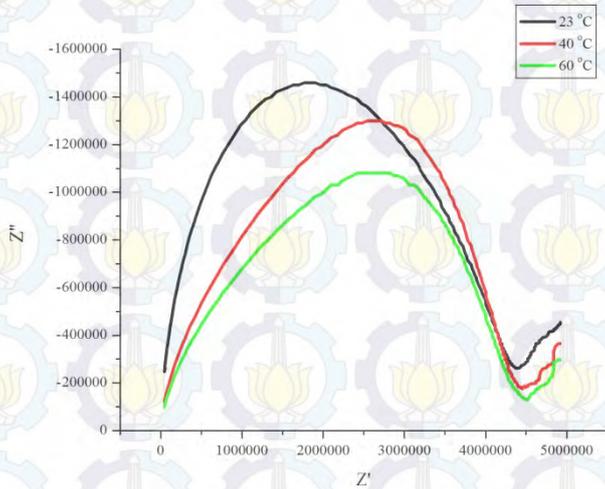
Hasil lengkap data *methanol uptake* dapat dilihat pada Tabel di bawah ini :

Membran	W_{dry} (gr)	W_{wet} (gr)	Water uptake (%)
CS/PWA-MMT/Sil 0%	0,0236	0,0370	56,7
CS/PWA-MMT/Sil 5%	0,0203	0,0310	52,7
CS/PWA-MMT/Sil 10%	0,0157	0,0230	46,5
CS/PWA-MMT/Sil 15%	0,0235	0,0347	47,6

LAMPIRAN 5

PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON

1. Membran CS/PWA



$$\sigma = \frac{1,5}{R \times 0,4 \times L}$$

Ket :

1,5 = jarak elektroda

0,4 = lebar elektroda

L = tebal membran

a) CS/PWA (23 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,05 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 5,77 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

b) CS/PWA (40 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,36 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

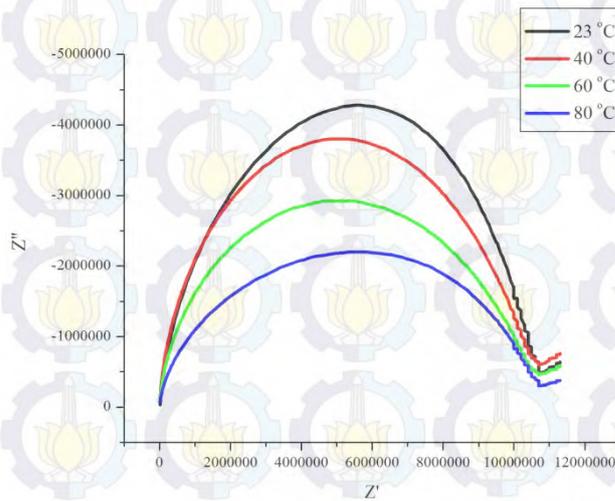
$$\sigma = 6,97 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

c) CS/PWA (60 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,29 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

2. Membran CS/PWA-MMT



$$\sigma = \frac{1,5}{R \times 0,4 \times L}$$

Ket :

1,5 = jarak elektroda

0,4 = lebar elektroda

L = tebal membran

a) CS/PWA-MMT (23 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{9,80 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,4 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

b) CS/PWA-MMT (40 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{8,720 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,4 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

c) CS/PWA-MMT (60 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{8,029 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,4 \cdot 10^{-2}}$$

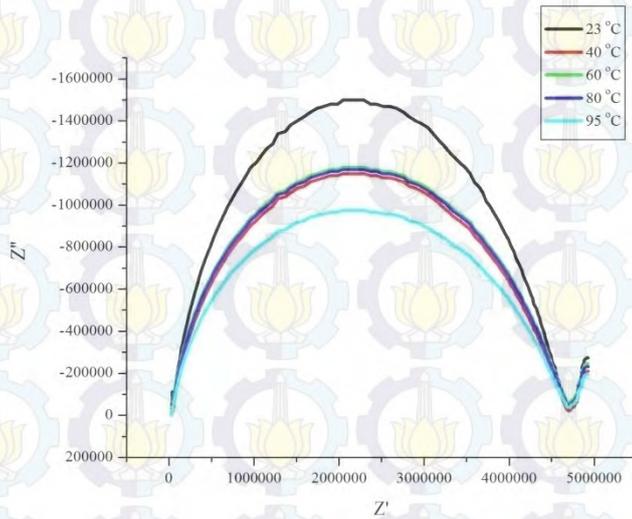
$$\sigma = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

d) CS/PWA-MMT (80 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,960 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,4 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 5,39 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

