



**SKRIPSI-SK141501**

**PENGARUH VARIASI KOMPOSISI MONTMORILONIT  
TERHADAP KETAHANAN TERMAL DAN KEKUATAN  
MEKANIK MEMBRAN PVA/KITOSAN-MONTMORILONIT**

**MOHAMMAD ZUHDAN ALI ROBBA  
NRP 0121124000086**

**Dosen Pembimbing  
Lukman Atmaja, Ph. D.**

Departemen Kimia  
Fakultas Ilmu Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2018



**SCRIPT- SK141501**

**INFLUENCE OF MONTMORILONITE COMPOSITION  
VARIATION TOWARDS THE MECHANICAL AND THERMAL  
PROPERTIES OF MEMBRANE PVA/CHITOSAN-  
MONTMORILLONITE**

**MOHAMMAD ZUHDAN ALI ROBBA  
NRP 0121124000086**

**Supervisor  
Lukman Atmaja, Ph. D.**

Department of Chemistry  
Faculty of Sciences  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2018

**PENGARUH VARIASI KOMPOSISI MONTMORILONIT  
TERHADAP KETAHANAN TERMAL DAN  
KEKUATAN MEKANIK MEMBRAN PVA/KITOSAN-  
MONTMORILONIT**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan mata kuliah  
Tugas Akhir program S-1 Departemen Kimia,  
Fakultas Ilmu Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

**MOHAMMAD ZUHDAN ALI ROBBA  
NRP 0121124000086**

Dosen Pembimbing  
Lukman Atmaja, Ph. D.

DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS ILMU ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018

## LEMBAR PENGESAHAN

### PENGARUH VARIASI KOMPOSISI MONTMORILONIT TERHADAP KETAHANAN TERMAL DAN KEKUATAN MEKANIK MEMBRAN PVA/KITOSAN-MONTMORILONIT

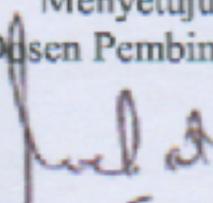
#### SKRIPSI

Disusun Oleh :

MOHAMMAD ZUHDAN ALI ROBBA  
NRP 01211240000086

Surabaya, 8 Agustus 2018

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing



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

Mengetahui :  
Kepala Departemen Kimia



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, MSc.  
NIP. 19710616 199703 1 002



Karya ini kupersembahkan kepada  
Keluarga tersayang  
Teman-Teman SPECTRA Kimia 2012  
Teman-Teman Laboratorium KME  
Bapak Lukman Atmaja, Ph.D.  
Serta semua pihak yang tanpa saya sadari telah membantu  
terselesaikannya Tugas Akhir ini

**PENGARUH VARIASI KOMPOSISI  
MONTMORILONIT TERHADAP KETAHANAN  
TERMAL DAN KEKUATAN MEKANIK MEMBRAN  
PVA/KITOSAN-MONTMORILONIT**

**Nama** : Mohammad Zuhdan Ali Robba  
**NRP** : 01211240000086  
**Departemen** : Kimia FIA-ITS  
**Dosen Pembimbing** : Lukman Atmaja, Ph. D.

**Abstrak**

Fabrikasi membran PVA/kitosan-montmorilonit dengan ikat silang asam sulfat untuk diaplikasikan dalam *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) telah berhasil dilakukan. Komposisi PVA/kitosan (3:1) divariasikan dengan penambahan montmorilonit sebanyak 1% 2% dan 4% untuk menghasilkan membran komposit PVA/CS-MMT 1%, PVA/CS-MMT 2% serta PVA/CS-MMT 4%.. Membran yang telah berhasil disintesis tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR, TGA, dan uji tarik. Membran PVA/CS-MMT 2% menunjukkan kestabilan termal paling baik dengan persen berat yang hilang sebesar 65,47%. Sedangkan membran PVA/CS-MMT 2% juga menunjukkan kekuatan mekanik yang paling baik dengan nilai modulus elastisitas sebesar 172.2 MPa. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan montmorilonit hingga 2% meningkatkan kekuatan mekanik dan ketahanan termal dari membran.

**Kata kunci** : Polivinil Alkohol, Kitosan, Montmorilonit, *Direct Methanol Fuel Cell*, FTIR, TGA, Uji Tarik.

**INFLUENCE OF MONTMORILLONITE VARIATION  
COMPOSITION ON BEHAVIOUR MECHANICAL AND  
THERMAL PROPERTES OF PVA/CHITOSAN-  
MONTMORILLONITE COMPOSITE MEMBRANE  
FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)  
APPLICATION**

**Name** : Mohammad Zuhdan Ali Robba  
**NRP** : 0121124000086  
**Department** : Chemistry, FIA-ITS  
**Supervisor** : Lukman Atmaja, Ph. D.

**Abstract**

PVA/Chitosan-Montmorillonite membranes crosslinked sulfuric acid for Direct Methanol Fuel Cell application have been fabricated. Membranes were prepared by the composition of PVA/Chitosan (3:1) varied with montmorillonite (1%, 2%, and 4%) and crosslinked 2N sulfuric acid to produced PVA/chitosan-montmotillonite composite membranes. The properties of the membrane were characterized by FTIR, TGA and tensile testing. The membrane PVA/chitosan-mmt 2% is the best membrane with thermal properties with weight loss 65,47%. PVA/chitosan-mmt 2% is also the best membrane with mechanical properties with modulus elasticity 172.2 MPa. This showed that adding montmorillonite composition until 2% increase the mechanical and thermal properties.

**Keywords** : Polyvinyl Alcohol, Chitosan, Montmorillonite, Direct Methanol Fuel Cell, FTIR, TGA, Tensile Test.

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT atas segala rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “**Pengaruh Variasi Komposisi Montmorilonit terhadap Ketahanan Termal dan Kekuatan Mekanik Membran PVA/kitosan-montmorilonit**” dengan lancar tanpa ada kendala yang berarti.

Penulis menyadari bahwa kelancaran penulisan naskah ini tidak lepas dari dukungan berbagai pihak. Oleh karenanya penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Lukman Atmaja, Ph.D selaku pembimbing yang membimbing dengan sabar selama pengerjaan tugas akhir ini.
2. Bapak Prof. Dr. Didik Prasetyoko, MSc. Selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan.
3. Bapak Adi Setyo Purnomo, S.Si M.Sc, Ph.D selaku dosen wali atas pengarahannya selama ini.
4. Kedua orang tua dan keluarga yang telah memberi dukungan, doa, dan semangat yang tiada henti.
5. Teman-Teman dan keluarga besar laboratorium KME yang selalu menghibur dan memberi semangat

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna serta masih banyak kekurangan. Oleh karena itu, saran dan kritik yang membangun sangat penulis harapkan.

Surabaya, 8 Agustus 2018

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
Abstrak .....	vi
Abstract .....	vii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR TABEL .....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiv
BAB I .....	1
PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Batasan Masalah .....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II.....	7
TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Sel Bahan Bakar ( <i>Fuel Cell</i> ).....	7
2.1.1 <i>Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)</i> .....	10
2.2 Membran.....	12
2.2.1 Membran untuk <i>Direct methanol Fuel Cell</i> .....	12
2.2.2 Membran Komposit.....	13
2.3 Kitosan sebagai Matriks Polimer.....	13

2.4	Polivinil Alkohol (PVA).....	15
2.5	Montmorillonite (MMT).....	17
2.6	Karakterisasi Membran.....	18
2.6.1	Spektroskopi FTIR ( <i>Fourier Transform Infrared</i> ).....	18
2.6.2	<i>Themogravimetry Analysis</i> (TGA) .....	20
2.6.3	Uji Tarik .....	21
BAB III.....		23
METODOLOGI PENELITIAN .....		23
3.1	Alat dan Bahan .....	23
3.1.1	Alat .....	23
3.1.2	Bahan .....	23
3.2	Prosedur Kerja .....	23
3.2.1	Ekstraksi Kitosan .....	23
3.2.1.1	Preparasi Serbuk Kulit Udang .....	23
3.2.1.2	Deproteinasi.....	24
3.2.1.3	Demineralisasi .....	24
3.2.1.4	Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan.....	24
3.2.2	Sintesis Membran .....	25
3.2.2.1	Sintesis Membran Kitosan.....	25
3.2.2.2	Sintesis Membran Kitosan/PVA.....	25
3.2.4	Karakterisasi .....	26
3.2.4.1	Uji FT-IR .....	26
3.2.4.2	Uji TGA .....	26
3.2.4.3	Uji Tarik ( <i>Tensil Strength</i> ).....	26
BAB IV .....		27

HASIL DAN PEMBAHASAN .....	27
4.1 Ekstraksi Kulit Udang .....	27
4.1.1 Deproteinasi Kulit Udang .....	27
4.1.2 Demineralisasi Kulit Udang .....	28
4.1.3 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan.....	29
4.2 Sintesis Membran Komposit CS-PVA dengan Variasi Komposisi Montmorilonit. .....	30
4.4 Karakterisasi Membran.....	31
4.4.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR) .....	31
4.4.2 Karakterisasi Membran dengan TGA.....	33
4.4.3 Uji Tarik .....	36
BAB V .....	39
KESIMPULAN DAN SARAN .....	39
5.1. Kesimpulan.....	39
5.2. Saran.....	39
DAFTAR PUSTAKA.....	41
BIODATA PENULIS.....	65

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Diagram Sel Bahan Bakar ( <i>Zaidi, 2009</i> ) ..... 9
Gambar 2.2	Diagram DMFC ( <i>Ye dkk., 2012</i> )..... 11
Gambar 2.3	Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan ( <i>Kumirska, 2011</i> )..... 14
Gambar 2.4	Struktur PVA ( <i>Costa-Junior, dkk., 2009</i> ) .... 16
Gambar 2.5	Struktur Monmorilonit ( <i>Okamoto, 2005</i> ) .... 17
Gambar 2.6	Spektra inframerah membran PVA murni ( <i>MingYang &amp; Chih Chiu, 2012</i> )..... 19
Gambar 2.7	Kurva TGA lima variasi membran ( <i>Palani dkk., 2014</i> )..... 20
Gambar 4.1	a.) Serbuk udang sebelum deproteinasi yang telah ditetesi reagen ninhidrin; b.) kitin setelah ditetesi oleh reagen ninhidrin ..... 28
Gambar 4.2	Spektra inframerah PVA(80)-CS(15)-GA(2.5M)-Na+MMT(05) ( <i>Palani, 2014</i> ) .... 31
Gambar 4.3	Spektra inframerah membran (a) kitosan murni, (b) CS/PVA-montmorilonit 2%, dan (c) CS/PVA-montmorilonit 4% ..... 33
Gambar 4.3	Grafik Thermogravimetri untuk membran PVA/kitosan-montmorilonit pada PVA/CS-MMT 1%, PVA/CS-MMT 2% dan PVA/CS-MMT 4%. ..... 34

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Hasil <i>tensile strength</i> dan <i>break elongation</i> dari membran (Blair, 1987). ....	22
Tabel 4.1	Persentase berat hilang membran PVA/kitosan-montmorilonit .....	34
Tabel 4.2	<i>Break elongation, tensile strength</i> , dan modulus elastisitas dari membran komposit PVA/kitosan-montmorilonit. ....	36

## DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A .....	47
LAMPIRAN B .....	48
LAMPIRAN C .....	50
LAMPIRAN D .....	51
LAMPIRAN E.....	53
LAMPIRAN F.....	57
LAMPIRAN G .....	61

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Sel bahan bakar adalah sebuah perangkat konversi energi yang secara elektrokimia mengubah energi kimia yang berada dalam reaktan, bahan bakar, dan oksidan menjadi energi listrik. Berbagai macam sel bahan bakar telah berhasil dikembangkan hingga saat ini. Sel bahan bakar yang telah dikembangkan tersebut dibagi menjadi enam kategori, yaitu : *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC), *Alkaline Fuel Cell* (AFC), *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC), *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC), *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC). Dari berbagai macam sel bahan bakar yang telah disebutkan di atas, DMFC sering dipilih karena harga komersilnya relatif murah, sehingga dapat menghemat biaya produksi (Lucia, 2014). Selain itu DMFC memiliki keuntungan yakni menggunakan bahan bakar metanol langsung yang tidak memerlukan suatu peralatan tertentu untuk mengolahnya, sehingga bisa langsung digunakan dalam sel bahan bakar (Hikosaka, 2013).

Pada umumnya DMFC terdiri dari empat komponen utama, yaitu anoda, katoda, membran elektrolit, dan rangkaian luar yang menghubungkan antara dua elektroda. Metanol yang teroksidasi pada anoda akan menghasilkan proton yang kemudian dihantarkan oleh membran menuju katoda, dan kemudian digunakan untuk mereduksi oksigen, sehingga terjadi perbedaan muatan yang mengakibatkan mengalirnya elektron di anoda melalui rangkaian luar menuju katoda (Hikosaka, 2013). Membran dalam DMFC berfungsi sebagai sekat antara anoda dan katoda, perlu dapat melewatkan proton, namun mencegah metanol menyebrang (*cross-over*) ke katoda. Membran yang bagus untuk dipakai pada DMFC harus memiliki konduktivitas proton yang tinggi, permeabilitas metanol yang rendah, memiliki ketahanan termal yang tinggi;

dikarenakan DMFC beroperasi pada temperatur 40-120 °C (Yoonoo, dkk., 2011)

DMFC dalam aplikasinya sering digunakan sebagai sumber energi dari serentetan aplikasi bergerak. Contohnya adalah DMFC dengan menggunakan Nafion yang merupakan membran polimer penghantar proton dari asam perfluorosulfonat (Pandey, dkk., 2014). Nafion® merupakan membran komersial yang pada umumnya digunakan sebagai membran polielektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar. Karena memiliki nilai konduktivitas yang tinggi. Namun, membran politetrafluoroetilena dengan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat tersebut memiliki kekurangan antara lain; konduktivitas proton menjadi buruk jika beroperasi pada temperatur diatas 80 °C. Selain itu, pada temperatur pengaturan aliran air dan panas yang muncul tidak merata dan dapat mengakibatkan keracunan CO pada katalis/katoda (Mishra, 2012).

