



SKRIPSI

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN
KOMPOSIT DENGAN MARIKS
KITOSAN/PHTHALOYL CHITOSAN DAN
DENGAN FILLER MULTI WALLED CARBON
NANOTUBE/MONTMORILLONITE**

**ARIF PRIYANGGA
NRP. 0121154000051**

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

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**



SCRIPT

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
COMPOSITE MEMBRANES WITH
CHITOSAN/PHTHALOYL CHITOSAN MATRIX
AND FILLER MULTI WALLED CARBON
NANOTUBE/MONTMORILLONITE**

**ARIF PRIYANGGA
NRP. 0121154000051**

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

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN
KOMPOSIT DENGAN Matriks
KITOSAN/PHTHALOYL CHITOSAN DAN DENGAN
FILLER MULTI WALLED CARBON
NANOTUBE/MONTMORILLONITE**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat memperoleh gelar sarjana program S-1
Departemen Kimia
Fakultas Sains
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh :

ARIF PRIYANGGA
NRP. 0121154000051

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

LEMBAR PENGESAHAN

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN
KOMPOSIT DENGAN MATRIKS
KITOSAN/PHTHALOYL CHITOSAN DAN DENGAN
FILLER MULTI WALLED CARBON
NANOTUBE/MONTMORILLONITE**

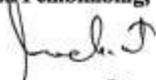
SKRIPSI

Disusun Oleh:

ARIF PRIYANGGA
NRP. 0121154000051

Surabaya, 12 Juli 2019

**Menyetujui,
Dosen Pembimbing,**



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



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

*Karya ini dipersembahkan untuk
Bapak dan Ibu terhebat
Kakak dan keponakan tercinta
Teman-teman NB dan Goldschmidt*

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN
KOMPOSIT DENGAN MATRIKS
KITOSAN/PHTHALOYL CHITOSAN DAN DENGAN
FILLER MULTI WALLED CARBON
NANOTUBE/MONTMORILLONITE**

Nama : Arif Priyanga
NRP : 0121154000051
Departemen : Kimia
Dosen Pembimbing : Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D

Abstrak

Sintesis membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT telah berhasil dilakukan dengan metode penguapan pelarut. Pada penelitian ini, kitosan/*phthaloyl chitosan* (Cs/NPHCs) digunakan sebagai matriks, dan montmorillonite (MMT) yang termodifikasi *multi walled carbon nanotube* (MWCNT) digunakan sebagai *filler*. Membran komposit hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan AFM. Hasil karakterisasi menunjukkan penambahan *filler* pada matriks Cs/NPHCs mengakibatkan penurunan kristalinitas dan peningkatan kekasaran permukaan membran komposit. Membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 10% merupakan membran komposit dengan derajat kristalinitas paling rendah dan kekasaran permukaan paling tinggi yaitu 11,28% dan 93,1 nm.

Kata kunci : Kitosan, membran komposit, montmorillonite, *multi walled carbon nanotube*, FTIR, XRD, AFM

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
COMPOSITE MEMBRANES WITH
CHITOSAN/PHTHALOYL CHITOSAN MATRIX AND
FILLER MULTI WALLED CARBON
NANOTUBE/MONTMORILLONITE**

Name : Arif Priyanga
NRP : 0121154000051
Department : Chemistry
Advisor Lecturer : Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D

Abstract

Synthesis of the Cs/NPHCs/MWCNT/MMT composite membranes have been successfully done via solvent evaporation method. In this research, chitosan/phthaloyl chitosan (Cs/NPHCs) used as a matrix, and montmorillonite modified MWCNT as filler. The composite membranes characterized by FTIR, XRD, and AFM. The results of characterization revealed addition filler to Cs/NPHCs matrix caused decreasing crystallinity and increasing surface roughness of the composite membranes. Composite membrane Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 10% is the composite membrane with lowest degree of crystallinity and highest surface roughness that 11.28% and 93,1 nm, respectively.

Keyword : Chitosan, composite membranes, montmorillonite, MWCNT, FTIR, XRD, AFM

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah tugas akhir yang berjudul **“Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit dengan Matriks Kitosan/Phthaloyl Chitosan dan dengan Filler Multi Walled Carbon Nanotube/Montmorillonite”** dengan baik.

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

1. Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D, selaku dosen pembimbing dan dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah tugas akhir ini dapat terselesaikan.
3. Dr. Djoko Hartanto, selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas dan izin yang telah diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
4. Ibu dan ayah yang selalu memberikan semangat, dukungan serta doa hingga selesainya tugas akhir ini.
5. Kakak saya Hermawan Arifin, keponakan saya Aisyah, dan Yusuf yang selalu menghibur.
6. Teman-teman NB, dan Goldschmidt 2015 yang berjuang bersama hingga akhir.
7. Tim DMFC yang selalu bekerja siang malam tanpa lelah
8. Semua warga laboratorium Kimia Material dan Energi yang bekerja hingga larut malam.
9. Semua pihak yang terlibat dalam tulisan ini yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

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

Surabaya, 12 Juli 2019

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Batasan Masalah	5
1.4 Tujuan Penelitian	5
1.5 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Membran Komposit	7
2.2 Kitosan	8
2.3 <i>Multi Walled Carbon Nano tube</i> (MWCNT)	10
2.4 Montmorillonite	12
2.5 Karakterisasi	14
2.5.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	14
2.5.2 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	17
2.5.3 <i>Atomic Force Microscopy</i> (AFM)	18
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	21
3.1 Alat dan Bahan	21
3.1.1 Alat	21
3.1.2 Bahan	21
3.2 Prosedur Penelitian	22

3.2.1	Ekstraksi Kitosan.....	22
3.2.1.1	Preparasi Serbuk Kulit Udang.....	22
3.2.1.2	Deproteinasi.....	22
3.2.1.3	Demineralisasi	22
3.2.1.4	Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan	23
3.2.2	Modifikasi Kitosan dengan Anhidrat Ftalat	23
3.2.3	Sintesis <i>Filler</i> MWCNT/MMT.....	23
3.2.4	Fabrikasi Membran Kitosan Termodifikasi Anhidrat Ftalat (Membran Cs/NPHCs).....	24
3.2.5	Fabrikasi Membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT.....	25
3.3	Karakterisasi.....	25
3.3.1	<i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	25
3.3.2	<i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	26
3.3.3	<i>Atomic Force Microscopy</i> (AFM).....	26
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		27
4.1	Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang	27
4.1.1	Ekstraksi Kitin	27
4.1.2	Tahap Deasetilasi Kitin.....	31
4.2	Karakterisasi FTIR Kitin dan Kitosan	34
4.3	Modifikasi Kitosan dengan Anhidrat Ftalat.....	37
4.3.1	Karakterisasi FTIR Kitosan/Anhidrat Ftalat	38
4.4	Karakterisasi XRD Matriks	39
4.5	Sintesis <i>Filler</i> MWCNT/MMT.....	41
4.5.1	Karakterisasi FTIR <i>Filler</i>	42
4.5.2	Karakterisasi XRD <i>Filler</i>	44
4.6	Fabrikasi Membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT.....	46
4.7	Karakterisasi Membran	47
4.7.1	Karakterisasi FTIR.....	48
4.7.2	Karakterisasi XRD.....	49
4.7.3	Karakterisasi Topografi Membran	51
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		57
5.1	Kesimpulan	57
5.2	Saran	57

DAFTAR PUSTAKA	59
LAMPIRAN.....	71
BIOGRAFI	83

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kitin dan kitosan.....	9
Gambar 2.2	Rute sintesis dan struktur NPHCs.....	10
Gambar 2.3	Struktur MWCNT.....	11
Gambar 2.4	Struktur montmorillonite	12
Gambar 2.5	FTIR kitin dan FTIR kitosan.....	16
Gambar 2.6	Difraksi sinar X	18
Gambar 2.7	Prinsip kerja alat AFM.....	19
Gambar 4.1	Hasil uji ninhidrin	29
Gambar 4.2	Hasil deproteinasi dan demineralisasi	31
Gambar 4.3	Kitosan.....	32
Gambar 4.4	Mekanisme reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan	33
Gambar 4.5	Spektra FTIR kitin dan kitosan	35
Gambar 4.6	Serbuk kitosan dan NPHCs.....	37
Gambar 4.7	Spektra FTIR NPHCs	38
Gambar 4.8	Difraktogram sinar X : Kitin, Kitosan, NPHCs....	39
Gambar 4.9	Spektra FTIR MWCNT dan O-MWCNT	42
Gambar 4.10	FTIR : MMT, MWCNT, MMT/MWCNT	43
Gambar 4.11	Difraktogram sinar X : MWCNT, O-MWCNT, MMT, MWCNT/MMT.....	45
Gambar 4.12	Membran Cs/NPHCs dan membran komposit	47
Gambar 4.13	Spektra FTIR : membran Cs/NPHCs dan membran komposit.....	49
Gambar 4.14	Difraktogram sinar X : membran Cs/NPHCs dan membran komposit	50
Gambar 4.15	Hasil analisis AFM dua dimensi : membran Cs/NPHCs dan membran komposit	53
Gambar 4.16	Hasil karakterisasi AFM tiga dimensi	54

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Kandungan dan sifat fisik montmorillonite	13
Tabel 4.1	Persen kehilangan berat dari isolasi kitosan	34
Tabel 4.2	Jenis vibrasi gugus fungsi yang terdapat dalam kitosan	36
Tabel 4.3	Data derajat kristalinitas sampel kitin, kitosan, NPHCs.....	40
Tabel 4.4	Jenis gugus fungsi yang terlibat dalam <i>filler</i>	44
Tabel 4.5	Data derajat kristalinitas sampel <i>filler</i>	46
Tabel 4.6	Analisis gugus fungsi yang terlibat dalam membran .	48
Tabel 4.7	Data derajat kristalinitas sampel membran	51
Tabel 4.8	Data tingkat kekasaran permukaan membran	52