3. Membran CS/PWA-MMT/Sil 5%



$$\sigma = \frac{1,5}{R \times 0,4 \times L}$$

Ket :

1,5 = jarak elektroda

0,4 = lebar elektroda

L = tebal membran

a) CS/PWA-MMT/Sil 5% (23 °C):

$$\sigma = \frac{1,5}{4,10 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

b) CS/PWA-MMT/Sil 5% (40 °C):

$$\sigma = \frac{1,5}{3,67 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 7,42 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

c) CS/PWA-MMT/Sil 5% (60 °C):

$$\sigma = \frac{1,5}{3,215 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 7,78 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

d) CS/PWA-MMT/Sil 5% (80 °C):

$$\sigma = \frac{1,5}{3,188 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,5 \cdot 10^{-4}}$$

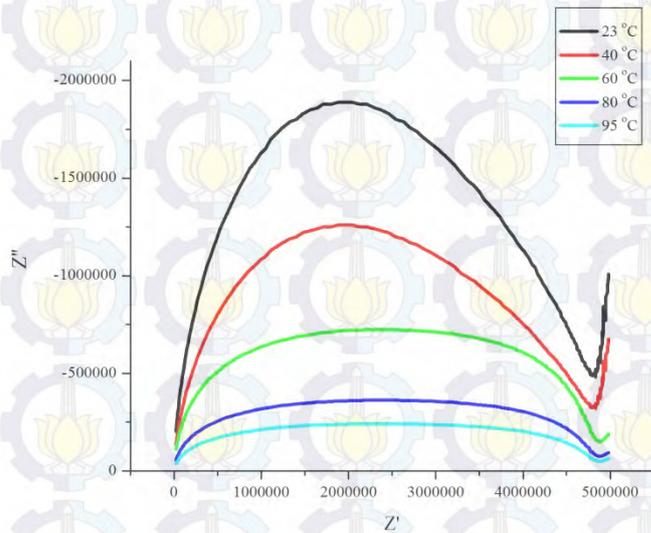
$$\sigma = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

e) CS/PWA-MMT/Sil 5% (95 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,658 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 9,41 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

4. Membran CS/PWA-MMT/Sil 10%



$$\sigma = \frac{1,5}{R \times 0,4 \times L}$$

Ket :

1,5 = jarak elektroda

0,4 = lebar elektroda

L = tebal membran

a) CS/PWA-MMT/Sil 10% (23 °C):

$$\sigma = \frac{1,5}{4,551 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,7 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

b) CS/PWA-MMT/Sil 10% (40 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,034 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,7 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 7,28 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

c) CS/PWA-MMT/Sil 10% (60 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,2999 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,7 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 9,595 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

d) CS/PWA-MMT/Sil 10% (80 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{1,152 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,7 \cdot 10^{-2}}$$

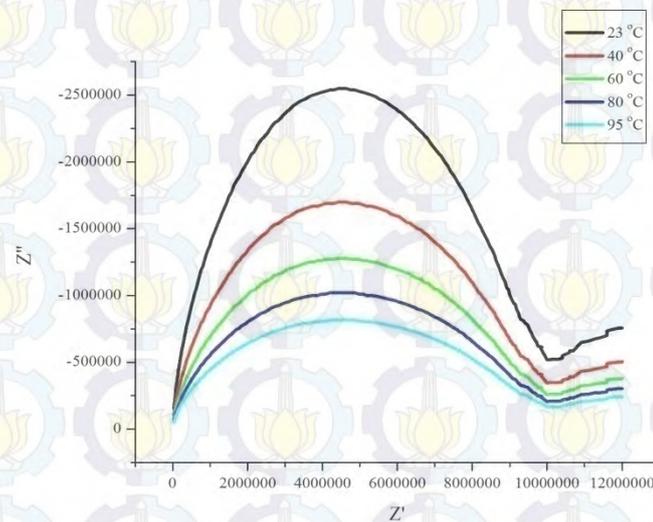
$$\sigma = 1,915 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$$

e) CS/PWA-MMT/Sil 10% (95 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{7,66 \cdot 10^5 \times 0,4 \times 1,7 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 2,87 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$$

5. Membran CS/PWA-MMT/Sil 15%



$$\sigma = \frac{1,5}{R \times 0,4 \times L}$$

Ket :

1,5 = jarak elektroda

0,4 = lebar elektroda

L = tebal membran

a) CS/PWA-MMT/Sil 15% (23 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{8,00 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

b) CS/PWA-MMT/Sil 15% (40 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{5,34 \cdot 10^6 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 4,38 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

c) CS/PWA-MMT/Sil 15% (60 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,00.10^6 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 5,86.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

d) CS/PWA-MMT/Sil 15% (80 °C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,203.10^6 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 7,32.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

e) CS/PWA-MMT/Sil 15% (95 °C) :