Berbagai upaya telah dilakukan untuk menemukan bahan alternatif yang dapat digunakan untuk mensintesis membran untuk menggantikan Nafion® pada DMFC. Kitosan suatu biomaterial, dapat digunakan untuk keperluan ini. Meskipun kitosan murni memiliki stabilitas termal yang rendah apabila dibuat sebagai membran, gugus amino dan hidroksil yang dimiliki oleh kitosan membuka kemungkinan baginya untuk dapat dimodifikasi untuk menaikkan stabilitasnya. Salah satu caranya adalah dengan ditambahkan *filler* pada matriks kitosan. Adapun *monmorillonite* (MMT) dapat digunakan sebagai *filler* dikarenakan sifatnya yang mampu meningkatkan konduktivitas proton, meningkatkan stabilitas termal, dan mengurangi flux lewatnya bahan bakar, sehingga dapat diperoleh membran komposit kitosan/*filler* yang lebih baik untuk aplikasi pada DMFC (Wang, dkk, 2011).

Penambahan polivinil alkohol (PVA) dalam memodifikasi kitosan merupakan salah satu solusi untuk memperbaiki sifat konduktivitas proton, stabilitas mekanik,

serta permeabilitas metanol membran. (Ming Yang & Chih Chiu, 2012). Hal tersebut dikarenakan PVA memiliki sifat hidrofilik yang sangat tinggi, permeabilitas air yang sangat besar, dan permeabilitas alkohol yang rendah, sehingga sifat-sifat tersebut sangat vital untuk aplikasi DMFC (Smitha, Sridhar, & Khan. 2005). Sifat mekanik dan konduktivitas meningkat disebabkan oleh ikatan hidrogen yang kuat antara gugus hidroksil dari PVA dengan gugus asam amino dan hidroksil dari kitosan (Buraidah & Arof, 2011).

Kitosan memiliki kekurangan yakni bersifat hidrofobik dan seringkali mengalami pembengkakan saat digunakan. Daya serap air yang tinggi tersebut membuat membran menjadi rapuh dan tidak tahan lama saat digunakan dalam sel bahan bakar. Penurunan sifat mekanik pada keadaan basah tersebut dapat dikurangi dengan melakukan pencampuran (*blend*) dengan senyawa lain, penambahan penguat organik, dan penambahan ikat silang. Ikat silang merupakan metode yang paling efektif untuk meningkatkan sifat membran seperti daya tahan dan umur membran. Pengikat silang yang umumnya digunakan adalah trisodium sitrat, asam sulfat, dan tripolifosfat pentasodium dan bahan-bahan kaya silika (Czubenko dan Pieróg, 2010).

Palani (2014) melaporkan fabrikasi membran PVA/Kitosan-NaMMT dengan komposisi PVA 80%, kitosan 15% dan montmorilonit 5% yang kemudian diikat silang menggunakan gluteraldehida yang kemudian dilakukan analisa diantaranya yang menggunakan FTIR, SEM, IEC, serta *methanol/water uptake*. Dari hasil penelitian tersebut terbentuk membran yang memiliki konduktivitas proton sebesar  $0.0604 \text{ S cm}^{-1}$ . Pratama (2017) memfabrikasi membran PVA 25% dan kitosan 75% dengan menggunakan filler montmorilonit dengan ikat silang asam sulfat yang kemudian dilakukan analisa permeabilitas metanol dengan hasil sebesar  $1,43 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pada komposisi MMT sebesar 2%. Ayyubi (2017) juga melakukan fabrikasi dengan komposisi PVA 75% dan kitosan 25% yang memiliki permeabilitas metanol sebesar  $7,165 \times 10^{-8}$

$\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  dengan komposisi montmorilonit sebesar 4%. Pada penelitian yang dilaporkan dalam naskah skripsi ini, komposit membran PVA/Kitosan-MMT difabrikasi menggunakan gugus pengikat ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . Komposisi yang dipakai adalah PVA 75% dan kitosan 25%. Pengaruh variasi komposisi montmorilonit terhadap ketahanan termal serta kekuatan mekanik akan diamati dengan melakukan karakterisasi TGA untuk mengetahui kekuatan termal serta uji tarik untuk mengetahui kekuatan mekanik dari membran komposit.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan, maka diperlukan informasi konsentrasi optimum dari montmorilonit dan pengaruhnya terhadap sifat ketahanan termal dan kekuatan mekanik membran komposit PVA/kitosan-montmorilonit.

## **1.3 Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah kitosan yang digunakan berasal dari kulit udang jenis *Litopenaeus vannamei*. Membran kitosan dimodifikasi dengan polivinil alkohol dengan perbandingan polivinil alkohol : kitosan adalah 3:1. Selanjutnya digunakan montmorilonit K-10 sebagai pengisi anorganik dengan komposisi 1%, 2%, dan 4% dari berat total (kitosan dan PVA). Kemudian digunakan asam sulfat sebagai agen pengikat silang.

## **1.4 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran komposit PVA/kitosan-montmorilonit serta mengetahui pengaruh variasi komposisi montmorilonit terhadap ketahanan termal dan kekuatan mekanik membran yang disintesis sesuai dengan batasan masalah.

### **1.5. Manfaat Penelitian**

Penelitian ini bermanfaat dalam memberikan informasi lebih terperinci tentang pengaruh dari komposisi montmorilonit pada membran komposit PVA/kitosan-montmorilonit. Membran komposit PVA/kitosan-montmorilonit tersebut diharapkan memiliki kekuatan mekanik dan ketahanan termal yang baik, sehingga dapat diaplikasikan pada DMFC.

***“Halaman sengaja dikosongkan”***

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)**

Sel bahan bakar ditemukan pada 1839 oleh William Grove (1811-1890). William Grove membuat dua sel elektrokimia, pertama pada 1839 dan kedua pada 1844. Pada 1839 Grove mengamati hasil dari tegangan elektrik pada alat percobaannya. Pada percobaan tersebut, kedua elektroda platinum terendam setengahnya pada beker glass dari larutan asam sulfat, dan tabung diletakkan terbalik pada masing-masing elektroda, yang satu berisi gas hidrogen dan yang satu berisi gas oksigen. Ketika tabung direndahkan, gas memindahkan elektrolit, menyisakan hanya sebuah lapisan tipis dari larutan asam pada elektroda. Tiga tahun kemudian, Grove menuliskan dalam laporannya bahwa energi listrik dihasilkan pada kontak fase tiga dimana cairan, gas, dan platina bertemu; dia berusaha untuk memperpanjang kontak tersebut dengan melapisi elektroda dengan platinum (Hikosasa, 2013).

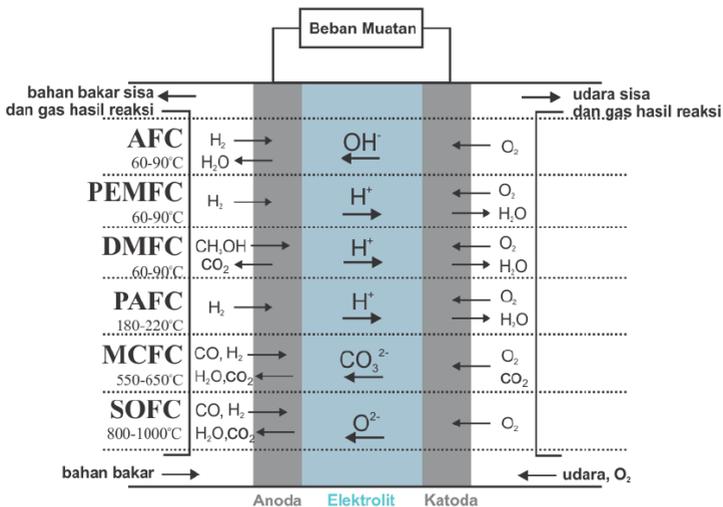
Kemajuan yang lebih baik pada sel bahan bakar dikembangkan oleh kimiawan Inggris, Ludwig Mond dan Charles Langer (1839-1909) yang menggunakan material batubara sebagai sel bahan bakar (*fuel cell*) dan menghasilkan  $20 \text{ Am}^{-2}$  pada  $0.73 \text{ V}$ . Selanjutnya pada tahun 1958, insinyur Inggris Francis Bacon adalah ilmuwan pertama yang memodifikasi sel bahan bakar (*fuel cell*) dari Ludwig dan Langer dengan menggunakan bahan alkalin yang menghasilkan daya  $5 \text{ kW}$  yang kemudian digunakan oleh *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) untuk misi luar angkasa Apollo. Sel bahan bakar alkalin ini kemudian dimodifikasi oleh Harry Karl Lhrig sehingga menghasilkan daya sebesar  $15 \text{ kW}$  dan kemudian digunakan pada traktor pertanian. Perkembangan selanjutnya diperkenalkan oleh Williard Thomas Grubb dan Leonard Nedrach pada tahun 1960 dengan menggunakan Polimer Elektrolit Membran (PEM).

Hasil dari desain ini pertama kali digunakan oleh NASA guna menghasilkan pendistribusian tenaga listrik, air minum, dan program Gemini luar angkasa (Lucia, 2014).

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah suatu alat yang digunakan untuk menghasilkan energi listrik, air, dan panas dengan cara mengoksidasi bahan bakar secara elektrokimia (Smith, dkk., 2001). Komponen-komponen yg dimiliki oleh sel bahan bakar pada umumnya sama dengan baterai, yaitu terdiri dari dua elektroda dan dipisahkan oleh elektrolit, seperti pada Gambar 2.1. Meski demikian, sel bahan bakar berbeda dengan baterai karena bukan merupakan alat yang menghasilkan energi listrik melalui reaksi elektrokimia. Energi listrik akan dihasilkan terus menerus selama aliran elektron tetap ada. Sel bahan bakar merupakan teknologi yang memiliki efisiensi tinggi dengan emisi hanya berupa energi panas dan air. Karena hal tersebut, maka penggunaan sel bahan bakar sebagai sumber energi alternatif baru yang ramah lingkungan semakin populer (Hoogers, 2003). Pada anoda dan katoda terdapat katalis, sehingga reaksi redoks dapat lebih mudah terjadi. Elektrolit memiliki sifat kimia yang memungkinkan untuk menghantarkan proton saja tanpa melewatkan elektron, sehingga terjadi perbedaan potensial antara anoda dan katoda, dan membuat elektron dapat mengalir melalui rangkaian luar dari anoda menuju katoda sebagai arus listrik.

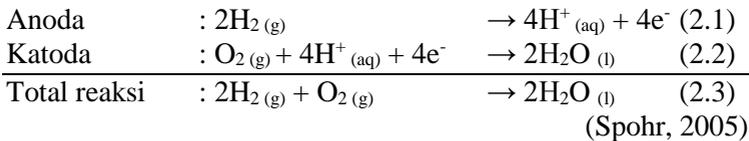
Pembagian kategori sel bahan bakar berdasarkan kombinasi bahan bakar dan oksidan, tipe elektrolit, temperatur operasi, dan lain-lain (William, 2000). Berikut ini merupakan enam jenis sel bahan bakar yang sudah diperkenalkan dan dikomersilkan, yaitu : (1). *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) atau *Polymer Electrolyte Fuel Cell* (PEFC) adalah sel bahan bakar yang menggunakan basa berair (water-based) dan asam polimer membran sebagai elektrolitnya serta menggunakan katalis elektroda platinum. Sel bahan bakar ini dapat beroperasi pada temperatur di bawah 100 °C. (2). *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) adalah sel bahan bakar yang

menggunakan membran polimer sebagai elektrolitnya, dengan katalis pada anoda berupa platinum-ruthenium, sementara proton dapat dihasilkan dari reaksi antara air dengan larutan metanol secara langsung. (3). *Alkaline Fuel Cell* (AFC) adalah sel bahan bakar dengan sistem pembakaran menghasilkan gas hidrogen dan oksigen murni dengan menggunakan alkalin sebagai elektrolitnya. (4). *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC) adalah sel bahan bakar yang pada anoda dan katodanya terbuat dari *disperse platinum* secara halus. (5). *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC) adalah sel bahan bakar yang bagian pada elektrolitnya menggunakan lelehan garam karbonat yang disuspensikan ke dalam pori matriks keramik dan menggunakan bahan bakar gas yang berasal dari batubara, metana, atau gas alam lainnya. Sel bahan bakar ini dapat beroperasi pada temperatur 650 °C. (6). *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) adalah sel bahan bakar yang elektrolitnya menggunakan padatan keramik (Hikosaka, 2013).



Gambar 2.1 Diagram Sel Bahan Bakar (Zaidi, 2009)

Elektroda pada sel bahan bakar terdiri dari anoda dan katoda. Anoda berfungsi sebagai tempat masuknya bahan bakar (*feed*), sedangkan katoda berfungsi sebagai penuplai oksigen. Selain kedua elektroda tersebut, pada sel bahan bakar terdapat elektrolit yang berfungsi sebagai penggerak ion-ion yang akan mengalir dari anoda ke katoda seperti yang terlihat pada Gambar 2.1 ( Zaidi dkk., 2009). Energi listrik yang dihasilkan dalam sel bahan bakar berasal dari reaksi elektrokimia antara gas (misalnya hidrogen), metanol, ataupun etanol dengan oksigendan dapat dijelaskan sebagai berikut :



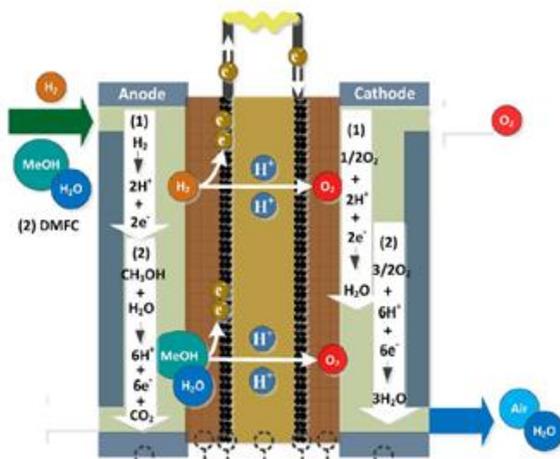
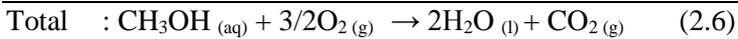
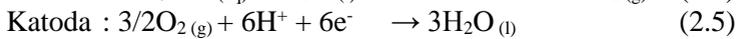
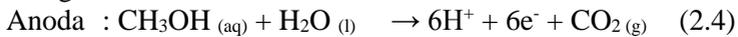
### 2.1.1 *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*

Pada umumnya sel bahan bakar menggunakan hidrogen murni sebagai bahan bakarnya. Namun, hidrogen murni cukup sulit didapatkan sehingga dikembangkan sel bahan bakar yang menggunakan bahan bakar selain hidrogen. Sesuai namanya, DMFC memanfaatkan metanol sebagai bahan bakarnya. DMFC merupakan sub-kategori dari PEMFC, dimana DMFC juga memanfaatkan *Proton Exchange Membrane* (PEM) sebagai elektrolitnya. Pada kedua elektroda katalitisnya, masing-masing terjadi oksidasi metanol pada anoda dan reduksi oksigen pada katoda. Selain itu, membran yang memisahkan antar kedua elektroda berfungsi mengalirkan proton dari anoda menuju katoda dan memblokir senyawa lain untuk berdifusi. Kombinasi antara elektroda dan membran disebut dengan *Membrane Electrode Assembly* (MEA). Kedua elektroda yang digunakan pada sel bahan bakar disusun atas lapisan difusi gas dan lapisan katalitis.