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A Skema Kerja.....	71
A.1 Isolasi Kitosan dari Kulit Udang.....	71
A.2 Modifikasi Kitosan dengan Anhidrat Ftalat	73
A.3 Sintesis <i>Filler</i> MWCNT/MMT	74
A.4 Fabrikasi Membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT	75
Lampiran B Perhitungan Pembuatan Larutan.....	76
Lampiran C Komposisi Membran	79
Lampiran D Perhitungan Derajat Deasetilasi Kitosan dengan Metode <i>Baseline</i>	80

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sumber energi dari bahan bakar fosil masih menjadi sumber energi utama sampai saat ini. Hal ini dibuktikan dari data *International Energy Agency* (IEA) tahun 2009 yang menyebutkan bahwa bahan bakar fosil akan tetap menjadi sumber energi paling penting hingga tahun 2030 dan pemanfaatan batu bara, minyak bumi dan gas alam diprediksi akan tetap mengalami peningkatan. Namun, cadangan minyak dunia semakin menipis seiring dengan perkembangan zaman. Oleh karena itu, penemuan sumber energi alternatif merupakan tantangan yang nyata untuk dunia saat ini. Menurut *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) tahun 2007 dampak yang dihasilkan dari penggunaan bahan bakar fosil sangat berpengaruh terhadap lingkungan, salah satunya adalah emisi gas karbon dioksida yang menyebabkan suhu permukaan bumi meningkat $1,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ per tahun hingga tahun 2100. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian-penelitian dalam rangka menemukan dan mengembangkan alternatif baru penghasil energi yang ramah lingkungan dan efisien.

Salah satu alternatif yang menjanjikan yang dapat menjadi solusi untuk mengatasi krisis energi di masa depan adalah sel bahan bakar. Sel bahan bakar merupakan sel elektrokimia yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik dari reaksi elektrokimia. Reaksi ini menghasilkan listrik, air dan panas dari reaksi bahan bakar (umumnya metanol dan etanol) dan oksigen tanpa adanya pembakaran sehingga mengurangi adanya polusi dan resiko timbulnya ledakan (Li dkk., 2003).

Keuntungan utama dari sel bahan bakar adalah tingkat efisiensi yang tinggi (50-70%), tidak menimbulkan emisi gas rumah kaca, tidak menimbulkan getaran saat beroperasi, memiliki desain yang sederhana, bahan bakar yang digunakan ramah lingkungan dan dapat diperbarui, seperti etanol, metanol, dan hidrogen (Li dkk., 2003). Komponen sel bahan bakar terdiri dari 3 bagian utama yaitu

anoda, katoda dan membran polimer elektrolit. Membran polimer elektrolit merupakan komponen penting dalam sel bahan bakar yang digunakan sebagai jalur lintasan proton dari anoda menuju ke katoda (Kraytsberg dan Ein-Eli, 2014).

Saat ini membran polielektrolit komersil yang paling banyak digunakan dalam sel bahan bakar adalah membran Nafion. Nafion adalah membran polimer berbasis asam perfluorosulfonat dengan struktur *backbone* tertrafluoroetilen (Wu dkk., 2007). Walaupun demikian, Nafion juga memiliki kekurangan yaitu stabilitas termal dan mekaniknya menjadi rendah pada suhu di atas 80 °C dan harganya sangat mahal (Agro dkk., 2005; Xue dan Yin, 2006). Oleh karena itu para peneliti mencari suatu membran pengganti Nafion dengan sifat yang lebih baik dan biaya produksi yang lebih murah.

Salah satu material yang menarik perhatian dan dikembangkan dalam konteks sebagai bahan matriks beberapa tahun terakhir ini adalah kitosan. Hal ini didasarkan pada fakta bahwa kitosan memiliki beberapa kelebihan, diantaranya, *biodegradable*, mudah dimodifikasi secara kimia, memiliki gugus-gugus reaktif dan bersifat konduktif dalam larutan asam, tidak beracun, dapat dibentuk menjadi film tipis, mudah diperoleh, dan relatif murah (Ma dkk., 2013 dan Bueno dkk., 2016). Kitosan termasuk ke dalam golongan senyawa polisakarida yang berasal dari turunan senyawa kitin yang dapat dijumpai pada hewan golongan *crustacea* seperti udang, lobster dan kepiting. Kitosan dapat disintesis melalui proses deasetilasi pada kitin dengan derajat deasetilasi di atas 50% (Goncalves, 2005 dan Pillai dkk., 2009). Namun rendahnya sifat-sifat fisik dari kitosan murni membatasi penggunaannya secara luas sebagai membran. Jika ditinjau dari sifat kimianya struktur kitosan yang rigid dan kristalinitasnya yang tinggi, kitosan hanya dapat larut dalam pelarut tertentu. Kelemahan tersebut dapat diatasi dengan cara memodifikasi bagian gugus fungsinya seperti gugus hidroksil atau gugus amina (Goncalves, 2005).

Kitosan (Cs) sebagai matriks dapat dimodifikasi dengan mereaksikannya dengan anhidrat ftalat dalam dimetilformamida. Gugus ftalat dari anhidrat ftalat dapat tersubstitusi kedalam struktur kitosan pada gugus amina dan menghasilkan *N-Phthaloyl Chitosan* (NPHCs). Diharapkan dengan modifikasi ini dapat mengurangi tingkat kristalinitas dari kitosan sehingga matriks kitosan dapat larut dan mudah diinkorporasikan dengan material lain dalam beberapa pelarut organik (Yusuf dkk., 2016). Bahan anhidrat ftalat dipilih sebagai *modifier* karena selain harganya murah, juga dapat menyebabkan ketahanan mekanik dan stabilitas termal dari kitosan mengalami peningkatan (Dyta, 2018).

Upaya lain dalam meningkatkan kinerja kitosan adalah dengan memodifikasi kitosan dengan material anorganik untuk menghasilkan membran komposit. Beberapa macam material anorganik telah digunakan dan diteliti sebagai *filler* dalam matriks kitosan. Adanya bahan anorganik sebagai *filler* dalam membran memainkan peranan penting dalam menata mikro struktur dan keseimbangan hidrofilik-hidrofobik dari membran. Selain itu *filler* juga dapat meningkatkan stabilitas mekanik dan termal dari membran. Beberapa material anorganik telah direkomendasikan sebagai *filler*. Wu dkk. (2007) melaporkan bahwa perpaduan antara matriks biopolimer kitosan dengan zeolit menunjukkan peningkatan sifat membran yang dapat digunakan sebagai membran polielektrolit *fuel cell*. Rahmatullah dan Atmaja (2013) melakukan perpaduan antara matriks kitosan dengan abu layang yang dimodifikasi dengan agen pengkopling silan menunjukkan hasil yang signifikan pada nilai konduktivitas proton. Liu dkk. (2016) dalam penelitiannya menunjukkan bahwa perpaduan kitosan dengan bahan *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) termodifikasi *carbon nanotube* (CNT) dapat berperan dalam meningkatkan kestabilan termal dan oksidatif membran komposit tersebut, selain itu membran yang dihasilkan juga mengalami peningkatan sifat mekanik dan konduktivitas proton.

Selain material di atas mineral lempung montmorilonite (MMT) menjadi material yang menjanjikan untuk dijadikan

sebagai *filler* pada sintesis membran komposit karena memiliki gugus hidrofilik yang atraktif terhadap matriks polimer (terutama kitosan), memiliki ketahanan termal dan mekanik yang baik pada suhu tinggi, luas permukaan yang besar, tingginya kandungan silika dan alumina, serta memiliki kapasitas pertukaran ion yang tinggi (Fu dkk., 2008 dan Alboofetileh dkk., 2013). Namun, apabila montmorillonite digunakan sebagai *filler* dalam matriks polimer tanpa dilakukan modifikasi maka sifat-sifat fisik dari membran komposit tersebut masih kurang baik jika dibandingkan dengan *filler* montmorillonite yang telah dimodifikasi. Hal ini dibuktikan dengan penelitian yang dilakukan oleh Purwanto dkk. (2017) bahwa membran komposit kitosan/montmorillonite termodifikasi GPTMS menghasilkan ketahanan termal yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran kitosan/montmorillonite. Membran komposit kitosan/montmorillonite termodifikasi GPTMS memiliki suhu dekomposisi sebesar 514,5 °C sedangkan membran kitosan/montmorillonite memiliki suhu dekomposisi sebesar 498,5 °C. Sifat fisik yang lain seperti konduktivitas proton juga mengalami peningkatan dengan adanya modifikasi pada *filler*. Oleh karena itu perlu adanya modifikasi pada *filler* untuk meningkatkan kinerja dari suatu membran komposit.

Salah satu material yang menarik untuk diteliti dan dapat digunakan sebagai *modifier* montmorillonite adalah *carbon nanotube* (CNT) khususnya *multi walled carbon nanotube* (MWCNT). Hal ini didasarkan atas sifat-sifat MWCNT yang memiliki banyak keunggulan, diantaranya adalah memiliki luas permukaan yang besar, kekuatan mekanik yang tinggi, konduktivitas termal dan elektrik yang tinggi, fleksibilitas tinggi, dan kerapatan massa rendah (Appenzeller dkk., 2002; Saeed dan Ibrahim, 2013). Namun, apabila MWCNT murni dijadikan sebagai *modifier* pada *filler* maka akan mengalami kesulitan untuk membentuk ikatan secara kimia karena adanya ikatan van der Waals yang sangat kuat dipermukaannya. Oleh karena itu perlu dilakukan fungsionalisasi terlebih dahulu terhadap permukaan MWCNT. Fungsionalisasi yang sering digunakan adalah dengan

cara dioksidasi menggunakan campuran asam pekat ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$). Telah dilaporkan bahwa *filler* yang termodifikasi seperti tersebut diatas mampu terdispersi secara sempurna dalam matriks polimernya (Jha dkk., 2013). Pembuatan dan kajian mengenai kristalinitas dan karakteristik topografi dari membran komposit berbasis Cs/NPHCs dengan *filler* MWCNT/MMT belum pernah dilaporkan sebelumnya.