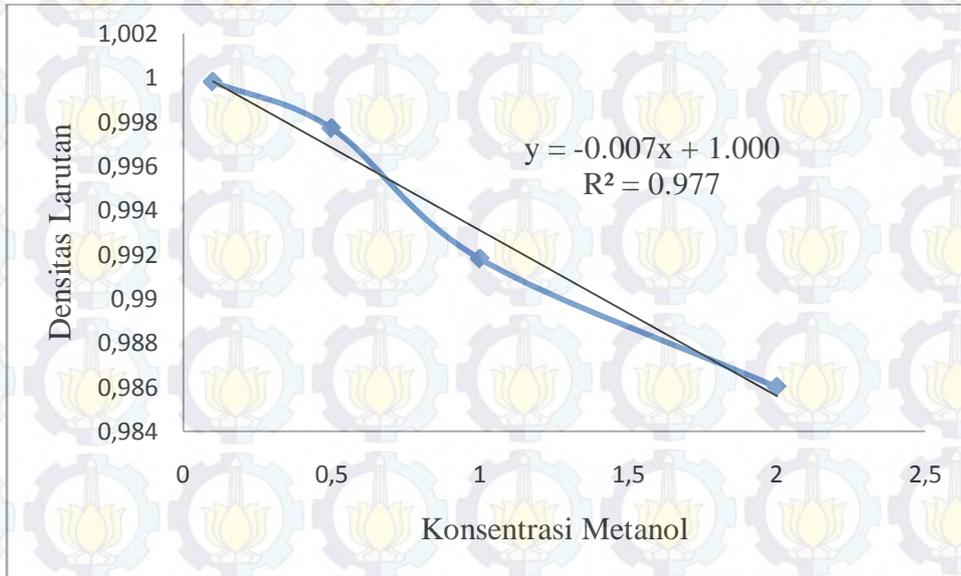
$$\sigma = \frac{1,5}{2,60.10^6 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 9,03.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

LAMPIRAN 6

PERHITUNGAN PERMEABILITAS METANOL

1. Kurva kalibrasi antara konsentrasi vs densitas larutan standar metanol.



2. Perhitungan densitas metanol (Kompartemen B)

$$\text{Rumus Densitas} = \frac{\text{Berat total (pikno + sampel)} - \text{Berat pikno kosong}}{\text{Volume piknometer}}$$

Diperoleh :

Membran	Waktu (detik)	Berat total (gram)	Berat piknometer (gr)	Densitas (g/ml)
CS/PWA	600	27.1801	16.861	0.99547559
	1800	27.1786	16.861	0.99533089
	3000	27.1761	16.861	0.99508972
	4200	27.1743	16.861	0.99491607
	5400	27.1732	16.861	0.99480996
CS/PWA-MMT	600	27.1769	16.861	0.99516689
	1800	27.1758	16.861	0.99506078
	3000	27.1742	16.861	0.99490642
	4200	27.1733	16.861	0.99481960
	5400	27.1726	16.861	0.99475207
CS/PWA-MMT/Sil 5%	600	27.1758	16.861	0.99506078
	1800	27.1748	16.861	0.99496431
	3000	27.1743	16.861	0.99491607
	4200	27.1731	16.861	0.99480031
	5400	27.1719	16.861	0.99468455

Membran	Waktu (detik)	Berat total (gram)	Berat piknometer (gr)	Densitas (g/ml)
CS/PWA- MMT/Sil 10%	600	27.1765	16.861	0.99512830
	1800	27.1758	16.861	0.99506078
	3000	27.1752	16.861	0.99500289
	4200	27.1745	16.861	0.99493537
	5400	27.1737	16.861	0.99485819
CS/PWA- MMT/Sil 15%	600	27.1787	16.861	0.99534054
	1800	27.1783	16.861	0.99530195
	3000	27.1780	16.861	0.99527301
	4200	27.1777	16.861	0.99524407
	5400	27.1770	16.861	0.99517654

❖ Volume piknometer (16,90 gr) = 10,366 ml

3. Perhitungan konsentrasi methanol (Kompartemen B)

Konsentrasi diperoleh melalui interpolasi densitas pada persamaan garis :

$$y = -0,0075x + 1,0006$$

dimana, y = densitas

x = konsentrasi

contoh :