DMFC memiliki keunggulan terhadap sel bahan bakar jenis lainnya dalam hal kemudahan mendesain reaktor dan

modifikasi sel, keamanan dalam pengoperasian, dan biaya yang relatif lebih murah. Keunggulan ini didapat karena sel tersebut memanfaatkan metanol sebagai bahan bakar yang relatif lebih aman untuk disimpan dan lebih mudah untuk diperoleh bila dibandingkan dengan gas hidrogen. Densitas energi yang tinggi pada rangkaian sel bahan bakar ini memungkinkan desain reaktor sel yang kompak sehingga sel bahan bakar ini berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai sumber energi alternatif untuk alat transportasi dan aplikasi bergerak lainnya (Pandey, dkk., 2014). Prinsip kerja dari DMFC kurang lebih sama dengan sel bahan bakar jenis lainnya. Hanya pada DMFC (lihat Gambar 2.2), metanol yang digunakan sebagai sumber proton menggantikan gas hidrogen.

Adapun reaksi yang terjadi pada DMFC dapat ditulis sebagai berikut:



Gambar 2.2 Diagram DMFC (Ye dkk., 2012)

## 2.2 Membran

### 2.2.1 Membran untuk *Direct methanol Fuel Cell*

Membran merupakan salah satu komponen yang terdapat pada DMFC. Membran adalah suatu lapisan tipis semipermeabel untuk memisahkan dua larutan. Membran bersifat selektif dimana hanya benda yang sesuai yang dapat melewati lapisan, namun menghentikan benda yang lainnya; benda tersebut dapat berupa molekul, ion, atau partikel-partikel kecil. Membran tersebut memisahkan dua fasa, yaitu fasa terlewat (*permeate*); yaitu komponen yang melewati membran, dan fasa umpan atau konsentrat; yaitu komponen yang tertahan pada membran.

Membran elektrolit polimer agar dapat digunakan pada DMFC diharuskan memiliki beberapa kriteria, antara lain:

- dapat beroperasi pada temperatur tinggi
- memiliki konduktivitas ionik yang tinggi ( $>80 \text{ mS cm}^{-1}$ )
- memiliki ketahanan mekanik dan ketahanan kimia yang tinggi khususnya pada  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  (terhadap peningkatan kadar GO)
- biaya terjangkau
- memiliki *cross-over* metanol rendah ( $<10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) atau memiliki koefisien difusi metanol yang rendah dalam membran ( $<5.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pada temperatur  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Terdapat 4 tipe utama membran yang paling sering digunakan pada DMFC komersil. Membran Nafion, membran terflouronasi non-Nafion, membran komposit terflouronasi dan membran komposit non-terflouronasi. Nafion® merupakan membran yang paling umum digunakan dalam DMFC, namun Nafion memiliki beberapa kekurangan. Nafion memiliki kekurangan biaya pembuatan yang cukup tinggi ( $\$600\text{-}1200 \text{ m}^{-2}$ ) serta memiliki *cross-over* metanol yang juga tinggi. (Neburchilov, dkk., 2007)

### 2.2.2 Membran Komposit

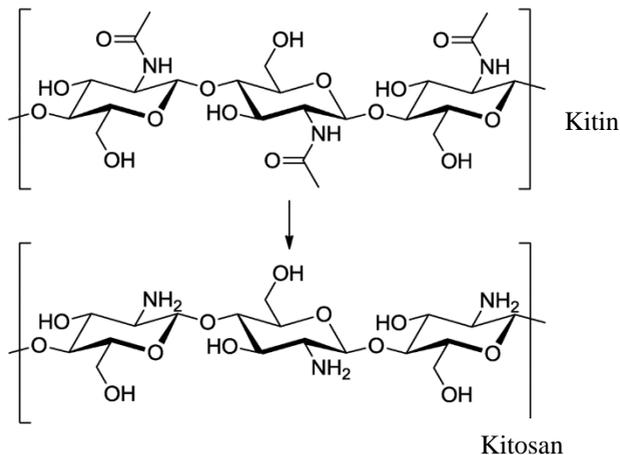
Membran komposit merupakan salah satu dari empat membran yang paling sering digunakan dalam DMFC. Komposit dapat difenisikan secara umum merupakan gabungan dua atau lebih material untuk mendapatkan suatu material baru dengan sifat yang lebih baik dibandingkan dengan penyusunnya. Bahan yang digunakan terdiri dari dua fasa, yakni fasa terdispersi dan fasa pendispersi. Fasa terdispersi selalu terdiri dari bahan *filler*, sedangkan fasa pendispersi disebut matriks (Im, 2011). Komposit dikategorikan menjadi tiga macam berdasarkan matriksnya yang digunakan, yaitu komposit polimer, komposit logam dan komposit keramik.

Membran komposit adalah suatu membran yang biasanya memiliki gugus anorganik yang dikombinasikan dengan bahan polimer tertentu. Tripathi dan Shahi (2011) menjelaskan bahwa sifat-sifat komposit organik-anorganik polimer elektrolit membran yang saling berinteraksi tidak hanya tergantung dari sifat dasar polimer dan padatan anorganik yang digunakan, tetapi juga dipengaruhi oleh jumlah, *disperse homogen*, ukuran dan orientasi padatan partikel yang terdispersi dalam matriks polimer. Yuan dkk (2007) mengusulkan dua cara untuk menggabungkan bahan anorganik menjadi matriks polimer, yakni : (1) Pembentukan *in situ* partikel anorganik dalam matriks polimer melalui reaksi sol-gel atau kristalisasi. Dalam beberapa kasus ikatan kovalen terbentuk antara komponen organik dan anorganik; (2) Pencampuran fisik larutan organik dengan pengisi (*filler*) anorganik diikuti oleh proses pencetakan sederhana.

### 2.3 Kitosan sebagai Matriks Polimer

*Poly-(2-amino-2-deoksi- $\beta$ -(1-4)-D-glucopiranososa)* atau lebih dikenal dengan nama kitosan merupakan senyawa polisakarida alami yang dihasilkan dari deasetilasi kitin (*poly-(N-acetyl- $\beta$ -glucosamine)*), yang merupakan senyawa

penyusun dari kulit hewan *crustacean*. Kitosan dan kitin merupakan suatu turunan biopolimer selulosa yang jumlahnya melimpah di alam terbanyak kedua setelah polisakarida dengan berat molekul rata-rata  $10^4$ - $10^6$  Da (Ma & Sahai, 2013). Oleh karena jumlahnya yang melimpah tersebut, maka kitosan dapat diperoleh dengan mudah dan tidak memerlukan banyak biaya. Hal tersebut menjadi perhatian utama para peneliti yang berkecimpung di bidang sel bahan bakar. Kitosan hingga saat ini merupakan salah satu kandidat yang cukup baik menggantikan membran polimer sintetik untuk aplikasi sel bahan bakar. Hal ini dikarenakan kitosan diketahui memiliki biokompabilitas dan stabilitas kimia yang cukup baik, bersifat non-toksik dan memiliki ketahanan termal yang baik.



Gambar 2.3 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan (Kumirska, 2011)

Perbedaan antara kitosan dengan kitin dapat dilihat dari kelarutannya dalam asam asetat. Kitin yang terdeasetilasi kurang dari 60% umumnya tidak dapat larut dengan sempurna pada asam asetat, sedangkan kitin yang terdeasetilasi lebih dari

60% akan memiliki kelarutan yang baik pada asam asetat. Persen Derajat Deasetilasi (DD) menunjukkan perbandingan asetil yang lepas dari kitin menjadi kitosan. Transformasi kitin menjadi kitosan terjadi dengan pemutusan gugus (-NH-) dan gugus asetil (COCH<sub>3</sub>) melalui suatu reaksi hidrolisis dengan basa kuat.

Perhitungan derajat deasetilasi kitosan umumnya berdasarkan hasil spektra FTIR kitosan menggunakan metode *baseline*, yang merujuk pada Baxter (1992) dengan persamaan sebagai berikut :

$$A = \log \frac{P_0}{P} \text{ dan } \%DD = \left\{ 100 - \left[ \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 115 \right] \right\} \quad (2.7)$$

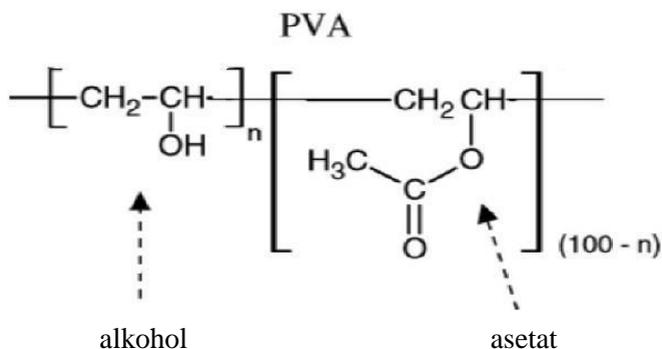
dimana A adalah absorban, P<sub>0</sub> merupakan transmittan pada garis dasar, P adalah transmittan pada puncak, A<sub>1655</sub> adalah serapan gugus amida dan A<sub>3450</sub> merupakan serapan gugus hidroksil.

## 2.4 Polivinil Alkohol (PVA)

Polivinil alkohol adalah polimer semi-kristalin hidrofilik yang berharga murah, sehingga menjadi salah satu polimer yang paling banyak diminati (Liao, dkk., 2015). Kemampuan PVA dalam membentuk film sangat baik, dengan stabilitas kimia yang bagus, hidrofilitas yang tinggi, serta kemampuan area-area ikat silangnya untuk menciptakan membran yang stabil dengan sifat mekanik yang baik serta memiliki permeabilitas yang selektif terhadap air. PVA juga merupakan polimer yang termasuk kategori terbiodegradasi, tidak berbahaya, dan ramah lingkungan (Kakati, dkk., 2015). Jika PVA dioptimasi dalam membran komposit maka dapat dihasilkan alternatif membran penghantar proton yang potensial untuk digunakan pada aplikasi DMFC.

Struktur PVA terdiri atas monomer vinil alkohol yang tidak dapat ditemukan di alam dalam bentuk yang stabil (Hassan dan Peppas, 2000). PVA memiliki struktur kimia yang relatif sederhana dengan tambahan senyawa hidroksilnya yang

dapat diproduksi dengan melalui polimerisasi vinil asetat membentuk polivinil asetat (PVAc), yang lalu dilanjutkan dengan melakukan hidrolisis dari PVAc menjadi PVA. Polimer yang dapat dihasilkan dari proses hidrolisis bermacam-macam berdasarkan tingkat hidrolisis yang dilakukan serta bergantung pada panjangnya reaksi. Struktur kimia dari PVA dapat dilihat pada Gambar 2.4.



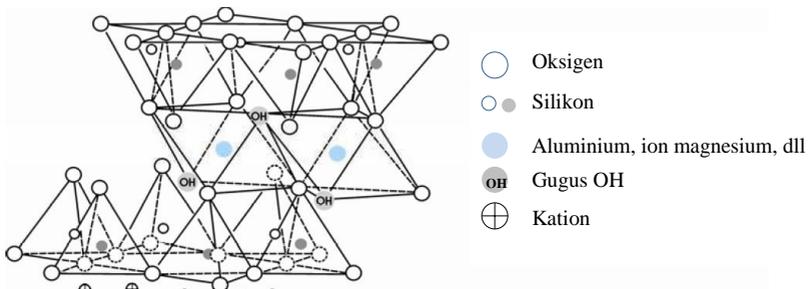
Gambar 2.4 Struktur PVA (Costa-Junior, dkk., 2009)

PVA dengan kadar tingkat hidrolisis yang tinggi (diatas 98.5%) tersedia secara komersil. Tingkatan hidrolisis merupakan ukuran kadar asetat dalam polimer yang memiliki efek menyeluruh pada sifat kimia, kelarutan, kristabilitas serta kelarutan PVA dalam air. Kelarutan yang sangat rendah dalam air terdapat pada PVA dengan tingkat hidrolisis yang tinggi. Hal ini dikarenakan PVA pada tingkat hidrolisis yang tinggi itu dihasilkan melalui reaksi polmerisasi radikal bebas serta hidrolisis berulang, sehingga terjadi distribusi berat molekul yang cukup luas. PVA komersil pada umumnya memiliki indeks polidispersitas antara 2-2.5. Salah satu karakteristik yang penting dalam PVA adalah distribusi berat molekul, karena karakter ini mempengaruhi berbagai sifat seperti

kristabilitas, adesi, kekuatan mekanik dan difusivitas (Hassan dan Peppas, 2000).

## 2.5 Montmorillonite (MMT)

Secara umum *montmorillonite* adalah salah satu kelompok mineral tanah liat atau lempung dengan rumus molekul  $M_x(Al_{x-4}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  dan lebih dikenal dengan nama *smictite clays*. Rumus molekul mineral dari kelompok *smectite* ini memiliki 2 lapisan tetrahedral yang mengapit satu lembar oktahedral pusat. Partikel-partikel *montmorillonite* berbentuk seperti piring dengan diameter rata-rata sekitar 1 $\mu$ m.