Berdasarkan uraian di atas, maka pada penelitian ini telah dilakukan fabrikasi membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT dengan variasi jumlah *filler* MWCNT/MMT. Membran dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan *Atomic Force Microscopy* (AFM) untuk menentukan peranan gugus fungsi, kristalinitas, dan karakteristik topografi membran.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana fabrikasi membran yang dimaksud dan pengaruh penambahan *filler* MWCNT/MMT terhadap kristalinitas serta karakteristik topografi membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah kitosan yang digunakan berasal dari kulit udang jenis *Litopenaeus vannamei* dengan derajat deasetilasi $>70\%$. Matriks yang digunakan dalam pembuatan membran komposit ini adalah matriks Cs/NPHCs (kitosan yang dimodifikasi dengan anhidrat ftalat). Selanjutnya digunakan MMT sebagai *filler* anorganik yang dimodifikasi dengan material karbon MWCNT. Modifikasi *filler* tersebut menggunakan metode sol-gel. Komposisi *filler* yang digunakan adalah 2, 4, 6, 8, 10% dari berat total matriks (Cs+NPHCs).

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah fabrikasi, memberikan informasi tentang pengaruh penambahan *filler* MWCNT/MMT

terhadap kristalinitas dan karakteristik topografi pada masing-masing membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan alternatif dalam pengembangan membran komposit dan memberikan informasi tentang membran komposit baru yang dapat meningkatkan sifat-sifat dari kitosan murni serta dapat diaplikasikan sebagai membran polielektrolit dalam *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Membran Komposit

Secara umum komposit dapat didefinisikan sebagai gabungan dua atau lebih material dengan tujuan untuk mendapatkan suatu material baru dengan sifat fisik dan mekanik tertentu yang lebih baik daripada sifat masing-masing komponen penyusunnya. Bahan komposit mempunyai komposisi dan ciri-ciri yang berbeda dari sifat dan ciri konstituen asalnya. Bahan komposit terdiri dari dua fasa, yaitu fasa terdispersi dan fasa pendispersi. Fasa terdispersi (penguat) terdiri dari bahan *filler*, sedangkan fasa pendispersi (pengikat) terdiri dari matriks (Im, 2011; Bhattacharyya dkk., 2014; Antolini dkk., 2015). Berdasarkan matriksnya komposit dibagi menjadi tiga bagian, yaitu komposit bermatriks polimer, komposit bermatriks logam, dan komposit bermatriks keramik (Gunawan, 2011). Penyusun utama dari material komposit terdiri atas beberapa bentuk, antara lain :

- Komposit berbentuk partikel (*Fiber Composite, Particle Composite*)
- Komposit berlapis (*Laminae/Layers Composite*)
- Komposit serpihan (*Flake Composite*)
- Komposit dengan pengisi (*Filler Composite*)

Membran yang dihasilkan dari penggabungan beberapa bahan/material disebut sebagai membran komposit (Hoshino dkk., 2016). Pembuatan membran dapat dilakukan melalui metode *blend* atau pencampuran, pembentukan komposit, dan melalui ikat silang. Pencampuran membran komposit biasanya tidak homogen dimana sifat mekanik dari masing-masing material pembentuknya berbeda. Bahan matriks dapat berupa bahan polimer, logam, dan keramik, sedangkan *filler* biasanya berupa bahan anorganik ataupun organik yang memiliki gugus yang bersifat hidrofobik atau hidrofilik seperti silika, zeolit, zirkonium fosfat, montmorillonite

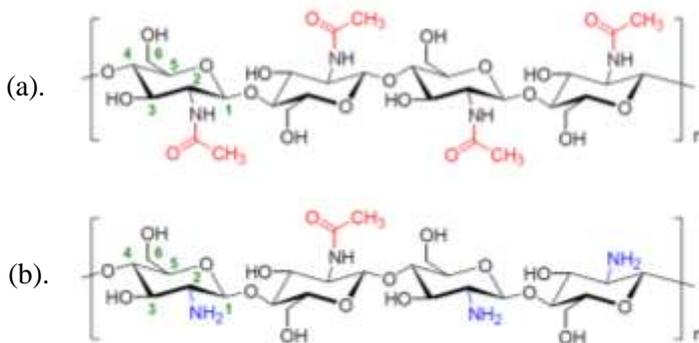
(MMT), *poly(propyleneoxide)*, *polyvinylalcohol*, dan lain-lain (Vanamudan dkk., 2015).

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 sintesisnya, sedangkan material anorganik memiliki stabilitas termal dan ketahanan mekanik tinggi (Fu dkk., 2008).

2.2 Kitosan

Kitosan merupakan senyawa polimer yang dihasilkan dari deasetilasi kitin menggunakan larutan basa berkonsentrasi tinggi. Secara umum, kitin dengan derajat deasetilasi diatas 70% dapat disebut sebagai kitosan (Purwanti, 2010). Kitin dan kitosan dapat diperoleh dari limbah kulit udang yang tersedia melimpah dan mudah didapatkan, yang belum dimanfaatkan secara optimal (Santos dkk., 2015).

Nama IUPAC dari kitin dan kitosan masing-masing adalah *poly-(N-acetyl- β -glucosamine)* dan *poly-(2-amino-2-deoksi- β (1-4)-D-glucopiranos)*. Kitosan memiliki gugus amina dan gugus hidroksi yang mampu meningkatkan kekuatan ikatan hidrogen secara intermolekuler dan intramolekuler dan ini menyebabkan kitosan tidak dapat larut dalam air. Namun kitosan memiliki sifat hidrofilitas dan reaktivitas kimia yang baik sehingga kitosan memiliki sifat polielektrolit kationik dengan $pK_a \approx 6,5$ dan dapat berperan sebagai penukar ion, pengikat atau absorben logam-logam berat. Kitosan memiliki muatan positif pada gugus NH_3^+ sehingga dapat membentuk agregat dengan berbagai senyawa polianion seperti glukosaminoglikan, lipid, lignosulfonat, kolagen, dan alginat, serta dapat membentuk kelat dengan ion logam berat lainnya (Chakrabarty dkk., 2010). Struktur kitin dan kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.1.

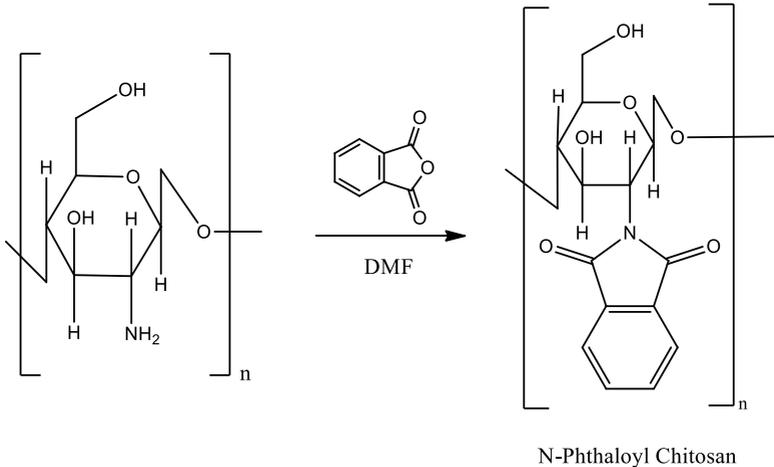


Gambar 2. 1 Struktur (a) kitin dan (b) kitosan (Thatte, M.R., 2004)

Secara umum proses pembuatan kitosan meliputi 3 tahap utama yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Tahap deproteinasi bertujuan untuk memisahkan protein yang terdapat pada cangkang kulit udang. Pada tahap ini digunakan larutan alkali encer dengan pemanasan yang cukup. Tahap demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan mineral yang ada pada cangkang kulit udang dalam bentuk (CaCO_3) dan kalsium fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) yang berikatan secara kovalen dengan kitin (Agustina dkk., 2015). Sedangkan pada tahap deasetilasi bertujuan untuk memutuskan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen pada kitin dan mengubah menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$) (Osifo dkk., 2010).

Gugus-gugus fungsi dari kitosan (gugus hidroksi primer pada posisi C-6, gugus hidroksi sekunder pada posisi C-3 dan gugus amino pada posisi C-2) membuat kitosan mudah dimodifikasi secara kimia (Kaban, 2009). Salah satu modifikasinya adalah mereaksikan kitosan dengan anhidrat ftalat sehingga menghasilkan NPHCs. Serbuk NPHCs dapat larut dalam dimetilformamida, dimetilasetamida, dimetilsulfoksida dan piridin namun tidak dapat larut lagi dalam asam asetat (salah satu pelarut kitosan). Hal ini dikarenakan struktur kitosan telah tersubstitusi oleh gugus ftalat dimana ikatan-ikatan hidrogen dari kitosan menjadi berkurang (Yusuf dkk., 2016). Struktur dan rute sintesis

dari kitosan yang dimodifikasi dengan anhidrat ftalat ditunjukkan pada Gambar 2.2.



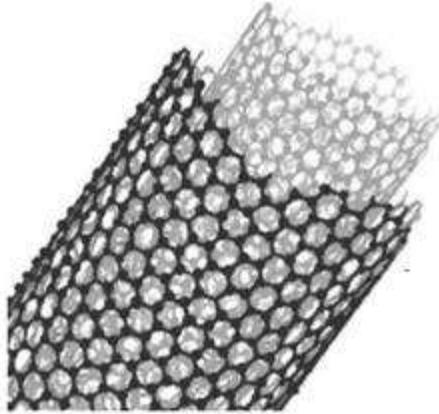
Gambar 2. 2 Rute sintesis dan struktur NPHCs (Yusuf dkk., 2016)

2.3 *Multi Walled Carbon Nano Tube (MWCNT)*

Multi Walled Carbon Nano Tube (MWCNT) merupakan salah satu jenis CNT dengan ukuran diameter 2-50 nm, jarak antar layer = 0,34 nm, dan memiliki panjang 5-10 μm . MWCNT merupakan allotrop karbon 1 dimensi yang terbentuk dari gabungan beberapa graphene yang digulung dengan luas permukaan 1300 m^2/g . CNT sendiri terdiri dari 3 jenis yaitu :

- *Single Walled Carbon Nano Tube (SWCNT)*
- *Double Walled Carbon Nano Tube (DWCNT)*
- *Multi Walled Carbon Nano Tube (MWCNT)*

MWCNT sendiri memiliki beberapa kelebihan diantaranya memiliki luas permukaan yang besar, kekuatan mekanik yang tinggi, konduktivitas termal dan elektrik tinggi (Saeed dan Ibrahim, 2013). Struktur MWCNT ditunjukkan pada Gambar 2.3.