Densitas = 0,99547559 maka,

$$0.9954 = -0,0075x + 1,0006$$

$$0.9954 - 1,0006 = -0,0075x$$

$$-0,0106 = -0,0075x$$

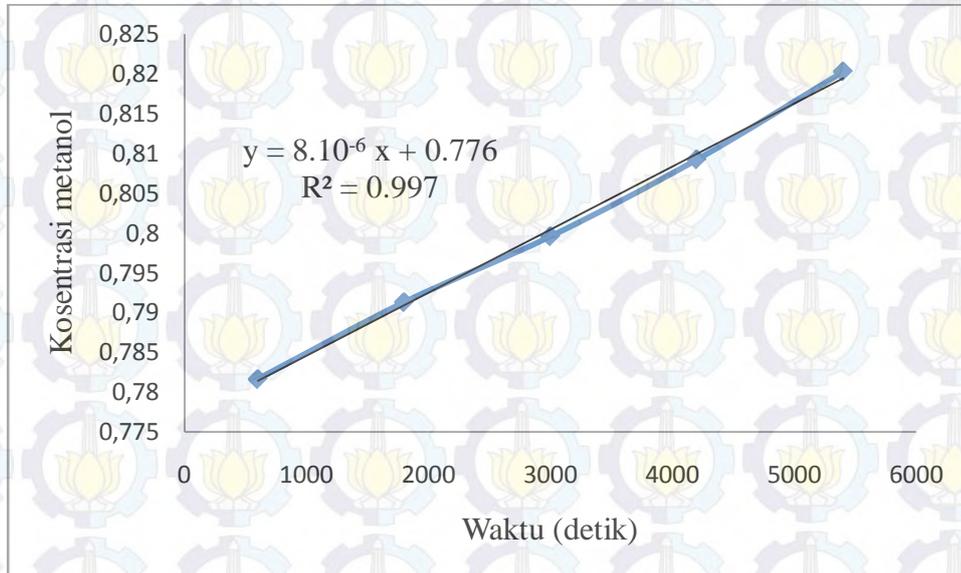
$$x = -0,0075/-0,0106$$

$$x = 0,70754$$

Jadi konsentrasi metanol = 0,70754 M

4. Perhitungan permeabilitas metanol

Dibuat kurva antara konsentrasi metanol vs waktu. Contoh pada membran CS/PWA-MMT/Sil 10% :



Konsentrasi di kompartemen B merupakan fungsi waktu :

$$C_b(t) = \frac{A \times DK}{V L} C_a (t - t_0)$$

Sehingga :

$$\text{Slope}(S) = \frac{A \times DK}{V L} C_a (t - t_0)$$

$$\text{Maka : DK (Permeabilitas)} = \frac{S \times V \times L}{A \times C_a (t - t_0)}$$

Dimana,

V (ml) = volume metanol (A), L (cm) = tebal membran, A (cm²) = luas area membran, C_a (M) = konsentrasi awal metanol, t (s) = waktu awal, t_o (s) = waktu akhir.

Sehingga : untuk membran CS/PWA-MMT/Sil 10% :

$$DK = \frac{0,000008 \text{ M} \cdot \text{s}^2 \times 50 \text{ cm}^3 \times 0,017}{3,14 \text{ cm}^2 \times 5 \text{ M}}$$

$$= 4,33 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Melalui langkah – langkah tersebut maka diperoleh :

Membran	Waktu (detik)	Densitas (g/ml)	Konsentrasi (M)	Slope	Tebal (cm)	Permeabilitas (cm ² /s)
CS/PWA	600	0.99547	0.732058	0.00002	0.015	9,55 x10 ⁻⁷
	1800	0.99533	0.752730			
	3000	0.99508	0.787183			
	4200	0.99491	0.811989			
	5400	0.99480	0.827149			
CS/PWA-MMT	600	0.99516	0.776158	0.00001	0.016	5,09 x10 ⁻⁷
	1800	0.99506	0.791317			
	3000	0.99490	0.813367			
	4200	0.99481	0.825771			
	5400	0.99475	0.835417			
CS/PWA-MMT/Sil 5%	600	0.99506	0.791317	0.00001	0.015	4,77 x10 ⁻⁷
	1800	0.99496	0.805099			
	3000	0.99491	0.811989			
	4200	0.99480	0.828527			
	5400	0.99468	0.845064			
CS/PWA-MMT/Sil 10%	600	0.99512	0.781670	0.000008	0.017	4,33 x10 ⁻⁷
	1800	0.99506	0.791317			
	3000	0.99500	0.799586			
	4200	0.99493	0.809233			
	5400	0.99485	0.820258			
CS/PWA-MMT/Sil 15%	600	0.99534	0.751351	0.000009	0.016	4,58 x10 ⁻⁷
	1800	0.99530	0.756864			
	3000	0.99527	0.760998			
	4200	0.99524	0.765133			
	5400	0.99517	0.774780			