Gambar 2.5 Struktur Monmorilonit (Okamoto, 2005)

Dari struktur montmorilonit pada Gambar 2.5 terlihat bahwa adanya sejumlah komponen organik yang bersifat hidrofilik sehingga cocok jika diterapkan pada modifikasi matriks polimer yang sebagian besar memiliki sifat hidrofobik. Oleh karena itu sebelum mencampurkan montmorilonit dengan polimer, terlebih dahulu *clay*/lempung tersebut harus dimodifikasi oleh pengubah organik yang mengandung gugus hidrofilik dan kelompok rantai panjang hidrofobik untuk meningkatkan kompatibilitas montmorilonit dengan matriks polimer (Wang dkk., 2005)

Umumnya *montmorillonite* membentuk kristal mikroskopik atau setidaknya kristal *micaceous* berlapis sangat

kecil. *Montmorillonite* juga merupakan konstituen utama abu vulkanik yang disebut bentonit. Secara alami, struktur *montmorillonite* mengalami proses substitusi isomorfis, posisi  $Al^{3+}$  digantikan oleh  $Mg^{2+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$  dan  $Si^{4+}$  digantikan  $Al^{3+}$ . Sebagai konsekuensinya terdapat muatan negatif pada permukaan dan harus dinetralkan oleh kation lain (lihat Gambar 2.5). Kation ini disebut kation *interlayer* (Laird, 1996).

Kapasitas penukar kation yang besar membuat *montmorillonite* memiliki kemampuan sebagai penghantar proton. Adapun kandungan utama dari *montmorillonite* yang berupa silikat serta bersifat hidrofilik yang atraktif terhadap matriks polimer, menyebabkan memiliki stabilitas mekanik dan termal yang tinggi. Sifat-sifat yang dimiliki oleh *montmorillonite* tersebut memungkinkannya untuk dimanfaatkan sebagai *filler* pada membran penukar ion dengan tujuan untuk meningkatkan performa dari membran penukar ion tersebut.

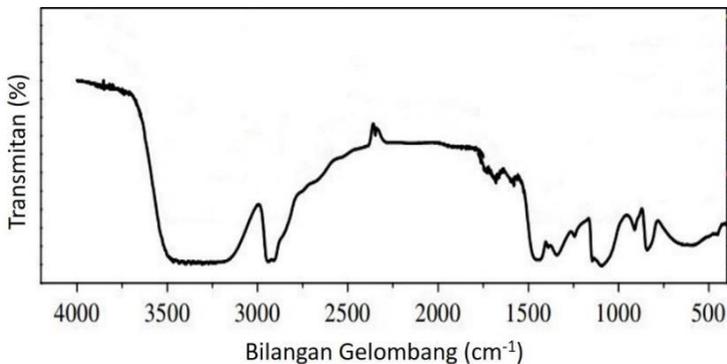
Pemanfaatan *montmorillonite* sebagai *filler* masih memiliki kendala dimana ikatan antara *montmorillonite* dan matriks polimer terbilang lemah sehingga diperlukan upaya untuk memodifikasi *montmorillonite* untuk memperbaiki interaksi antar muka antara *montmorillonite* dengan matriks polimer. Salah satu upaya modifikasi tersebut ialah penambahan agen pengopling terhadap *montmorillonite*. Agen pengopling dapat memodifikasi permukaan *montmorillonite* sehingga memiliki gugus kimia yang cocok dengan gugus kimia pada matriks membran sehingga keduanya dapat membentuk ikatan kimia yang berakibat pada peningkatan interaksi antar muka antara *montmorillonite* dengan matriks polimer (Doyle, dkk, 2010).

## **2.6 Karakterisasi Membran**

### **2.6.1 Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*)**

Spektra inframerah suatu senyawa dapat memberikan gambaran dan struktur molekul senyawa tersebut. Spektra

inframerah dapat dihasilkan dengan mengukur absorpsi radiasi, refleksi, atau emisi di daerah inframerah. Daerah inframerah pada spektrum gelombang elektromagnetik mencakup bilangan gelombang  $14.000\text{ cm}^{-1}$  hingga  $10\text{ cm}^{-1}$ . Daerah inframerah sedang ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) berkaitan dengan transisi energi vibrasi dari molekul yang memberikan informasi mengenai gugus-gugus fungsi dalam molekul tersebut. Daerah inframerah jauh ( $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ) bermanfaat untuk menganalisis molekul yang mengandung atom-atom berat seperti senyawa anorganik, namun membutuhkan teknik khusus yang lebih baik. Daerah inframerah dekat ( $12.500\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$ ) peka terhadap vibrasi *overtone*.



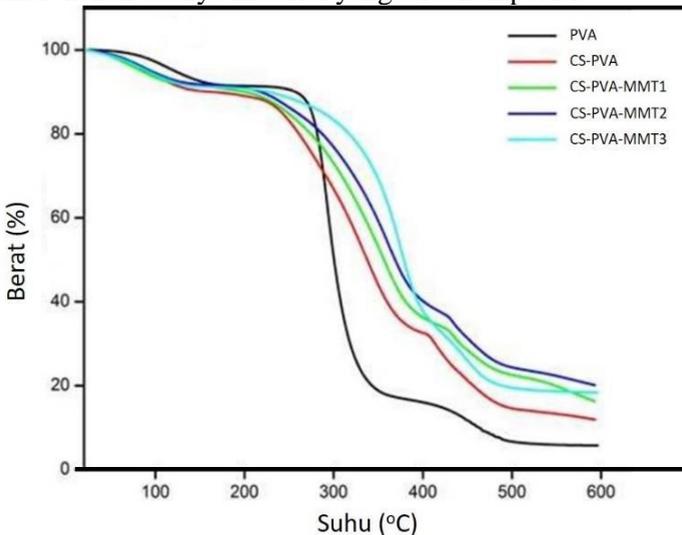
Gambar 2.6 Spektra inframerah membran PVA murni (MingYang & Chih Chiu, 2012)

Molekul dari suatu senyawa akan tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi saat menyerap radiasi inframerah. Dalam proses penyerapan, energi yang diserap akan menaikkan amplitudo gerakan vibrasi ikatan dalam molekul. Gerakan vibrasi tersebut dapat berupa gerakan menekuk (*bending*), dan gerakan regangan (*stretching*). Setiap ikatan atom yang berbeda seperti C-C, C=C, C-O, dan sebagainya,

akan memiliki frekuensi yang berbeda, yang berakibat pada timbulnya karakteristik grafik IR pada setiap senyawa. Salah satu contohnya ialah kitosan yang memiliki karakteristik ikatan O-H *stretching*, C-H *stretching*, amida I, amida II, dan C-O *stretching* pada daerah bilangan gelombang 3250, 2920, 1630, 1530, dan 1060  $\text{cm}^{-1}$  (Silverstein, dkk, 1998).

### 2.6.2 *Thermogravimetry Analysis (TGA)*

Salah satu instrumen untuk mengetahui perubahan berat dari suatu sampel dengan adanya pemanasan atau pengkondisian atmosfer adalah TGA. Atmosfer yang digunakan pada TGA pada umumnya adalah gas nitrogen yang bersifat inert untuk mencegah sampel mengalami reaksi oksidasi ataupun reaksi selain dekomposisi selama proses analisa berlangsung. Turunnya persentase berat pada TGA dikarenakan adanya material yang terdekomposisi.



Gambar 2.7 Kurva TGA lima variasi membran (Palani dkk., 2014)

Profil dekomposisi dari setiap jenis polimer memiliki karakteristik yang unik dan tersendiri. Berkurangnya berat dari bahan berarti adanya batas atas materi dalam menjaga stabilitas termal tersebut, namun adanya degradasi ekstensif dari struktur polimer seperti adanya ikat silang mungkin terjadi sebelum instrument mendeteksi adanya perubahan massa (Price, Hourston & Dumont, 2000). Secara umum, jalur degradasi polimer terbagi menjadi 6 mekanisme, yaitu :

1. Pemotongan rantai utama
2. Pemotongan gugus skunder
3. Pemotongan ikat silang
4. Depolimerisasi
5. Eliminasi gugus senyawa
6. Proses siklisasi

### 2.6.3 Uji Tarik

Sifat mekanik dari suatu membran dapat ditentukan dengan melakukan uji tarik. Data yang dibutuhkan dari uji tarik untuk mengetahui sifat mekanik dari membran antara lain *tensile strength (max stress)*, *break elongation*, dan modulus elastisitas. Dari sifat mekanik tersebut maka dapat diketahui kekuatan serta keelastisan ketika diaplikasikan sebagai membran dalam rangkaian DMFC.

Penelitian sebelumnya melaporkan perbandingan antara *tensile strength* (TS) dan *break elongation* untuk campuran PVA/kitosan sebagai salah satu karakterisasi dari hasil penelitiannya (Srinivasa, dkk., 2003). Hasil karakterisasi yang dilakukan dapat dilihat pada Tabel 2.1. Pada Tabel 2.1 dapat terlihat bahwa membran dengan PVA murni memiliki nilai *break elongation* yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan membran kitosan murni. Semakin banyak PVA, maka semakin besar nilai *break elongation*. Sedangkan untuk *tensile strength* dari membran PVA/kitosan cenderung menurun dengan adanya penambahan konsentrasi PVA. Pada sampel dengan perbandingan konsentrasi PVA/kitosan 60:40 menunjukkan

nilai *tensile strength* yang lebih rendah dibandingkan dengan film campuran dengan perbandingan konsentrasi 80:20 dan 40:60. Kecenderungan yang sama untuk PVA/kitosan dengan variasi yang berbeda sebelumnya sudah diteliti.

Tabel 2.1 Hasil *tensile strength* dan *break elongation* dari membran (Blair, 1987).

<b>Chitosan/PVA (% perbandingan, w/v)</b>	<b><i>Tensile Strength</i> (MPa)</b>	<b>Elongation (%)</b>
100/0	55,56	8
80/20	46,99	26,84
60/40	31,95	28,9
40/60	37,23	60,58
20/80	32,0	70,5
0/100	25,64	105,45

Blair (1987) mengungkapkan bahwa adanya PVA dapat menurunkan *tensile strength* dikarenakan PVA mereduksi sifat kristalinitas dari kitosan dalam campuran. Miya (1983) melaporkan bahwa molekul PVA dalam campuran cenderung mengganggu proses kristalinitas dari kitosan. Kekuatan yang rendah dari film PVA murni juga dimungkinkan karena derajat polimerisasi PVA yang rendah.

## **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

### **3.1 Alat dan Bahan**

#### **3.1.1 Alat**

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain peralatan gelas, blender, timbangan analitik, *miling tools*, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, pemanas elektrik, termometer, indikator pH *universal*, kain katun, corong biasa, labu erlenmeyer, kaca arloji, cawan petri, magnetik stirrer, ayakan ukuran 100 *mesh*, *ultrasonic cleaner*, dan oven. Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (8400S Shimadzu), Universal Testing Stograph VG-10E, dan Linseis STA PT1000 TG-DSC.

#### **3.1.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah air demineral, kulit udang (*Penaeus monodon*), montmorilonit K-10 disuplai dari Sigma-Aldrich, polivinil alkohol (Merk), pelet NaOH (99% p.a) (Merck), HCl 1 N (Smartlab Indonesia).

### **3.2 Prosedur Kerja**

#### **3.2.1 Ekstraksi Kitosan**

##### **3.2.1.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang**

Proses ekstraksi kulit udang dilakukan dengan cara membersihkan kulit udang yang telah dipisahkan dari daging dan kepala udang. Selanjutnya kulit udang dikeringkan di bawah sinar matahari selama kurang lebih satu minggu. Kulit udang yang sudah kering kemudian dihaluskan dengan *blender mixer* dan diayak.

### 3.2.1.2 Deproteinasi

Serbuk kulit udang yang telah dihasilkan sebelumnya ditimbang dengan berat 150 g, kemudian dicampurkan dengan 1,5L NaOH 3,5 % (w/v) dengan perbandingan 1:10 (gr serbuk/mL NaOH) pada temperatur 65 °C dengan menggunakan *magnetic stirer* dengan kecepatan 400 rpm selama 2 jam. Campuran selanjutnya dipisahkan dengan cara disaring untuk memisahkan endapan dalam bentuk slurry, yang selanjutnya dicuci dengan aquades hingga pH netral. Endapan kemudian dioven pada temperatur 105°C selama 4 jam sehingga diperoleh endapan kering. Endapan kering yang diperoleh ditimbang dan dihitung prosentase hasilnya dari berat awal. Endapan kering diuji menggunakan ninhidrin untuk mengetahui bahwa di dalam endapan tidak mengandung protein.

### 3.2.1.3 Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan pada temperatur 65 °C dengan menggunakan larutan HCl 1 M. Serbuk kering hasil deproteinasi dicampur dengan larutan HCl dengan perbandingan 1:15 (gr serbuk/mL HCl). Campuran diaduk menggunakan magnetik stirer dengan kecepatan 400 rpm selama 30 menit. Campuran setelah itu disaring untuk memisahkan endapan yang selanjutnya dicuci dengan aqua DM hingga pH netral. Endapan kemudian dioven pada temperatur 105°C selama 4 jam sehingga diperoleh serbuk kering kitin murni, yang selanjutnya diidentifikasi dengan 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% (w/v) dengan perbandingan 1 : 10 sambil dipanaskan selama 4 jam pada temperatur 120°C. Endapan yang dihasilkan dipisahkan dari

filtratnya menggunakan corong Buchner. Selanjutnya endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 105°C dalam keadaan vakum selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan merupakan kitosan, dan dianalisa dengan FTIR.

### **3.2.2 Sintesis Membran**

#### **3.2.2.1 Sintesis Membran Kitosan**

2g serbuk kering kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% (v/v) dengan volume 75ml, kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnetik dan dipanaskan hingga temperatur 80°C selama 30 menit. Selanjutnya larutan diultrasonikasi selama 30 menit agar seluruh lapisan terdispersi secara sempurna. Campuran kemudian dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih, kemudian dikeringkan pada temperatur kamar hingga didapatkan membran kering. Selanjutnya membran direndam dalam larutan asam sulfat 2 N selama 24 jam dan kemudian membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Untuk tahap akhir, membran dikeringkan pada temperatur kamar. Membran yang telah kering kemudian dikarakterisasi.