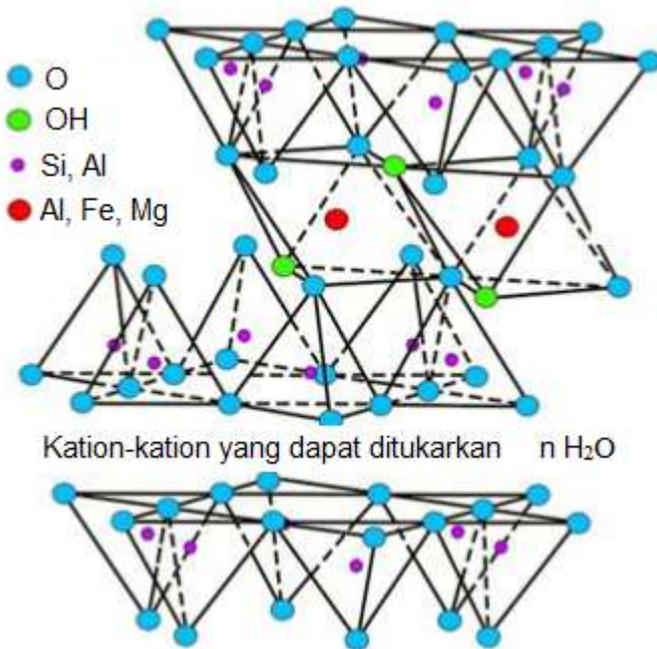


Gambar 2. 3 Struktur MWCNT (Dresselhaus dkk., 2003)

Beberapa tahun terakhir CNT diteliti oleh banyak ilmuwan dan dimanfaatkan dalam beberapa bidang karena kelebihan yang dimiliki oleh CNT itu sendiri. Cui dkk. (2011) telah meneliti peningkatan konduktivitas termal yang dialami oleh polimer komposit epoksi/MWCNT@SiO₂. Dengan adanya penambahan *filler* MWCNT@SiO₂ komposit tersebut mengalami peningkatan konduktivitas termal hingga 51% pada *loading filler* 0,5 wt.% dan 67% pada *loading filler* 1 wt.%. Sun dkk. (2012) meneliti tentang adsorpsi limbah cair U(VI) dengan material MWCNT yang telah dioksidasi dengan HNO₃ pekat. Liu dkk. (2016) meneliti tentang membran komposit Cs/SiO₂@CNT yang mampu digunakan sebagai membran polielektrolit dalam *fuel cell*. Ying dkk. (2017) telah melakukan penelitian tentang pembuatan polimer komposit dari Cs/Cs@CNT untuk diaplikasikan pada *fuel cell*, dimana polimer elektrolit ini menghasilkan daya listrik sebesar 47,5 mW cm⁻² dibandingkan membran kitosan murni sebesar 36,1 mW cm⁻². Dari beberapa penelitian diatas dapat disimpulkan bahwa CNT dapat digunakan sebagai *loading* pada matriks polimer dan mampu meningkatkan kinerja dari matriksnya.

2.4 Montmorillonite

Montmorillonite merupakan bagian dari kelompok mineral lempung yang biasa disebut “*smeectites*” atau “*smeectite clays*”. Montmorillonite paling sering digunakan sebagai lapisan silika untuk pembuatan komposit atau nanokomposit. Montmorillonite banyak ditemukan pada batuan bentonit dan sering disebut sebagai mineral jenis TOT (2:1) yang strukturnya tersusun dari dua lapisan tetrahedral dan satu lapisan oktahedral. Mineral ini memiliki rumus molekul $Al_{3,15}Mg_{0,85}Si_8O_{20}(OH)_4X_{0,85} \cdot nH_2O$ (Mulder, 1996), dengan struktur yang ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2. 4 Struktur montmorillonite (Silva, 2013)

Adapun kandungan-kandungan dari montmorillonite beserta sifat fisiknya ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Kandungan dan sifat fisik montmorilonite (Mulder, 1996)

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

Montmorilonite telah digunakan di banyak sistem polimer/silika karena montmorilonite memiliki luas permukaan yang besar sehingga dapat menghasilkan material dengan peningkatan sifat yang baik. Montmorilonite juga ramah lingkungan dan banyak ditemukan di alam (Sapalidis dkk., 2011). Selain itu, mineral lempung jenis montmorilonite memiliki gugus hidrofilik yang sifatnya atraktif terhadap matriks polimer dan memiliki stabilitas termal dan mekanik yang baik pada suhu tinggi. Namun, dalam penerapannya terutama dalam pembuatan membran komposit montmorillonite mengalami kesulitan dalam berinteraksi dengan matriks-matriks organik. Oleh karena itu, diperlukan adanya *modifier* terhadap montmorillonite tersebut (Husik dkk., 2013). Berbagai upaya telah dilakukan untuk memodifikasi montmorillonite diantaranya Hoidy dkk. (2009) telah melakukan modifikasi montmorillonite dengan menambahkan *Fatty Hydroxamic Acids* (FHAs) untuk menghasilkan material yang mampu berikatan dengan polimer organik membentuk *clay* polimer komposit. Abdullah dkk. (2011) telah melakukan modifikasi montmorillonite dengan garam fosfonium, *triisobutyl*

methylphosphonium tosylate yang menghasilkan ikatan baru pada permukaan montmorillonite.

2.5 Karakterisasi

2.5.1 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Menurut Dachriyanus (2004), spektrofotometer IR pada umumnya digunakan untuk: 1) menentukan gugus fungsi suatu senyawa organik, dan 2) mengetahui informasi struktur suatu senyawa organik dengan membandingkan daerah sidik jarinya.

Prinsip dari spektroskopi IR yaitu radiasi IR dilewatkan pada sampel. Sebagian dari radiasi IR diserap oleh sampel dan sebagian lainnya diteruskan. Jika frekuensi dari suatu vibrasi molekul spesifik dengan frekuensi radiasi IR yang langsung menuju molekul, molekul akan menyerap radiasi tersebut. Spektrum yang dihasilkan menggambarkan absorpsi dan transmisi molekular, membentuk sidik jari molekular suatu sampel. Karena bersifat sidik jari, tidak ada dua struktur molekular unik yang menghasilkan spektrum IR yang sama (Kencana, 2009).

Sistem optik spektrofotometer FTIR dilengkapi dengan cermin yang bergerak tegak lurus dan cermin diam. Dengan demikian radiasi IR akan menimbulkan perbedaan jarak yang ditempuh menuju cermin yang bergerak dan jarak cermin yang diam. Perbedaan jarak tempuh radiasi tersebut selanjutnya disebut sebagai retardasi (δ). Hubungan antara intensitas radiasi IR yang diterima detektor terhadap retardasi disebut sebagai interferogram. Sedangkan sistem optik dari Spektrofotometer IR yang didasarkan atas bekerjanya interferometer disebut sebagai sistem optik *Fourier Transform Infra Red*.

Cahaya tampak terdiri dari beberapa kisaran frekuensi elektromagnetik yang berbeda dimana setiap frekuensi bisa dilihat sebagai warna yang berbeda. Radiasi IR juga mengandung beberapa kisaran frekuensi tetapi tidak dapat dilihat oleh mata. Pengukuran pada spektrum IR dilakukan pada daerah cahaya IR tengah (*midinfrared*) yaitu pada panjang gelombang 2,5-50 μm atau bilangan gelombang 4000-200 cm^{-1} . Energi yang dihasilkan

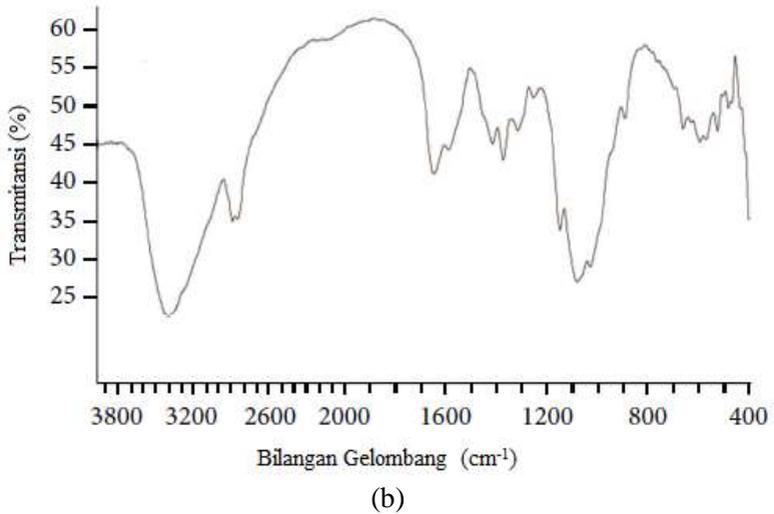
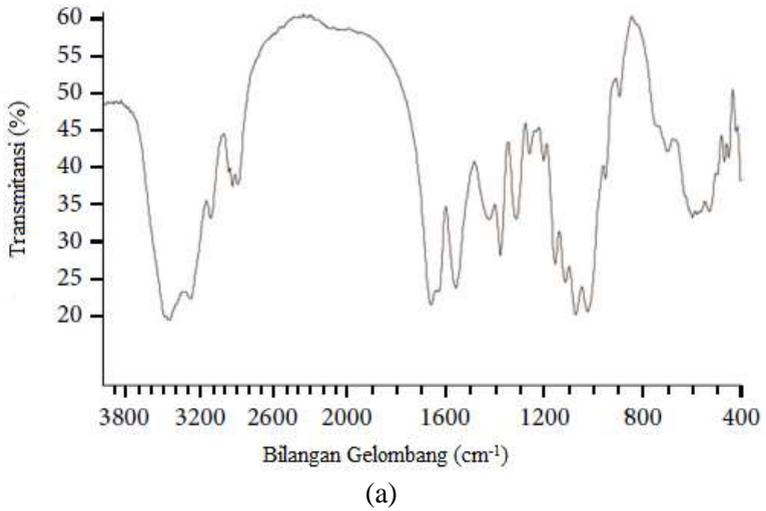
oleh radiasi ini akan menyebabkan vibrasi atau getaran pada molekul. Pita absorpsi IR sangat khas dan spesifik untuk setiap tipe ikatan kimia atau gugus fungsi. Metode ini sangat berguna untuk mengidentifikasi senyawa organik dan organometalik.

Ewing, G.W. (1985) menyatakan bahwa penyerapan radiasi IR ditentukan dari peningkatan energi vibrasi atau rotasi yang dihubungkan dengan ikatan kovalen, asalkan berupa perubahan momen dipol dari molekul. Ini berarti hampir seluruh molekul yang mengandung ikatan kovalen akan menunjukkan beberapa tingkat penyerapan tertentu dalam IR.

Jika suatu frekuensi tertentu dari radiasi IR dilewatkan pada sampel suatu senyawa organik maka akan terjadi penyerapan frekuensi oleh senyawa tersebut. Detektor yang ditempatkan pada sisi lain dari senyawa akan mendeteksi frekuensi yang dilewatkan pada sampel yang tidak diserap oleh senyawanya. Banyaknya frekuensi yang melewati senyawa (yang tidak diserap) akan diukur sebagai persen transmisi.

Dalam spektrum IR posisi puncak ditunjukkan sebagai bilangan gelombang. Suatu gugus fungsi terletak pada bilangan gelombang tertentu. Bilangan gelombang yang tinggi ($400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) sering disebut daerah gugus fungsional. Dalam daerah ini gugus-gugus fungsional yang penting seperti --OH , --NH , $\text{--C}\equiv\text{CH}$, dan --C=O menunjukkan puncak khas. Daerah $400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ disebut sebagai daerah sidik jari (*finger print region*) (Sastrawijaya dkk., 1985).

Pada penelitian ini matriks, *filler* dan membran komposit hasil sintesis akan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui terjadinya perubahan struktur melalui munculnya puncak-puncak spesifik pada bilangan gelombang tertentu. Pada Gambar 2.5 merupakan contoh spektra FTIR kitin dan kitosan yang terdapat perubahan intensitas puncak serapan kitosan pada serapan sekitar 1600 cm^{-1} . Perubahan tersebut menandakan bahwa telah terjadi proses deasetilasi (penghilangan gugus asetil) pada kitin.



Gambar 2. 5 (a) FTIR kitin, (b) FTIR kitosan (Trang dan Bao, 2015)

2.5.2 X-Ray Diffraction (XRD)

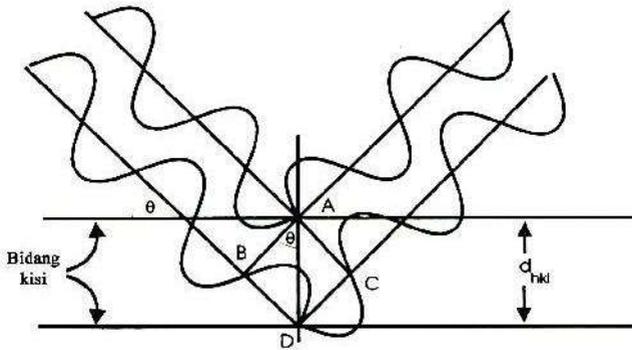
Difraksi sinar-X merupakan sebuah teknik karakterisasi untuk memperoleh informasi tentang struktur kristal padatan, komposisi dan keadaan material polikristalin. Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal maka sinar tersebut akan dipantulkan. Difraksi sinar X hanya akan terjadi pada sudut tertentu sehingga akan menghasilkan suatu pola tertentu. Pengukuran kristalinitas relatif dilakukan dengan membandingkan intensitas puncak pada sudut tertentu antara sampel dengan standar (Rakhmatullah, 2007). Pola difraksi dari suatu struktur kristal mengacu pada hukum Bragg yaitu :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Dengan :

- θ = sudut difraksi
- d = jarak antar bidang
- λ = panjang gelombang sinar
- n = orde difraksi

Bidang kristal dari suatu sampel akan memantulkan sinar X yang datang. Pola dan arah dari bidang kristal ini disebut indeks *millers*. Setiap kristal memiliki bidang kristal dengan posisi dan arah yang khas, sehingga jika disinari sinar X pada analisis XRD akan menghasilkan difraktogram yang khas pula. Selain untuk karakterisasi suatu mineral/kristal, kegunaan dan aplikasi XRD adalah membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, penentuan dimensi-dimensi sel satuan, menentukan struktur kristal dengan menggunakan *Rietveld refinement*, dan analisis kuantitatif dari mineral (Wardhani, 2015). Pola difraksi sinar X yang mengenai suatu sampel ditunjukkan pada Gambar 2.6.



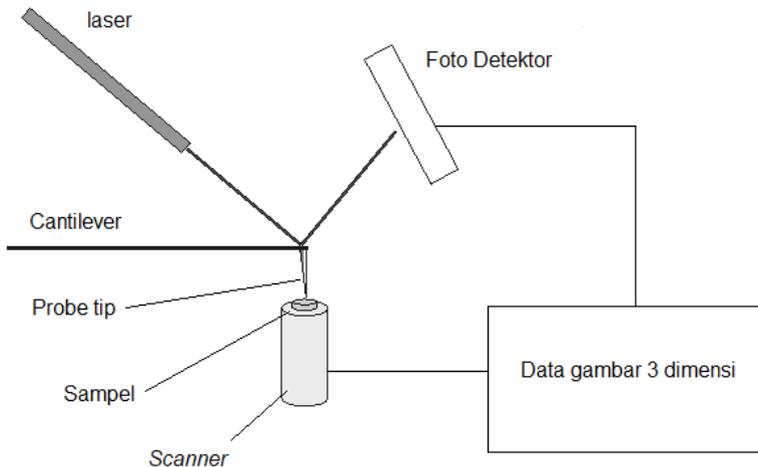
Gambar 2. 6 Difraksi sinar X (Wardhani, 2015)

2.5.3 Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic Force Microscopy adalah alat dengan prinsip gabungan dari profil *meter stylus* dan *microscopy scanning tunneling*. Alat ini dapat melakukan perbesaran hingga 1.000.000 kali pada tiga dimensi bidang yaitu bidang x, y, dan z. AFM dapat menyajikan informasi rinci mengenai karakter permukaan suatu bahan seperti tingkat kekasaran dan ukuran pori (Khulbe dkk., 2007).

Secara prinsip, AFM memanfaatkan gaya tarik menarik dan tolak menolak antara cantilever dan permukaan sampel. Gaya tarik menarik terjadi ketika jarak cantilever dan sampel menjauh, tetapi jarak cantilever dan sampel berdekatan maka akan terjadi gaya tolak menolak. Gaya-gaya tersebut menyebabkan perubahan posisi pada cantilever. Perubahan posisi pada cantilever selama meraba-raba (melakukan *scanning*) permukaan sampel ditangkap dengan laser dan menyebabkan perubahan pantulan laser pada *photodiode*. Perubahan posisi tangkapan laser pada *photodiode* diolah dengan rangkaian elektronik dan komputer yang kemudian diinterpretasikan dalam bentuk gambar 3 dimensi (Khulbe dkk., 2007).

Alat ini sering diaplikasikan pada beberapa industri diantaranya industri kimia, membran, polimer, elektronika, dan biomedis. Sampel yang dianalisis dapat berupa film, polimer, keramik, membran, komposit, kaca, logam, dan bahan-bahan semikonduktor. Analisis dengan AFM memberikan kelebihan yaitu dapat memberikan gambaran topografi dari suatu sampel secara akurat tanpa memerlukan preparasi sampel khusus. Namun, AFM memiliki beberapa kelemahan diantaranya, kecepatan *scanning*, dan penyempurnaan gambar cenderung lambat, serta sensitif terhadap getaran sehingga sedikit getaran dapat mempengaruhi hasil analisisnya (Khulbe dkk., 2007).



Gambar 2. 7 Prinsip kerja alat AFM (De Oliveira dkk., 2012)

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB III METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker (2000, 1000, 500, 300, 100, dan 50 mL), *blender*, timbangan analitik, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, *rubber bulb*, *hot plate*, termometer, pengaduk kaca, pengaduk besi, statif, indikator pH *universal*, kertas saring, corong kaca, erlenmeyer, kaca arloji, botol timbang, cawan petri, *magnetic stirrer*, ayakan 100 *mesh*, satu set alat *ultrasonic*, oven, cetakan akrilik, krusibel porselen, botol vial, dan oven vakum (Teknik Material dan Metalurgi ITS). Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (8400S Shimadzu) di Departemen Kimia ITS, *X-Ray Diffraction* (Philips X-Pert MPD) di Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS, serta *Atomic Force Microscopy* (AFM) di Laboratorium Energi ITS.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit udang (*Litopenaeus vannamei*), montmorillonite K-10 (Sigma-Aldrich), MWCNT (Sigma-Aldrich), pelet NaOH (99% p.a) (Merck), larutan HNO₃ 65% (Merck), larutan H₂SO₄ 98% (Smart Lab Indonesia), metanol (Merck), asam asetat glasial (Merck), larutan HCl 37% (Smart Lab Indonesia), N,N-Dimetilformamida (Merck), etanol anhidrat (Merck), larutan NH₃ 25% (Merck), anhidrat ftalat (Merck), dietil eter (Smart Lab Indonesia), serbuk ninhidrin, aqua DM, dan gas N₂.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitosan

3.2.1.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang

Kulit udang dan kepalanya yang telah dipisahkan dari dagingnya, dibersihkan dari kotoran-kotoran yang masih menempel. Selanjutnya kulit udang dikeringkan di bawah sinar matahari. Kulit udang yang sudah kering kemudian dihaluskan dengan *blender*. Serbuk kulit udang yang telah dihaluskan kemudian diayak dengan ayakan 100 *mesh*.