#### **3.2.2.2 Sintesis Membran PVA/Kitosan-Montmorilonit**

Serbuk PVA seberat 1,5 gram dilarutkan dalam air demineralisasi dengan volume 40ml dalam gelas beker dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 2 jam pada temperatur 70°C menghasilkan larutan PVA. Dalam gelas beker yang lain, dilarutkan campuran serbuk kitosan dan montmorilonit dengan komposisi 2% ke dalam asam asetat dan diaduk dengan magnetic stirrer pada temperatur 80°C selama 30 menit. Setelah terbentuk gel, campuran diultrasonik selama 30 menit agar seluruh lapisan montmorillonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan. Campuran kemudian diletakkan dalam pelat kaca yang rata dan bersih, kemudian diratakan sampai permukaannya merata. Selanjutnya,

campuran dikeringkan pada temperatur kamar selama 48 jam untuk mendapatkan membran kering. Membran direndam dalam larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M selama 24 jam untuk proses ikat silang, kemudian dinetralkan dengan aquades. Tahap akhir, membran dikeringkan pada temperatur kamar selama 24 jam.

### **3.2.4 Karakterisasi**

#### **3.2.4.1 Uji FT-IR**

Membran komposit dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada sampel. Sampel diletakkan dalam *holder* FTIR dan diukur dengan bilangan gelombang antara 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.4.2 Uji TGA**

Sampel membran PVA/CS-MMT 1%, PVA/CS-MMT 2%, dan PVA/CS-MMT 4%, memiliki berat bervariasi rata-rata 22 mg. Temperatur yang dipakai antara 30°C sampai 600°C dengan laju kenaikan temperatur 10°C pada atmosfer udara.

#### **3.2.4.3 Uji Tarik (*Tensile Strength*)**

Sifat mekanik dari membran diketahui dengan melakukan uji tarik menggunakan alat stograph VG10-E. Preparasi membran dilakukan dengan cara menggunting bentuk membran sesuai syarat ASTM D-412 (140mm x 25mm). Uji tarik dilakukan dengan pengaturan kecepatan tarik 10 mm/menit dan kuat tarik 100 N pada temperatur ruang. Ketebalan membran adalah 0,1 mm.

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Ekstraksi Kulit Udang**

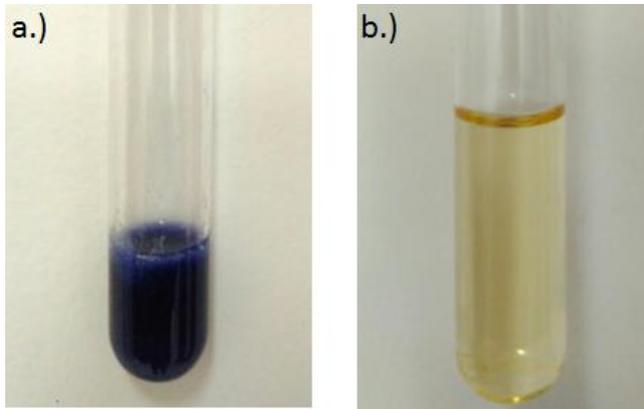
Proses ekstraksi kitin dari kulit udang dilakukan melalui beberapa tahap yaitu deproteinasi, dan demineralisasi. Selanjutnya dilakukan deasetilasi untuk mengubah kitin menjadi kitosan.

##### **4.1.1 Deproteinasi Kulit Udang**

Kulit udang yang telah dipreparasi sebesar 30 gram kemudian dilarutkan dalam basa kuat, yakni NaOH dengan konsentrasi 3.5% sebanyak 300 ml dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada temperatur 65°C. Basa kuat, yakni NaOH yang digunakan pada tahap deproteinasi ini dimaksudkan untuk menghilangkan protein dari serbuk kulit udang. Basa kuat dapat memutuskan ikatan kovalen antara protein dan kirin, kemudian Na<sup>+</sup> akan mengikat ujung rantai protein yang bermuatan negatif membentuk Na-proteinat yang dapat larut dalam air, sedangkan kitin tidak larut dalam air (Hong & Meyers, 1989). Larutan yang dihasilkan dari proses deproteinasi berwarna kuning kecoklatan dengan aroma khas udang yang tajam. Larutan kemudian disaring dan dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 105°C selama 4 jam. Berat endapan kering yang didapatkan sebesar 14,757 gram.

Endapan terduga kitin yang terdapat dalam larutan hasil perlu diuji apakah deproteinasi telah berhasil dilakukan dengan cara melakukan uji kualitatif ninhidrin. Reagen untuk uji kualitatif ninhidrin dibuat dengan melarutkan 0.2g ninhidrin ke dalam 100 ml etanol, kemudian ditambahkan 10-12 tetes ninhidrin ke dalam terduga sampel kitin yang telah dilarutkan dalam asam asetat. Gambar 4.1 a.) menunjukkan serbuk udang sebelum proses deproteinasi. Hasil positif terdapat protein ditunjukkan dengan perubahan warna reagen menjadi berwarna ungu. Sedangkan dalam Gambar 4.1 b.) warna reagen ninhidrin

tidak berubah warna. Hasil ini menunjukkan bahwa dalam serbuk udang yang telah melalui proses deproteinasi menunjukkan hasil negatif ketika dilakukan uji kualitatif ninhidrin. Ini menandakan bahwa tahap deproteinasi telah berhasil dengan baik.



Gambar 4.1 a.) Serbuk udang sebelum deproteinasi yang telah ditetesi reagen ninhidrin; b.) kitin setelah ditetesi oleh reagen ninhidrin

#### 4.1.2 Demineralisasi Kulit Udang

Kulit udang umumnya terkomposisi dari protein (30-40%), kalsium karbonat (dan kalsium fosfat) (30-50%) dan kitin (20-30%), sehingga tahapan demineralisasi dilakukan dengan maksud untuk melarutkan mineral – mineral yang terdapat dalam serbuk udang dan memisahkannya dengan sampel kitin. Mineral tersebut dapat dihilangkan dengan memakai asam klorida encer. HCl encer dengan konsentrasi 1N digunakan dengan tujuan untuk menghindari terjadinya degradasi kitin pada serbuk. Mineral pada serbuk kulit udang yang umumnya merupakan kalsium berupa  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  akan bereaksi dengan HCl membentuk senyawa  $\text{CaCl}_2$  dan  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  yang

larut dalam air (Marganof, 2003). Reaksi yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut.



Serbuk udang yang telah dipreparasi sebelumnya dengan berat 14,757 gram dilarutkan pada larutan HCl 1N sebanyak 150 ml, kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Nampak gelembung-gelembung yang merupakan gas  $\text{CO}_2$  yang merupakan indikasi reaksi demineralisasi sedang berlangsung. Larutan disaring, lalu diambil endapan dan kemudian dicuci dengan akuades pH netral. Endapan dikeringkan dengan oven selama 4 jam pada temperatur  $105^\circ\text{C}$  untuk menghilangkan kandungan air pada endapan. Diperoleh endapan kitin dengan berat 8,461 gram.

#### 4.1.3 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Endapan yang diperoleh sebelumnya merupakan kitin yang akan diubah menjadi kitosan dengan melalui proses deasetilasi. Deasetilasi merupakan proses penghilangan gugus asetil ( $-\text{NHCOCH}_3$ ) pada kitin menjadi gugus amina ( $-\text{NH}_2$ ) menggunakan basa kuat. Reagen basa kuat yang dipakai adalah NaOH dengan konsentrasi 50%. Kitin memiliki struktur kristalin yang panjang dengan ikatan kuat antara atom nitrogen dengan gugus karboksil maka diperlukan larutan basa berkonsentrasi tinggi untuk bisa menghilangkan gugus asetil pada kitin. Sampel kitin seberat 8,461 gram dicampur dengan reagen sebanyak 1 liter dan diaduk selama 4 jam pada temperatur  $120^\circ\text{C}$ . Hasil disaring dan bubur kitosan dikeringkan dalam oven temperatur  $105^\circ\text{C}$  selama 4 jam dan diperoleh kitosan. Berat kitosan yang diperoleh seberat 6,693 gram. Kondisi tersebut merupakan kondisi optimal untuk reaksi deasetilasi.

Nilai besaran derajat deasetilasi yang diperoleh dipengaruhi oleh konsentrasi basa kuat yang dipakai, temperatur pemanasan dan lama pengadukan. Faktor-faktor tersebut merupakan faktor yang dapat memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan antara gugus hidroksil dari basa kuat dengan gugus asetil dari kitin (Ghosh, 2002). Persentase derajat deasetilasi (%DD) dari hasil yang diperoleh tersebut perlu dihitung menggunakan teknik *baseline* (Khan, Peh, & Ch'ng, 2002). Metode yang dipakai dalam menghitung persen derajat deasetilasi merujuk pada metode Baxter (1992). Metode tersebut membutuhkan data FTIR sampel, yaitu kitosan. Dari spektra IR akan ditentukan besar absorbansi pada bilangan gelombang  $1655\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak khas kitin dan serapan gugus hidroksil sekitar  $3450\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak serapan khas kitosan. Hasil persentase derajat deasetilasi untuk kitosan yang dihasilkan pada penelitian ini adalah sebesar 74,209%. Perhitungan mengenai persentase derajat deasetilase terdapat pada lampiran.

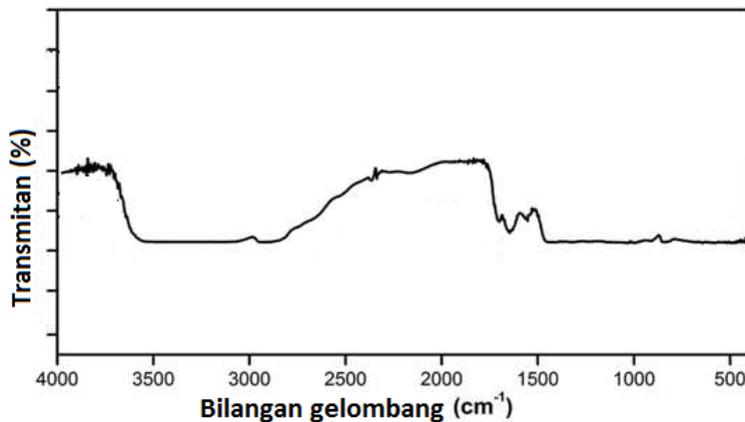
#### **4.2 Sintesis Membran Komposit CS-PVA dengan Variasi Komposisi Montmorilonit.**

Membran dibuat dengan komposisi kitosan (CS), polivinil alkohol (PVA), montmorilonit (MMT) dan pelarutnya ditentukan agar diperoleh produk membran yang optimal. Sintesis membran CS-PVA memvariasi komposisi montmorilonit dalam 3 tipe, yakni PVA/CS-MMT 1% dengan komposisi montmorilonit 1%; PVA/CS-MMT 2% dengan komposisi montmorilonit 2% dan PVA/CS-MMT 4% dengan komposisi montmorilonit 4%. PVA/CS-MMT 1% dibuat dengan menggunakan PVA seberat 1,506 gram yang dilarutkan dalam aqua DM dan diaduk dengan 40ml sampai homogen dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada temperatur  $90^{\circ}\text{C}$ . montmorilonit sebesar 0.0235 gram dilarutkan dalam 25ml dalam aqua DM dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit, kemudian diultrasonifikasi. PVA dan

montmorilonit yang telah dipreparasi sebelumnya dicampur sampai homogen dengan menggunakan stirrer selama 15 menit. Kemudian dilakukan preparasi terhadap kitosan seberat 0,5623 gram dengan dilarutkan ke dalam asam asetat 25ml selama 2 jam pada temperatur 80°C. Campuran PVA dan MMT yang telah dipreparasi dan menjadi homogen dicampurkan pada kitosan yang telah dipreparasi sebelumnya pada temperatur 80°C dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam sampai homogen. Campuran yang telah homogen kemudian dituang dalam cetakan dan dibiarkan kering dalam temperatur ruang selama kurang lebih 2 minggu. Pada PVA/CS-MMT 2% dan PVA/CS-MMT 4%, metode pembuatan yang digunakan sama dengan PVA/CS-MMT 1% namun dengan komposisi montmorilonit 2% pada PVA/CS-MMT 2% dan 4% pada PVA/CS-MMT 4%.

#### 4.4 Karakterisasi Membran

##### 4.4.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

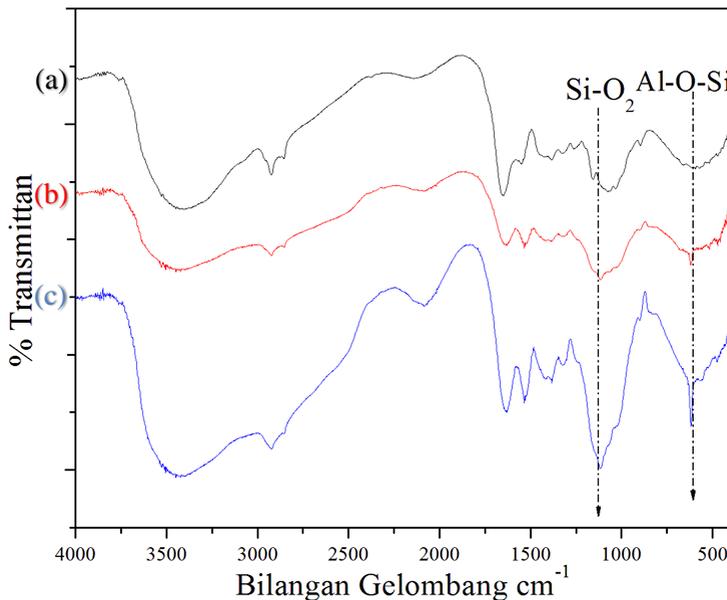


Gambar 4.2 Spektra inframerah PVA(80)-CS(15)-GA(2.5M)-Na+MMT(05) (Palani, 2014)

Pada penelitian ini dilakukan uji karakterisasi FTIR pada membran yang telah dibuat untuk mengetahui ikatan ikatan yang terbentuk dalam membran yang telah dibuat. Sebelum dilakukan karakterisasi, membran yang akan diuji FTIR terlebih dahulu dipreparasi dengan cara dihaluskan dan dicampur dengan KBr kemudian dibentuk pellet. Analisis FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Membran komposit Kitosan-PVA/Montmorilonit memiliki gugus fungsi antara lain  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ , dan  $\text{Si-O}$ . Sampel yang diuji adalah kitosan murni, membran PVA/CS-MMT 1% yang menggunakan 1% montmorilonit dan membran PVA/CS-MMT 4% yang menggunakan 4% montmorilonit. Hasil analisa menunjukkan luas puncak serapan yang menampilkan gugus fungsi  $\text{Si-O}$  dan  $-\text{OH}$  dan ditampilkan pada Gambar 4.3.

Pada hasil analisa FTIR PVA(80)-CS(15)- GA(2.5M)-Na+MMT(05) yang dilakukan Palani (2014) terlihat adanya serapan puncak lebar pada bilangan gelombang 3046-3590 $\text{cm}^{-1}$  merupakan tanda adanya gugus  $-\text{OH}$ . Selain itu juga terlihat pada serapan 3424  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi dari  $-\text{OH}$  dan  $-\text{NH}_2$ . Kemudian pada gambar 4.3 bilangan gelombang 1078-1084  $\text{cm}^{-1}$  terdapat serapan yang menandakan adanya gugus fungsi  $\text{Si-O}$  (Harper, 1996). Membran PVA/CS-MMT 4% dengan komposisi montmorilonit 4% memiliki transmittan paling kecil. Hal ini menunjukkan bahwa membran PVA/CS-MMT 4% ini yang memiliki komposisi montmorilonit 4% adalah membran dengan kepekatan yang paling tinggi. Kepekatan yang tinggi tersebut menyebabkan nilai absorbansinya yang paling tinggi, sehingga nilai transmittan memiliki nilai yang paling rendah. Selain itu membran PVA/CS-MMT 4% ini juga menunjukkan serapan paling besar di bilangan gelombang 3046-3590  $\text{cm}^{-1}$ . Yang merupakan indikasi adanya gugus  $-\text{OH}$  dalam jumlah yang cukup banyak.



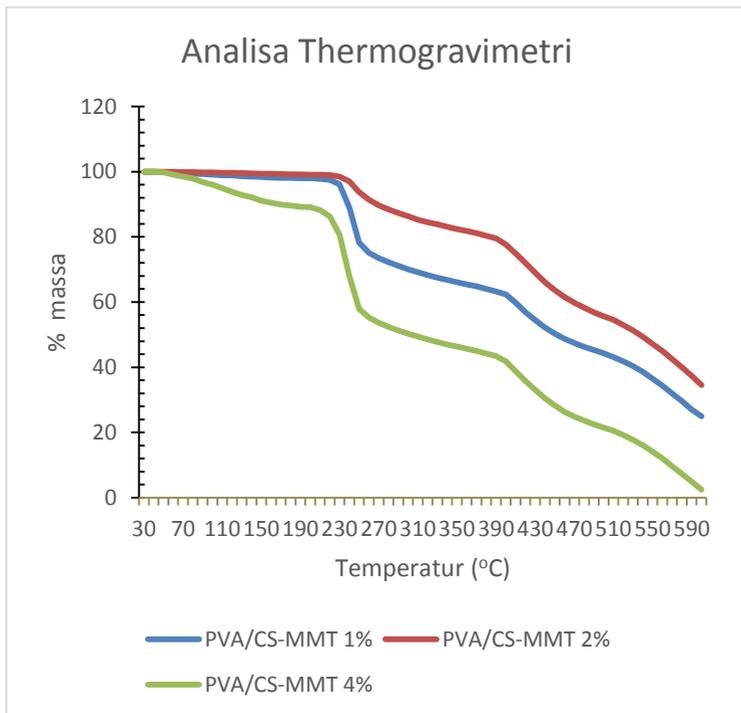
Gambar 4.3 Spektra inframerah membran (a) kitosan murni, (b) CS/PVA-montmorilonit 2%, dan (c) CS/PVA-montmorilonit 4%

#### 4.4.2 Karakterisasi Membran dengan TGA

Karakterisasi termogravimetri dari membran dilakukan pada atmosfer nitrogen. Preparasi dilakukan dengan cara membran terlebih dahulu dipotong menjadi potongan kecil dan ditimbang agar diketahui berat awal. Analisa dilakukan pada rentang temperatur antara 30°C sampai 600°C dengan laju kenaikan temperatur 10°C/menit. Persentase *weight loss* dari membran yang dianalisa TGA dapat dilihat pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Persentase berat hilang membran PVA/kitosan-montmorilonit

Tipe Membran	Total persen berat hilang(% wt)
PVA/CS-MMT 1%	75,08%
PVA/CS-MMT 2%	65,47%
PVA/CS-MMT 4%	97,58%



Gambar 4.3 Grafik Thermogravimetri untuk membran PVA/kitosan-montmorilonit pada PVA/CS-MMT 1%, PVA/CS-MMT 2% dan PVA/CS-MMT 4%.

Persentase berat yang hilang paling kecil ditunjukkan pada PVA/CS-MMT 2%, yakni dengan komposisi montmorilonit 2%. Sedangkan persentase berat yang hilang paling besar ditunjukkan pada membran PVA/CS-MMT 4%, yakni 97,58%. Dari data tersebut dapat dikatakan bahwa membran PVA/CS-MMT 2% memiliki kestabilan termal yang paling tinggi pada rentang temperatur sampai 600°C dibandingkan dengan membran komposit tipe yang lain.

Membran PVA/CS-MMT 1% yang menggunakan komposisi montmorilonit sebesar 1% diuji dengan berat awal 22,44 gram. Berat awal membran PVA/CS-MMT 2% yang terkomposisi dari montmorilonit 2% adalah 22,72 gram. Montmorilonit 4% yang merupakan komposisi dari membran PVA/CS-MMT 4% mempunyai berat 15,51 gram.

Hasil analisa thermogravimetri untuk membran PVA/CS-MMT 1% menunjukkan 3 tahapan berat seluruh variasi membran komposit berkurang secara signifikan. Persentase berat yang hilang dimulai dari temperatur 40-100°C merupakan lepasnya molekul air dari material membran yang terdapat. Degradasi termal kedua terjadi pada 230-400°C adalah ciri khas pemutusan ikatan *crosslinking* serta degradasi PVA dan polimer kitosan. Berkurangnya persentase berat pada tahap ketiga pada suhu 400-500°C merupakan indikasi dekomposisi struktur polimer dengan campuran matriks polimer (Palani dkk., 2014).

Tahap penurunan persentase berat yang terjadi pada membran PVA/CS-MMT 1%, PVA/CS-MMT 2%, dan PVA/CS-MMT 4% memiliki tren yang sama. Pada membran PVA/CS-MMT 2% dengan komposisi montmorilonit 2% memiliki ketahanan termal yang paling baik dengan persentase berat yang terdekomposisi sebesar 65,47%. Sedangkan pada membran PVA/CS-MMT 4% yang memiliki komposisi montmorilonit sebesar 4% mempunyai ketahanan termal yang paling buruk. Hal ini diperkirakan karena montmorilonit yang terdapat pada membran PVA/CS-MMT 4% tidak terikat secara

sempurna. Pada membran PVA/CS-MMT 4% komposisi montmorilonit tinggi sehingga montmorilonit berlebih dan tidak dapat terikat secara sempurna secara kimia sebagai filler.

#### 4.4.3 Uji Tarik

Untuk mengetahui sifat mekanik dari membran, maka dilakukan uji tarik (*tensile strength*). Preparasi terhadap membran dilakukan berdasarkan ASTM D-412 dengan ukuran 140 mm x 25 mm. Uji tarik dilakukan dengan kecepatan tarik 10 mm/menit dan kuat tarik 100 N pada suhu ruang. Dari uji tersebut, didapatkan berbagai macam data. Data yang diambil antara lain *break elongation*, *tensile strength (max stress)*, dan modulus elastisitas untuk melihat sifat mekanik dari membran. Nilai hasil uji tarik dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 *Break elongation*, *tensile strength*, dan modulus elastisitas dari membran komposit PVA/kitosan-montmorilonit.

Typo Membran	Break elongation (%)	Tensile strength (MPa)	Modulus elastisitas (MPa)
PVA/CS-MMT 1%	79,40	50,7	111,2
PVA/CS-MMT 2%	69,30	44,3	172,2
PVA/CS-MMT 4%	61,90	39,6	53,7

Dari tabel tersebut dikatakan bahwa nilai *break elongation* mengalami penurunan ketika komposisi montmorilonit ditambah. Jika dibandingkan dengan Tabel 2.1 menunjukkan bahwa penggunaan montmorilonit sebagai *filler* membuat membran menjadi lebih elastis dengan peningkatan *break elongation* yang signifikan. Penambahan montmorilonit menurunkan *break elongation* sehingga membran menjadi lebih kaku. Dalam segi *tensile strength* penambahan komposisi montmorilonit menurunkan nilainya. Penambahan montmorilonit menurunkan kekuatannya. Hal ini dikarenakan

nilai *tensile strength* merupakan tekanan maksimum yang dapat diterima oleh membran. Data nilai modulus elastisitas juga didapatkan dari uji tarik. Membran dengan kekuatan mekanik paling baik pada penelitian ini adalah membran yang memiliki modulus elastisitas yang paling tinggi. Membran yang memiliki kekuatan mekanik yang paling baik adalah membran PVA/CS-MMT 2% karena memiliki nilai modulus elastisitas yang paling tinggi yakni 1172,2 MPa.

***“Halaman sengaja dikosongkan”***

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1. Kesimpulan**

Dari sintesis, karakterisasi dan pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Penambahan komposisi montmorilonit terhadap membran komposit PVA/kitosan (3:1) pada kadar montmorilonit 2% menaikkan sifat termal dengan massa yang terdekomposisi sebesar 65,47% dan kekuatan mekanik dengan modulus elastisitas 172,2 MPa
2. Penambahan komposisi montmorilonit lebih dari 2% menurunkan kekuatan termal dan mekanik secara signifikan.

#### **5.2. Saran**

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai Uji konduktivitas proton untuk mengetahui performa membran komposit sehingga pengaruh komposisi filler montmorilonit terhadap membran PVA/kitosan (3:1).

***“Halaman sengaja dikosongkan”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Ayyubi, S. N., (2017). *Pengaruh Konsentrasi Montrmorilonit Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit Kitosan/PVA-MMT untuk Aplikasi DMFC*. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. ITS. Surabaya.
- Blair, H. S., Guthrie, J., Law, T. K., & Turkington, P. (1987). Chitosan dan Modified Membrane. I Preparation and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(2), 641-656.
- Buraidah, M, H., & Arof, A. K. (2011). Characterization of Chitosan/PVA Blended Electrolyte Doped with NH<sub>4</sub>I. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3261-3266.
- Costa-Junior, E., Barbosa-Stancioli, E., Mansur, A., Vasconcelos, W., & Mansur, H. (2009) Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Chemically Crosslinked Blends for Biomedical Applications. *Journal Carbohydrate Polymers*, 472-481.
- Czubenko, J., & Pieróg, M. (2010). State of Water in Citrate Crosslinked Chitosan Membrane . *Polymers*, XV.
- Doyle, M., Choi, S., Proulx, G. (2000). High-Temperature Proton Conducting Membranes based on Perfluorinated Ionomer Membrane-Ionic Liquid Coomposites. *Journal of Electrochemical Source*, 147, 34-37.
- Ghosh, P. (2002). *Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company.

- Harper, C.A. (1996). *Handbook of Plastics Elastomers and Composites, Third Edition*. New York: McGrawHill Professional Book Group.
- Hassan, C., & Peppas, N. (2000). Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or Freezing/Thawing Methods. *Journal Polymer Science*, 153, 37-65.
- Hikosaka, N. (2013). *Fuel Cells Current Technology Challenges and Future Research Needs, First Edition*. Amsterdam: Elsevier.
- Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. New York: CRC Press.
- Hong, K., & Meyers, P. (1989). Crawfish Chitosan as A Coagulant in Recovery og Organic Compounds from Seafood Processing Streams. *Journal Agricultural and Food*, 37, 580-583.
- Im, M. (2011), *Pembuatan dan Karakterisasi Komposti Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Tesis, Semarang: Program Pascasarjana Universitas Diponegoro.
- Kakati, N., Maiti, J., Das, G., Lee, S., & Yoon, Y. (2015). An Approach of Balancing The Ionic Conductivity and Mechanical Properties of PVA Based Nanocomposite Membrane for DMFC by Various Crosslinking Agents with Ionic Liquid. *Journal Hydrogen Energy*, 40, 7114-7123.
- Khan, T, A., Peh, K. K., & Ch'ng, H. S. (2002). Reporting degree of deacetylation values of chitosan : the influence of analytical methods, *Journal Pharmacy Phramaeutical Science*, 5, 205-212.

- Kumirska, J., Weinhold, M. X., Thöming, J., & Stepnowski, P. (2011). Biomedical Activity of Chitin/Chitosan Based Materials—Influence of Physicochemical Properties Apart from Molecular Weight and Degree of N-Acetylation. *Polymers*, 3, 1875–1901.
- Laird, D.A. 1996. Model for Crystalline Swelling of 2:1 Phyllosilicates. *Journal Clays and Clay Minerals*, 44, 553-559.
- Liao, G.-M., Yang, C.-C., Hu, C.-C., Pai, Y.-L., & Lue, S. J. (2015) Novel quaternized polyvinyl alcohol/quaternized chitosan nano-composite as an effective hydroxide-conducting electrolyte. *Journal Membran Science*, 485, 17-29.
- Lucia, U. (2014). Overview on Fuel Cells. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 30, 164-169.
- Marganof. 2003. *Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, Tembaga) di Perairan..*
- Mishra, A.K., Bose, S., Kulia, T., Kim N. H., dan Lee J. H., (2012). Silicate-Based Polymer-Nanocomposite Membranes for PEM Fuel Cells. *Journal of Progress Polymer Science*. 37, 842-869.
- Ming Yang, J., & Chih Chiu, H. (2012). Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blended Membrane for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 419-420, 65-71.
- Miya, M., Yoshikawa, S., Iwamoto, R., & Mima, S. (1983). *Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol-Chitosan Blend Films* . 40, 645 651.