3.2.1.2 Deproteinasi

Serbuk udang kering dari hasil proses pengayakan, ditimbang dengan berat tertentu, kemudian dicampurkan ke dalam larutan NaOH 3,5% (b/v) dengan perbandingan 1:10 (gram serbuk/mL NaOH) pada suhu 65 °C dan kecepatan 400 rpm dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Campuran selanjutnya dipisahkan dengan cara disaring untuk memisahkan endapan dalam bentuk slurry, yang selanjutnya dicuci dengan aqua DM hingga pH netral. Endapan kemudian dioven pada suhu 105 °C selama 6 jam sehingga diperoleh serbuk kering. Serbuk kering yang diperoleh ditimbang dan dihitung persentase hasilnya dari berat awal. Serbuk kering diuji menggunakan ninhidrin untuk mengetahui bahwa serbuk tersebut tidak mengandung protein. Uji ninhidrin dilakukan dengan memberikan 10 tetes larutan ninhidrin 0,1% pada sampel kemudian dipanaskan selama 1-2 menit lalu didinginkan. Sampel masih mengandung protein apabila larutan berubah warna menjadi warna ungu.

3.2.1.3 Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan pada suhu 65 °C dengan larutan HCl 1 M. Serbuk kering hasil deproteinasi dicampur dengan larutan HCl 1 M dengan perbandingan 1:15 (gram serbuk/mL HCl). Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 400 rpm selama 30 menit. Setelah itu, campuran

disaring untuk memisahkan endapan yang selanjutnya dicuci dengan aqua DM hingga pH netral. Endapan kemudian dioven pada suhu 105 °C selama 6 jam sehingga diperoleh serbuk kitin kering, yang selanjutnya diidentifikasi dengan FTIR untuk mengetahui hasil yang diperoleh merupakan kitin atau bukan dengan melihat puncak khas untuk kitin pada bilangan gelombang tertentu.

3.2.1.4 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Kitin dicampur dengan larutan NaOH 50% (b/v) dengan perbandingan 1:10 (gram kitin/mL NaOH) dan dipanaskan pada suhu 120 °C sambil diaduk selama 4 jam. Slurry yang dihasilkan kemudian disaring serta dinetralkan pH-nya menggunakan aqua DM. Slurry selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 6 jam sehingga diperoleh serbuk kitosan murni. Tahap berikutnya adalah analisis dengan FTIR untuk mengetahui puncak serapan yang khas dari kitosan.

3.2.2 Modifikasi Kitosan dengan Anhidrat Ftalat

Sebanyak 23,7 gram serbuk kitosan direaksikan dengan 64,5 gram anhidrat ftalat dalam 100 mL N,N-Dimetilformamida pada suhu 130 °C selama 5 jam dibawah aliran gas nitrogen. Setelah reaksi selesai, campuran dituangkan ke dalam air es untuk memperoleh endapan NPHCs. Endapan tersebut kemudian disaring dan dimurnikan dengan metanol dan dietil eter. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan FTIR.

3.2.3 Sintesis *Filler* MWCNT/MMT

Sebanyak 1 gram MWCNT didispersikan ke dalam campuran HNO₃/H₂SO₄ dengan perbandingan 3:1 (v/v) pada suhu 100 °C selama 6 jam. Setelah reaksi, campuran didinginkan pada suhu ruang lalu dituangkan ke dalam 1000 mL aqua DM. Campuran tersebut kemudian disaring dan dinetralkan lagi dengan aqua DM hingga diperoleh endapan hitam netral. Endapan hitam didispersikan ke dalam 100 mL HCl 12 M selama 12 jam pada suhu

100 °C. Suspensi tersebut kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu 100 °C selama 10 jam dengan oven vakum, sehingga diperoleh serbuk hitam kering. Selanjutnya, serbuk hitam didispersikan ke dalam campuran etanol anhidrat, NH_4OH , aqua DM dengan perbandingan 20:1:10 (v/v/v) dan diultrasonik selama 30 menit. Sebanyak 1 gram MMT ditambahkan ke dalam campuran tersebut dan dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* selama 12 jam pada suhu ruang. Campuran kemudian disaring dan endapannya diambil. Endapan tersebut kemudian diultrasonik selama 15 menit dalam N,N-Dimetilformamida. Setelah diultrasonik, campuran disaring dan dikeringkan pada suhu 70 °C selama 12 jam dengan oven vakum. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi dengan FTIR dan XRD.

3.2.4 Fabrikasi Membran Kitosan Termodifikasi Anhidrat Ftalat (Membran Cs/NPHCs)

Sebanyak 2 gram serbuk kitosan murni dilarutkan dalam 80 mL larutan asam asetat 2% (v/v) dalam *beaker glass* kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya larutan diultrasonik selama 30 menit agar seluruh serbuk kitosan terdispersi sempurna. Di *beaker glass* lain, dilarutkan serbuk NPHCs sebanyak 0,05 gram dalam 10 mL N,N-Dimetilformamida selama 30 menit menggunakan *magnetic stirrer*. Tahap berikutnya larutan NPHCs dituangkan ke dalam larutan kitosan murni dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah pengadukan, campuran diultrasonik selama 30 menit agar kedua campuran terlarut secara sempurna. Campuran kemudian dituang dalam cetakan akrilik yang rata dan bersih lalu dikeringkan pada suhu kamar selama 2 minggu hingga didapatkan membran kering. Selanjutnya, membran direndam dalam larutan NaOH 1 M selama 15 menit kemudian membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Untuk tahap akhir, membran direndam dalam larutan H_2SO_4 1 M selama 12 jam lalu dinetralkan dengan aqua DM dan dikeringkan pada suhu kamar. Membran yang telah kering kemudian dikarakterisasi dengan

FTIR, XRD, dan *Atomic Force Microscopy* (AFM). Pada penelitian ini campuran kitosan murni dan NPHCs bertindak sebagai matriks. Membran Cs/NPHCs akan digunakan sebagai membran pembanding.

3.2.5 Fabrikasi Membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT

Sebanyak 2 gram kitosan murni dilarutkan dalam 80 mL larutan asam asetat 2% (v/v) pada *beaker glass* 1 disertai pengadukan dengan *magnetic stirrer* dan diultrasonik selama 30 menit. Pada *beaker glass* 2, serbuk NPHCs sebanyak 0,05 gram dilarutkan dalam 10 mL N,N-Dimetilformamida selama 30 menit dengan *magnetic stirrer*. Kedua larutan ini dicampurkan lalu diultrasonik selama 30 menit untuk mendapatkan larutan Cs/NPHCs homogen. Pada *beaker glass* 3, *filler* MWCNT/MMT dengan variasi massa (2, 4, 6, 8, dan 10% dari massa matriks) didispersikan dalam 10 mL larutan asam asetat 2% lalu diultrasonik selama 30 menit sehingga didapatkan suspensi *filler*. Tahap berikutnya suspensi *filler* dan larutan Cs/NPHCs dicampurkan selama 30 menit. Campuran yang telah homogen dituang dalam cetakan akrilik dan dikeringkan pada suhu ruang selama 2 minggu. Membran komposit yang telah kering direndam dalam larutan NaOH 1 M selama 15 menit kemudian membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Untuk tahap akhir, membran direndam dalam larutan H₂SO₄ 1 M selama 12 jam lalu dinetralkan dengan aqua DM dan dikeringkan pada suhu kamar kemudian dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan *Atomic Force Microscopy* (AFM).

3.3 Karakterisasi

3.3.1 *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Pada penelitian ini material yang berupa serbuk padatan dan membran komposit semuanya dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada. Sebelum dilakukan analisis dengan FTIR, sampel-sampel terlebih dahulu ditambahkan serbuk KBr. Keduanya dicampur dan digerus hingga

membentuk serbuk halus homogen. Selanjutnya, serbuk *dipress* hingga membentuk pelet tipis dan dianalisis pada rentang bilangan gelombang 4000 - 400 cm^{-1} .

3.3.2 *X-Ray Diffraction (XRD)*

Tingkat kristalinitas tiap bahan, membran Cs/NPHCs dan membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT dianalisis dengan XRD. Sampel yang akan dianalisis harus dalam keadaan kering dan diletakkan pada *pin stub holder*. Analisis dilakukan pada sudut pendek $2\theta = 5-60^\circ$ dengan radiasi sinar Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,154056 \text{ \AA}$). Kristalinitas ditentukan dengan cara membandingkan intensitas masing-masing sampel sebelum dan sesudah dilakukan modifikasi dan diperoleh derajat kristalinitas (%) yang diolah menggunakan aplikasi Match.

3.3.3 *Atomic Force Microscopy (AFM)*

Karakterisasi topografi menggunakan alat *Atomic Force Microscopy (AFM)* dilakukan pada membran Cs/NPHCs dan membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT. Mula-mula membran dipotong dengan ukuran 1 cm x 1 cm dan ditempatkan pada sampel *holder* lalu dideteksi pada skala nanometer. Karakteristik topografi membran dapat ditentukan melalui nilai kekasaran permukaan masing-masing membran.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

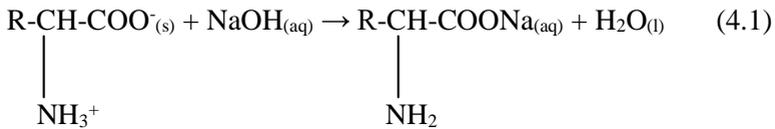
Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT dengan berbagai komposisi *filler*. Pada bab ini akan dibahas proses penelitian dari tahap awal sampai akhir pembuatan membran komposit. Tahap-tahap penelitian ini diantaranya pertama, isolasi kitosan dari limbah kulit udang. Kedua, modifikasi kitosan dengan anhidrat ftalat menghasilkan *N-Phthaloyl Chitosan* (NPHCs). Untuk memastikan terbentuknya matriks kitosan dan NPHCs dapat diamati dari spektra FTIR serta estimasi derajat deasetilasi dari kitosan hasil sintesis dihitung dengan menggunakan metode *baseline*. Tahap ketiga adalah proses sintesis *filler* MWCNT/MMT, dimana MMT akan dimodifikasi dengan MWCNT melalui metode sol-gel. Tahap keempat, sintesis membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT dengan variasi jumlah *filler*. Tahap terakhir adalah karakterisasi, dimana membran komposit yang telah berhasil disintesis akan diuji untuk mengetahui sifat dan karakteristiknya.

4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

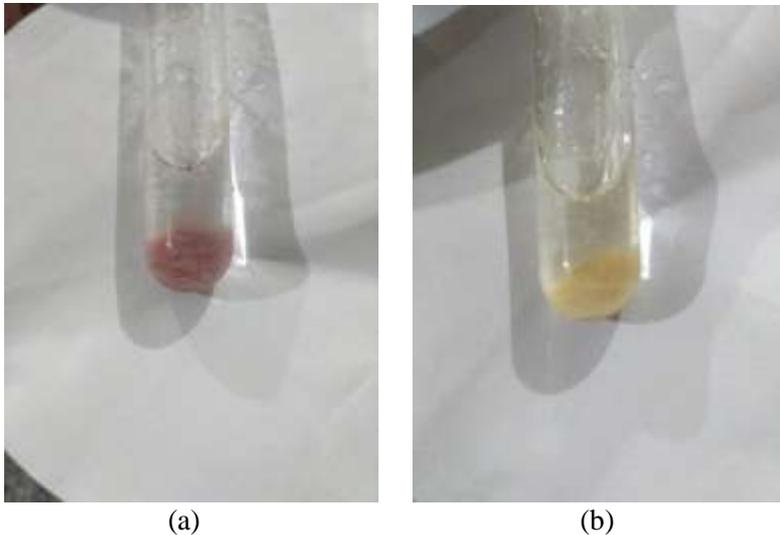
4.1.1 Ekstraksi Kitin

Pada penelitian ini kulit udang yang digunakan berasal dari udang jenis *Litopenaeus vannamei*. Untuk memperoleh kitosan dari limbah kulit udang, langkah awalnya adalah mendapatkan senyawa intermediet berupa kitin. Kitin memiliki kerangka dasar yang sama dengan kitosan dengan rantai utama cincin selulosa, namun ada sedikit perbedaan pada gugus rantai sampingnya. Proses ekstraksi kitin dari kulit udang, melalui dua tahapan yakni deproteinasi dan demineralisasi. Tahap deproteinasi bertujuan untuk menghilangkan protein dalam serbuk kulit udang, telah diketahui dalam beberapa studi bahwa kandungan protein dalam kulit udang adalah 20-40% (de Queiroz Antonino dkk., 2017). Tahap ini diawali dengan melarutkan kulit udang yang telah

dihaluskan dalam larutan NaOH pada konsentrasi 3,5% (b/v) dengan perbandingan 1:10 (gram serbuk/mL NaOH) dan kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 400 rpm selama 2 jam pada suhu 65 °C (Purwanto, 2015). Kondisi ini merupakan kondisi optimum untuk reaksi deproteinasi sehingga menyebabkan terjadinya pemutusan protein menghasilkan Na-proteinat yang dapat larut dalam air, sedangkan kitin sendiri tidak dapat larut dalam air. Reaksinya adalah sebagai berikut :



Penggunaan larutan NaOH dengan konsentrasi dan suhu yang tinggi diperlukan agar proses penghilangan protein semakin efektif dan mempercepat terjadinya proses deasetilasi (Fitriyatul dkk., 2017). Proses pengadukan dan pemanasan bertujuan untuk mempercepat pengikatan ujung rantai protein dengan NaOH sehingga proses degradasi protein berlangsung sempurna. Pemisahan protein dari serbuk kulit udang ditandai dengan adanya busa, warna larutan yang awalnya tidak berwarna menjadi merah kecoklatan dan berbau khas yang menyengat. Padatan yang diperoleh dicuci dengan aqua DM hingga pH netral. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan NaOH yang masih tersisa dalam padatan. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 105 °C selama 6 jam sehingga diperoleh serbuk hasil deproteinasi. Serbuk hasil deproteinasi kemudian diuji secara kualitatif dengan menambahkan larutan ninhidrin 0,1% pada sampel lalu dilakukan pemanasan. Hasil pengujian menunjukkan serbuk hasil deproteinasi sudah tidak terdapat lagi kandungan protein apabila tidak terjadi perubahan warna menjadi warna ungu setelah penambahan larutan ninhidrin. Hasil uji ninhidrin dapat dilihat pada Gambar 4.1.

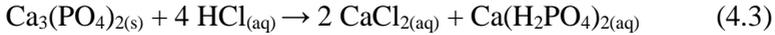
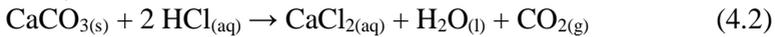


Gambar 4.1 (a) Hasil uji ninhidrin serbuk kulit udang sebelum deproteinasi, dan (b) sesudah deproteinasi

Mula-mula serbuk kulit udang ditimbang secara bertahap dengan total massa sebesar 609,9231 gram, setelah melalui tahap deproteinasi, rendemen ditimbang secara bertahap dan diperoleh rendemen sebesar 348,0893 gram atau 57,071% kulit udang tanpa protein. Pengurangan massa yang terjadi mengindikasikan bahwa 42,929% kandungan protein yang ada dalam serbuk kulit udang telah bereaksi dengan larutan NaOH.

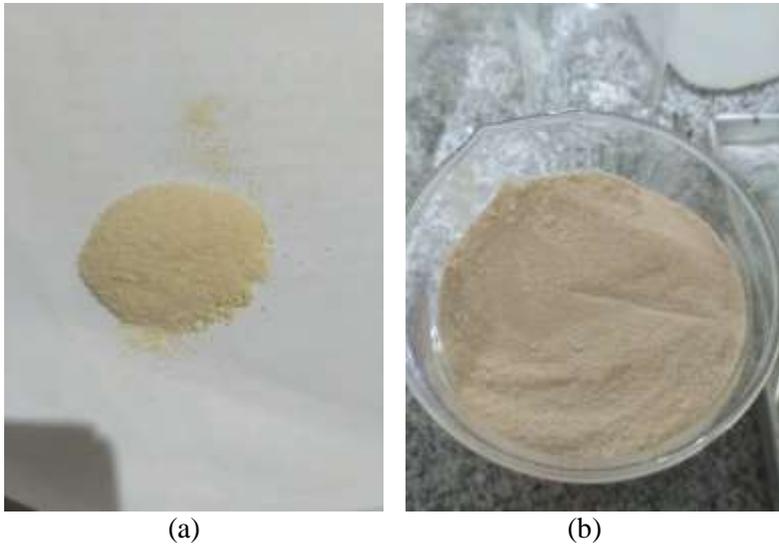
Tahap selanjutnya setelah tahap deproteinasi adalah tahap demineralisasi yang bertujuan untuk menghilangkan senyawa-senyawa anorganik dan mineral pada kulit udang. Menurut Arbia dkk. (2013) kulit *Crustacea* umumnya mengandung 30-50% mineral dari bobot kering, dengan mineral terbanyak berupa CaCO_3 . Selain itu, terdapat pula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dengan kadar 8-10% dari total bahan anorganik. Kandungan mineral tersebut dapat dihilangkan dengan mereaksikan serbuk kulit udang hasil deproteinasi dengan larutan HCl 1 M. Reaksi yang terjadi pada

tahap demineralisasi adalah sebagai berikut (Younes dan Rinaudo, 2015) :



Mineral yang terkandung dalam kulit udang dapat bereaksi dengan larutan HCl sehingga terjadi pemisahan mineral dari kulit udang tersebut. Reaksi antara CaCO_3 dengan HCl menyebabkan terjadinya pembentukan gas CO_2 yang ditandai dengan adanya gelembung-gelembung gas pada saat penambahan larutan HCl ke dalam sampel kulit udang, dan terbentuknya garam kalsium yang larut dalam air, serta $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ akan membentuk larutan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Hal tersebut menunjukkan bahwa telah terjadi proses pemisahan mineral pada limbah kulit udang tersebut. Menurut Percot dkk. (2003), demineralisasi secara umum dilakukan dengan larutan HCl atau larutan asam lain seperti larutan H_2SO_4 1 M. Keefektifan HCl dalam melarutkan mineral terutama kalsium adalah 10% lebih tinggi daripada H_2SO_4 . Kondisi optimum untuk tahap demineralisasi dapat dilakukan dengan mereaksikan serbuk hasil deproteinasi dan larutan HCl 1 M dengan perbandingan 1:15 (gram serbuk/mL HCl) pada kecepatan pengadukan 400 rpm, suhu 65°C selama 30 menit. Setelah reaksi, padatan dicuci dengan aqua DM untuk menghilangkan sisa HCl dan mineral terlarut. Pada proses demineralisasi ini, larutan asam yang digunakan tidak boleh terlalu tinggi karena akan menyebabkan kerusakan pada struktur utama kitin sehingga tidak membentuk polimer secara utuh (Purwanto, 2015).