- Neburchilov, V., Martin J., Wang, H., & Zhang J. (2007). A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 169, 221-238.
- Okamoto, M. (2005). A Review : Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite. *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, 1, 1-45.
- Palani, P, B., Abidin, K. S., Kannan, R., Sivakumar, M., Wang, F.-M., Rajashabala, S., & Velraj, G, (2014). Improvement of Proton Conductivity in Nanocomposite Polyvinyl Alcohol (PVA)/Chitosan (CS) Blend Membranes. *RSC Advances*, 4, 61781-61789.
- Pandey, J., Mir, F., & Shukla, A. (2014). Synthesis of Silica Immobilized Phosphotungstic Acid (Si-PWA)-(polyvinyl alcohol) PVA Composite Ion-Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 9473-9481.
- Pratama, G. W., (2017). *Pengaruh Variasi Konsentrasi Montmorilonit terhadap Daya Serap dan Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/Polivinil Alkohol-Montmorilonit*. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. ITS. Surabaya.
- Price, D. M., Hourston, D. J., & Dumont, F, (2000), *Thermogravimetry of Polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5<sup>th</sup> edition. John Wiley and Sons, Inc.

- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. (2001) *Chemical Engineering Thermodynamics* (6<sup>th</sup> ed.). New York: McGraw-Hill Book Company.
- Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A.A. (2005). Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol-based Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 1154-1163.
- Spohr, E., 2005, *Proton Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes*, in: *Ionic Soft matter: Modern Trends*
- Srinivasa, P., Ramesh, M., Kumar, K., & Tharanathan, R. (2003). Properties and Sorption Studies of Chitosan-Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Carbohydrate Polymers*, 54, 431-438.
- Stuart, H.B. 2002. *Polymer Analysis*. John Wiley & Sons.
- Tripathi B.P., Shahi V.K. (2011). Organic-Inorganic Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 945-979.
- Umar, S. (2015). *Pengaruh Variasi Konsentrasi Glutaraldehyd Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit (Kitosan-Montmorilonit) untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. (2005) Biopolimer Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite: Preparation and Characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 123-131.
- Wang, Y., Jiang, Z., Li, H., Yang, D. (2011). Chitosan Membranes Filled by GPTMS-Modified Zeolite Beta

Particles with Low Methanol Permeability for DMFC. *Journal of Chemical Engineering and Processing*, 49, 278-285.

William, M. (2000). *Fuel Cell Handbook* (5<sup>th</sup> ed.). Morgantown, West Virginia: US Departement of Energy.

Ye, Yun-Sheng, Rick, J., dan Hwang, Bing-Joe, (2012) Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Polymers*, 4(2), 913-963.

Yoonoo, C., Craig, P.D., Edward, P.L., Stuart, M.H., (2011). Nafion® / Mordenite Composite Membranes for Improved Direct Methanol Fuel Cell Performance. *Journal of Membrane Science*, 369, 367-374.

Yuan, W., Hong W., Bin Z., Xiaohong, Z., Zhongyi J., Xiaopeng, H., Baoyi, W. (2007). Sorbitol-Plasticized Chitosan/Zeolite Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Resource* 172, 604-612.

Zaidi, S.M.J., Matsuura, T. (2009). *Polymer Membranes for Fuel Cell*. Springer.

**LAMPIRAN A**  
**SKEMA KERJA**



Gambar A. 1 Bagan Prosedur Penelitian

## LAMPIRAN B

### PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

- 1. Pembuatan Larutan NaOH 3,5% sebanyak 1000 mL**  
Ditimbang 105 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquaDM sampai batas dalam labu takar 3000 mL.
- 2. Pembuatan Larutan NaOH 50% sebanyak 1000 mL**  
Ditimbang 500 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 500 mL.
- 3. Pembuatan Larutan NaOH 1,0 M sebanyak 100 mL**  
Ditimbang 4 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.
- 4. Pembuatan Larutan HCl 1,0 N sebanyak 1500 mL**  
Dipipet HCl pekat (konsentrasi = 37%,  $\rho = 1,12 \text{ gr/mL}$ ) sebanyak 132 mL, lalu diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 1500 mL.
- 5. Pembuatan Larutan CH<sub>3</sub>COOH 2% sebanyak 500 mL**  
Dipipet 10 mL CH<sub>3</sub>COOH pekat (konsentrasi = 100%), lalu diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu takar 500 mL.
- 6. Pembuatan Larutan Ninhidrin (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) 0,2% sebanyak 100 mL**  
Diambil padatan ninhidrin sebanyak 0,2 gram, lalu diencerkan dengan etanol sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.
- 7. Pembuatan Larutan Metanol (CH<sub>3</sub>OH) 5,0 M sebanyak 1000 m**

Dipipet 205 mL metanol p.a (konsentrasi = 99,5% ;  $\rho = 0,7918$  gr/mL), lalu diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.

**8. Pembuatan Larutan Asam Sulfat 2N ( $H_2SO_4$ ) sebanyak 250 mL**

Dipipet 27,2 mL asam sulfat (konsentrasi = 98% ;  $\rho = 1,84$  gr/mL), lalu diencerkan dengan aquaDM sampai tanda batas dalam labu takar 250 mL

## LAMPIRAN C

### KOMPOSISI MEMBRAN

Contoh komposisi PVA/kitosan yang digunakan dalam pembuatan membran adalah 3:1 dengan massa total (kitosan + PVA) sebanyak 2,068 gram.

Perhitungan massa montmorilonit dalam membran:  
 Massa montmorilonit = % montmorilonit x massa total

**Contoh :**

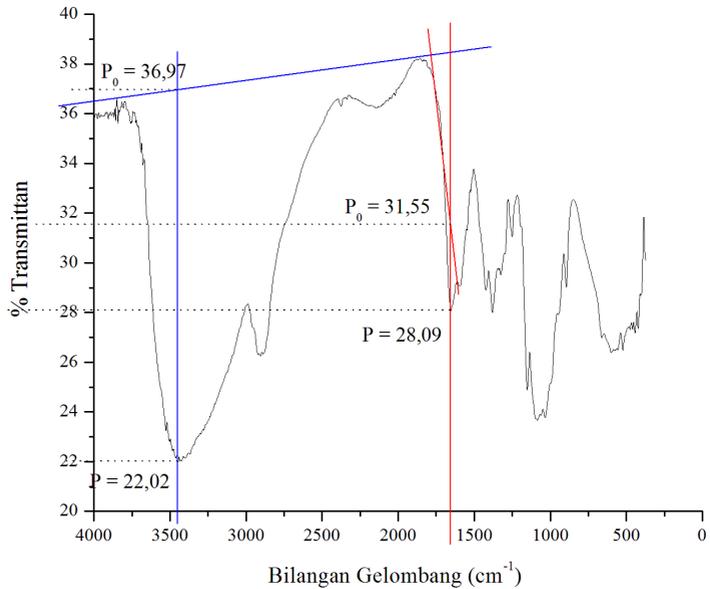
$$\text{Massa montmorilonit 1 \%} = \frac{1}{100} \times 2,068 \text{ gram} = 0,0235 \text{ gram}$$

Tabel C1. Komposisi Membran

Membran	Massa Kitosan	Massa PVA	Massa Montmorilonit
CS	2,0051	-	-
CS/PVA	1,5042	0,5086	-
CS/PVA/ montmorilonit 1%	0,5623	1,5061	0,0235
CS/PVA/ montmorilonit 2%	0,5570	1,5075	0,0475
CS/PVA/ montmorilonit 4%	0,5558	1,5074	0,0808

## LAMPIRAN D

### PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN



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

Rumus perhitungan derajat deasetilasi berdasarkan yang dikemukakan oleh (Tanveer dkk, 2002) adalah :

$$A = \log \frac{P_0}{P} \text{ dan } \%DD = \left\{ 100 - \left[ \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 115 \right] \right\}$$

Dimana: A = absorban

$P_0$  = % Transmitan pada garis dasar

P = Transmitan pada puncak maksimum

$A_{1655}$  = serapan gugus amida

$A_{3450}$  = serapan gugus hidroksil

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

$$A_{3450} = \log \frac{36,97}{22,02} = 0,225$$

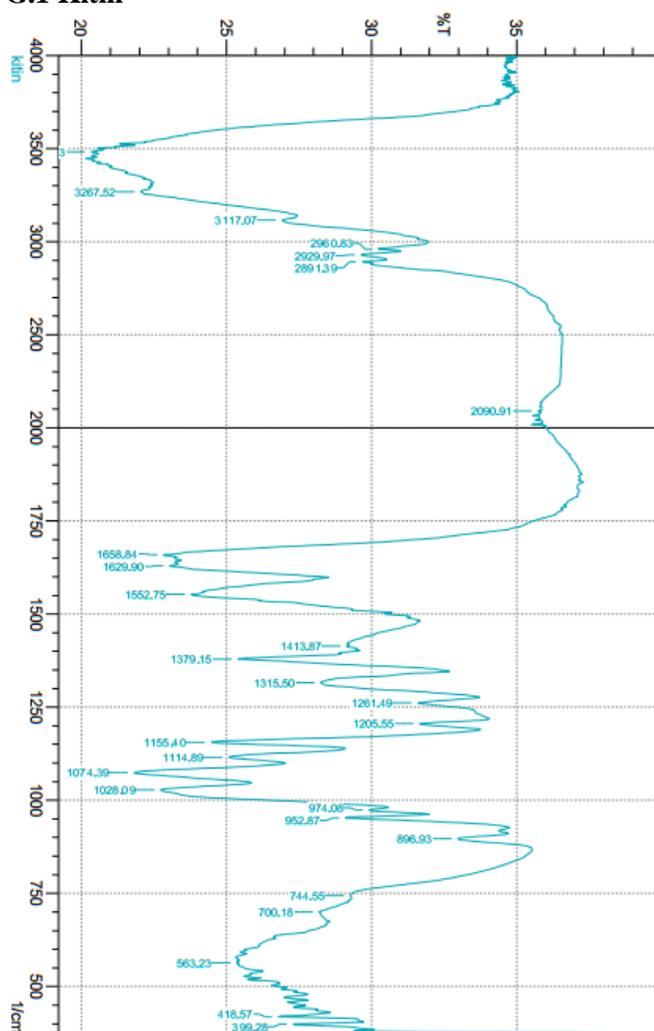
$$A_{1655} = \log \frac{31,55}{28,09} = 0,05$$

$$\begin{aligned} \text{Sehingga: } \%DD &= \left\{ 100 - \left[ \frac{0,05}{0,225} \times 115 \right] \right\} \\ &= \{ 100 - 25,55 \} \\ &= 74,45\% \end{aligned}$$

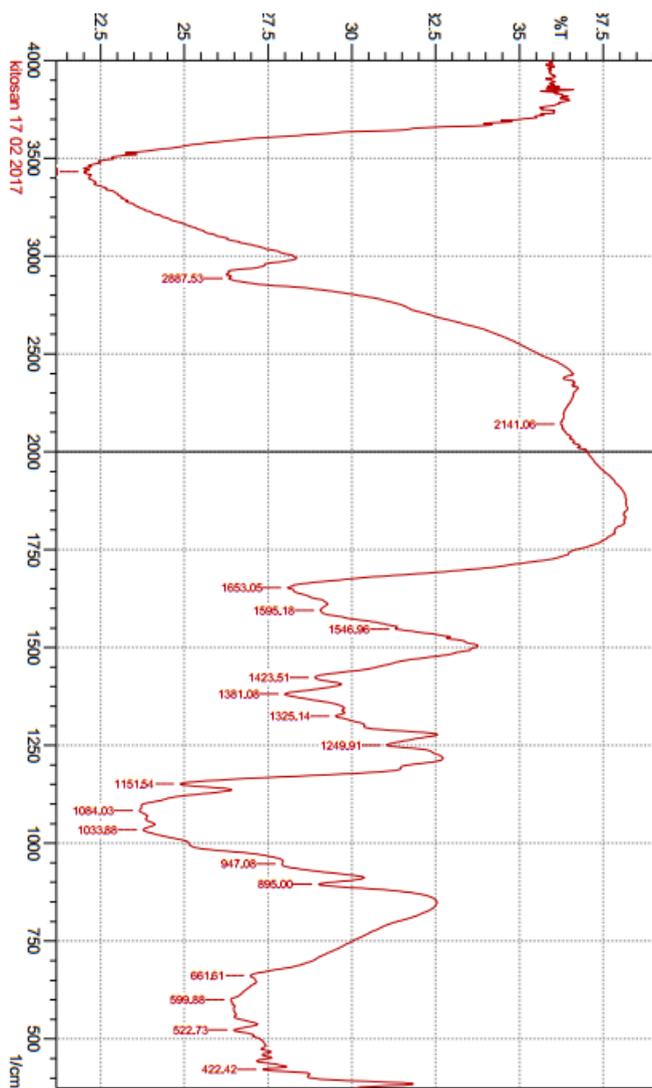
## LAMPIRAN E

### SPEKTRA FTIR

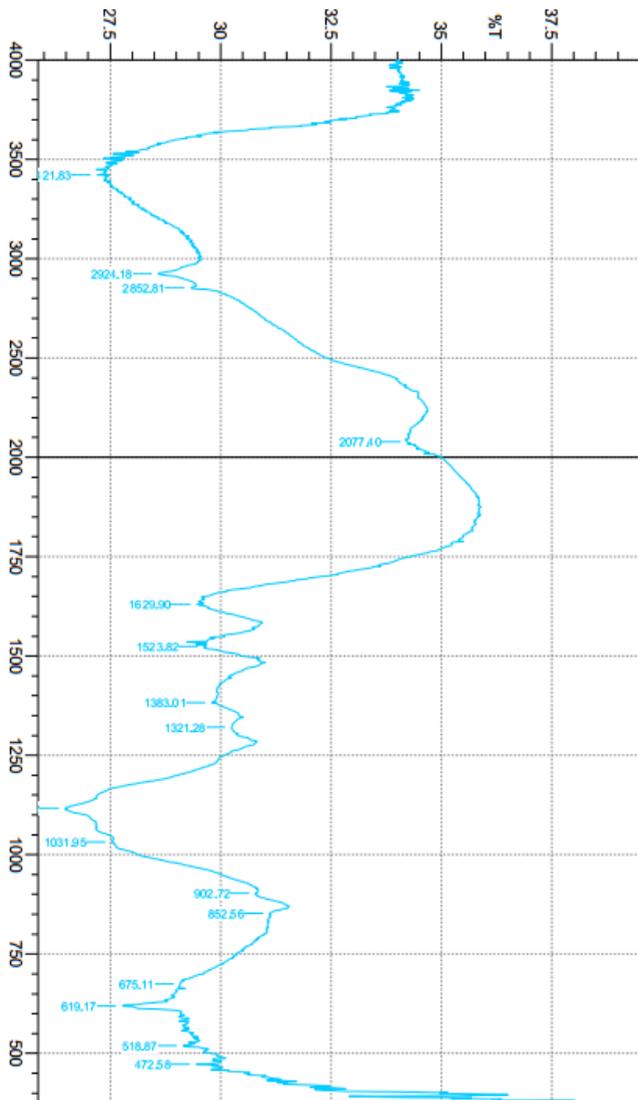
#### G.1 Kitin

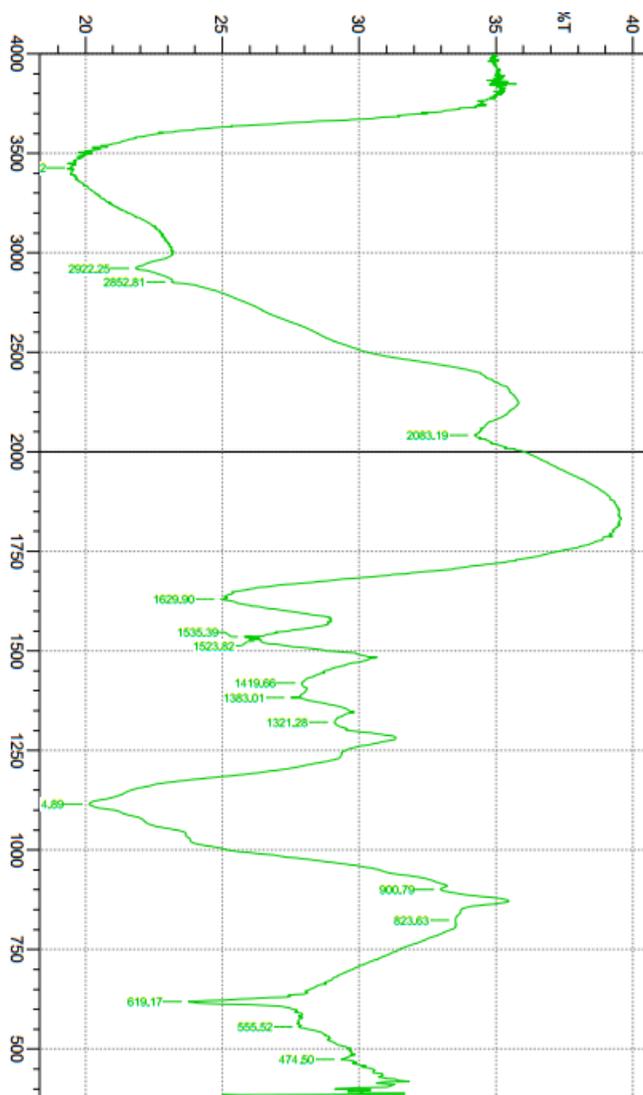


## G.2 Kitosan



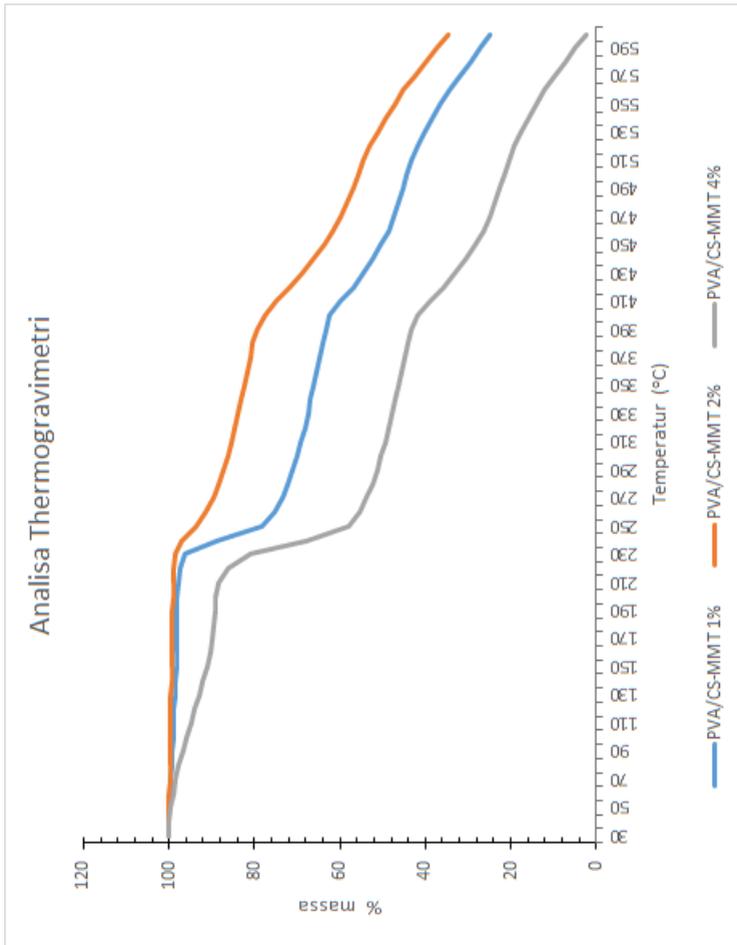
### G.3 Membran CS/PVA/montmorilonit 1%



**G.4 Membran CS/PVA/montmorilonit 4%**

## LAMPIRAN F

### UJI THERMALGRAVIMETRY



**F. 2 Tabel Data**

Suhu (°C)	Berat membran PVA/CS-MMT 1% (%)	Berat membran PVA/CS-MMT 2% (%)	Berat membran PVA/CS-MMT 4% (%)
30	100	100	100
40	99.95544	100	100
50	99.91087	100	99.80658
60	99.73262	99.95599	99.09736
70	99.59893	99.86796	98.45261
80	99.42068	99.82394	97.93681
90	99.28699	99.77993	96.84075
100	99.10873	99.73592	96.00258
110	98.88592	99.6919	94.90651
120	98.84135	99.64789	93.87492
130	98.61854	99.55986	92.84333
140	98.48485	99.47183	92.19858
150	98.35116	99.3838	91.10251
160	98.21747	99.33979	90.45777
170	98.12834	99.25176	89.94197
180	98.08378	99.20775	89.55513
190	98.03922	99.16373	89.23275
200	97.99465	99.11972	89.1038
210	97.8164	99.11972	88.26564
220	97.45989	98.94366	86.20245
230	96.12299	98.50352	80.72211
240	88.90374	96.96303	67.89168
250	78.29768	93.70599	57.88524
260	75.13369	91.37324	55.24823

270	73.48485	89.65669	53.6686
280	72.23708	88.38028	52.42424
290	71.12299	87.32394	51.32818
300	70.09804	86.31162	50.34172
310	69.16221	85.2993	49.38749
320	68.27094	84.50704	48.51709
330	67.51337	83.84683	47.7176
340	66.80036	83.09859	47.01483
350	66.13191	82.39437	46.33785
360	65.46346	81.77817	45.67376
370	64.79501	81.07394	44.98388
380	64.082	80.36972	44.22953
390	63.27986	79.48944	43.43649
400	62.38859	77.68486	41.85687
410	59.75936	74.86796	38.80722
420	56.95187	72.05106	35.83495
430	54.45633	69.01408	33.03675
440	52.22816	66.15317	30.5029
450	50.31194	63.68838	28.29142
460	48.75223	61.61972	26.38298
470	47.41533	59.81514	24.86783
480	46.30125	58.31866	23.63636
490	45.32086	56.82218	22.52095
500	44.26916	55.67782	21.51515
510	43.14171	54.57746	20.47066
520	41.83601	53.03697	19.18762
530	40.30749	51.32042	17.7176
540	38.53387	49.33979	16.02837
550	36.53743	47.1831	14.08769

560	34.33601	45.02641	12.00516
570	31.98307	42.56162	9.709865
580	29.56328	39.92077	7.311412
590	27.04545	37.36356	4.970986
600	24.91979	34.52905	2.424242

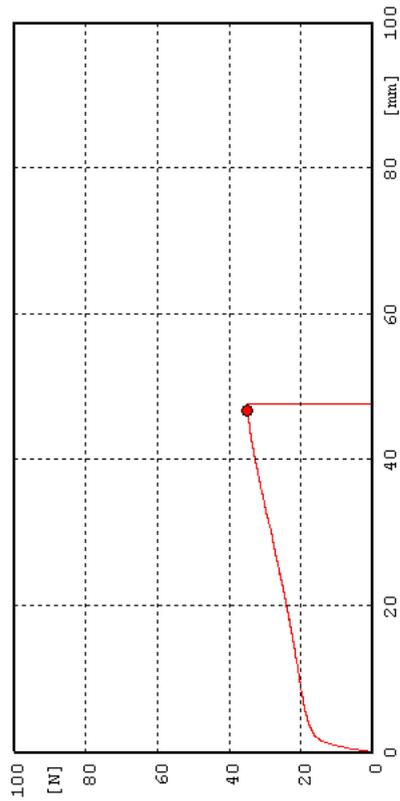
## LAMPIRAN G

### GRAFIK UJI TARIK

#### G.1 Membran PVA/CS-MMT 1%

Lot name 1%  
 Grade name 120617  
 Sample Shape  
 Operator Erfan  
 L.range 200 N P1 5 %  
 T.Speed 100 mm/min P2 10 %  
 03/11/2010 12:08:00 AM  
 Lot No. 59

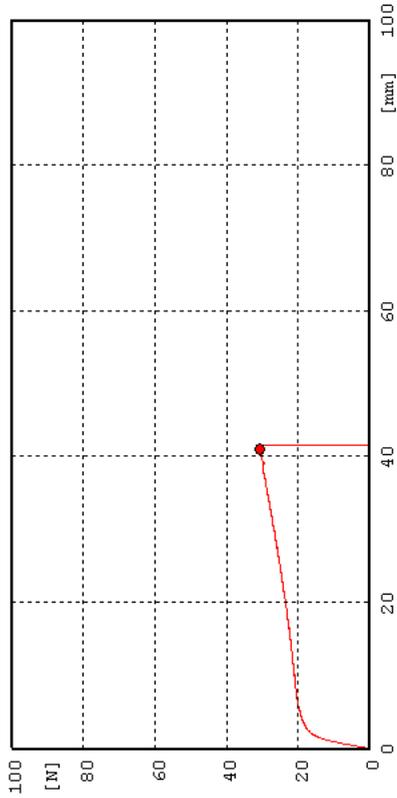
Sample No.	J Break %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	79.40	3.57	111.2	50.7	77.9	50.7	115.47	21.9	6.9	0.1
Ave.	79.40	3.57	111.2	50.7	77.9	50.7	115.47	21.9	6.9	0.1
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



## G.2 Membran PVA/CS-MMT 2%

Lot name 2%  
 Grade name 12D617  
 Sample Shape  
 Operator Erfan  
 L.range 200 N P1 5 %  
 T.Speed 100 mm/min P2 10 %  
 03/11/2010 12:20:51 AM  
 Lot No. 61

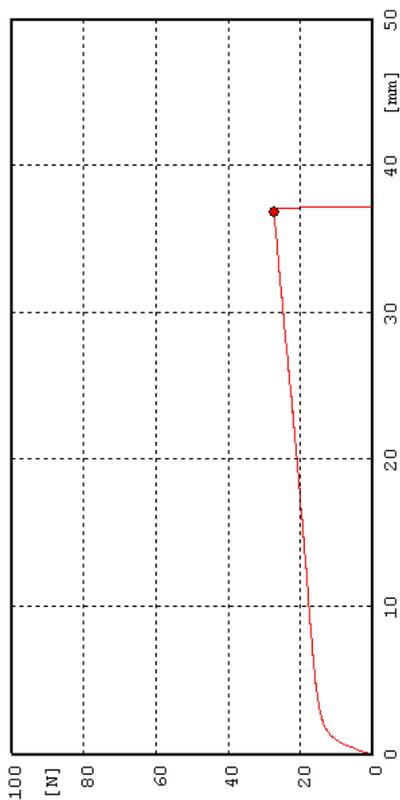
Sample No.	J	Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Yield Stress MPa	Max. Energy N/cm	Max. Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		69.30	3.12	172.2	44.3	68.4	44.3	94.15	15.4	6.9	0.1
Ave.		69.30	3.12	172.2	44.3	68.4	44.3	94.15	15.4	6.9	0.1
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



### G.3 Membran PVA/CS-MMT 4%

Lot name 4\*  
 Grade name 120617  
 Sample Shape  
 Operator Erfan  
 L.range 200 N P1 5 %  
 T.Speed 100 mm/min P2 10 %  
 03/11/2010 12:16:56 AM  
 Lot No. 60

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Max. Break Stress MPa	Break Width mm	Thick mm
1	61.90	2.78	53.7	39.6	61.4	39.6	72.61	0.0	6.9	0.1	
Ave.	61.90	2.78	53.7	39.6	61.4	39.6	72.61	0.0	6.9	0.1	
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## BIODATA PENULIS



Mohammad Zuhdan Ali Robba adalah nama lengkap dari penulis. Lahir di Lamongan pada tanggal 13 Mei sebagai anak pertama dari 4 bersaudara. Menempuh mengawali pendidikan formal di MI Attahdzibiyah Babat selama 6 tahun. Masa pendidikan lanjutan dilakukan di MTsN Model Babat selama 6 Semester. Pendidikan formal lanjutan yang dijalani di SMA Negeri 1 Babat selama 3 Tahun hingga akhirnya lulus pada 2011.

Pada tahun 2012 penulis diterima di departemen kimia fakultas ilmu alam setelah sebelumnya rehat selama satu tahun dalam pendidikan formal. Bidang minat penelitian yang diambil oleh penulis adalah kimia material dan energi dan melakukan riset di bidang polimer dengan dibimbing oleh Bapak Lukman Atmaja, Ph.D. Kontak yang dapat dihubungi dari penulis adalah melalui surat elektronik [mohammad\\_zuhdan123@yahoo.com](mailto:mohammad_zuhdan123@yahoo.com).