Dari hasil tahap demineralisasi menunjukkan penurunan massa sampel sebesar 203,4084 gram dari massa hasil deproteinasi 348,0893 gram menjadi 144,6809 gram. Hasil dari tahap demineralisasi disebut juga dengan kitin yang memiliki ciri fisik berupa serbuk halus yang berwarna coklat muda. Perubahan warna yang terjadi mengindikasikan terdegradasinya mineral yang terdapat dalam sampel kulit udang saat proses demineralisasi ditunjukkan pada Gambar 4.2.



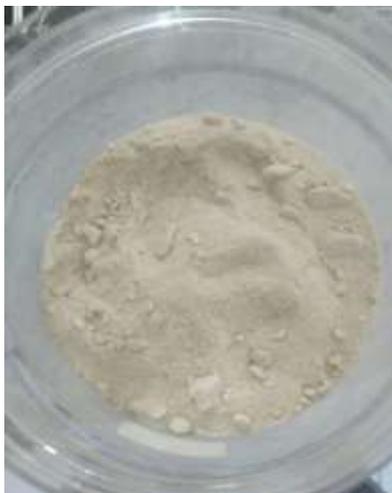
Gambar 4.2 (a) Hasil deproteinasi, dan (b) hasil demineralisasi

4.1.2 Tahap Deasetilasi Kitin

Tahapan akhir untuk memperoleh serbuk kitosan murni adalah proses deasetilasi. Tahapan ini merupakan transformasi kitin menjadi kitosan melalui proses penghilangan gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) dari kitin menggunakan larutan basa kuat yaitu larutan NaOH berkonsentrasi tinggi sehingga terjadi pemutusan gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) pada atom nitrogen menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$). Berdasarkan gambaran struktur molekul, kitosan merupakan turunan kitin yang keduanya sama-sama memiliki kerangka dasar rantai biopolimer polisakarida dan bersifat semikristalin.

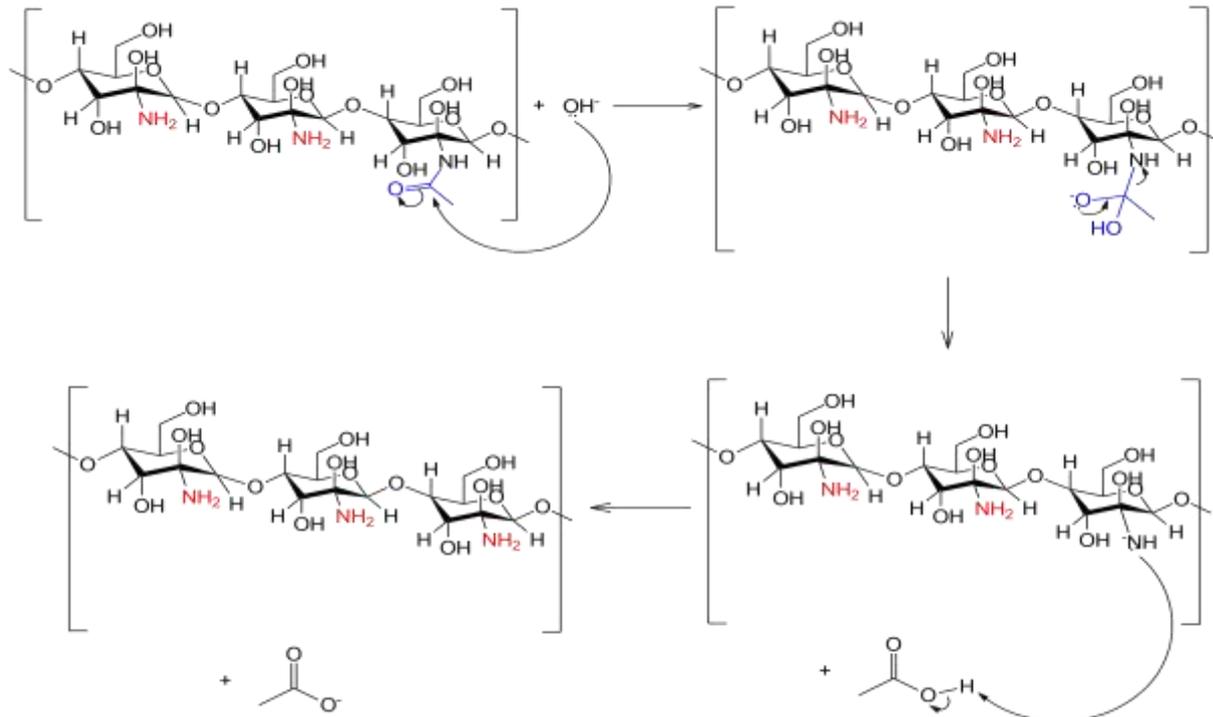
Pada tahap deasetilasi ini, untuk memutus gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) dari rantai samping struktur, kitin direaksikan dengan larutan NaOH 50% (b/v) dengan perbandingan 1:10 (gram serbuk/mL NaOH) sambil dipanaskan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Kondisi ini merupakan kondisi optimum untuk reaksi deasetilasi kitin. Proses

pemanasan pada suhu tinggi yang dilakukan dapat mempercepat reaksi deasetilasi hal ini disebabkan karena molekulnya bergerak semakin cepat dan tidak beraturan (Hong dkk., 2002). Penggunaan larutan alkali dengan konsentrasi dan suhu tinggi selama proses deasetilasi juga dapat mempengaruhi besarnya derajat deasetilasi yang dihasilkan. Derajat deasetilasi yang tinggi (semakin banyak gugus asetil yang putus pada kitin) mengakibatkan kitosan mudah larut dalam asam-asam organik seperti asam asetat ataupun asam formiat (Apriani dkk., 2012). Kitosan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Kitosan

Reaksi pembentukan kitosan dari kitin merupakan reaksi hidrolisis amida oleh suatu basa. Kitin bertindak sebagai amida dan NaOH sebagai basanya. Mula-mula terjadi reaksi adisi, pada gugus OH^- sebagai nukleofil menyerang gugus karbonil yang bertindak sebagai elektrofil pada gugus $-\text{NHCOCH}_3$ kemudian terjadi eliminasi gugus $-\text{CH}_3\text{COO}^-$ sehingga dihasilkan suatu amina yaitu kitosan (Fitriyatul dkk., 2017). Mekanisme reaksi transformasi kitin menjadi kitosan dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Mekanisme reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan (Champagne, 2008).

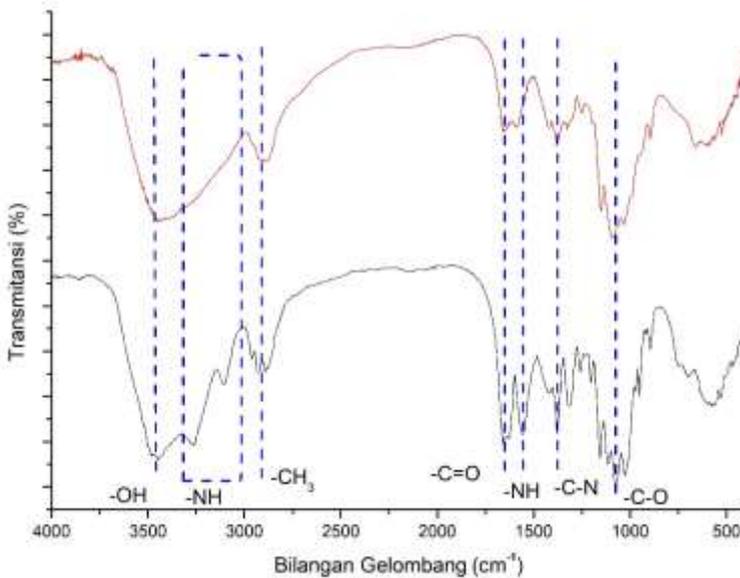
Langkah akhir dari tahap deasetilasi adalah mengeringkan padatan hasil deasetilasi dalam oven pada suhu 105 °C selama 6 jam dimana akan diperoleh serbuk kuning muda yang lebih halus daripada kitin. Rendemen yang diperoleh dari tahap ini adalah 103,2768 gram dari massa kitin yang digunakan 144,6809 gram. Hasil akhir keseluruhan tahap dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Persen kehilangan berat dari isolasi kitosan

No	Proses	Massa yang diperoleh (gram)	Kehilangan berat dari massa awal (%)
1	Kulit Udang	609,9231	-
2	Deproteinasi	348,0893	42,93
3	Demineralisasi	144,6809	76,28
4	Deasetilasi	103,2768	83,07

4.2 Karakterisasi FTIR Kitin dan Kitosan

Untuk memastikan hasil sintesis yang diperoleh kitin atau kitosan dapat dilakukan menggunakan FTIR secara kualitatif maupun kuantitatif. Uji kualitatif dapat dilihat dari serapan-serapan gugus fungsi dari kitin dan kitosan sedangkan uji kuantitatif dilakukan dengan menentukan derajat deasetilasi (DD) dari kitosan melalui metode *baseline*. Gambar 4.5 memperlihatkan hasil karakterisasi FTIR antara kitin dan kitosan. Berdasarkan Gambar 4.5 terlihat bahwa pada spektra FTIR kitin muncul puncak serapan pada bilangan gelombang 3447 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus hidroksil ($-\text{OH}$). Serapan 1665 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus karbonil ($-\text{C}=\text{O}$). Bilangan gelombang 2891 cm^{-1} merupakan serapan dari gugus metil ($-\text{CH}_3$). Serapan pada bilangan gelombang 3266, 3103, 1557 cm^{-1} merupakan serapan dari gugus $-\text{NH}$ yang terikat pada gugus asetil ($-\text{NHCOCH}_3$).



Gambar 4.5 Spektra FTIR kitin (—) dan kitosan (—)

Bilangan gelombang 1034 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari cincin glukopiranososa ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$). Vibrasi ulur dari $-\text{C}-\text{N}$ ditunjukkan pada serapan 1379 cm^{-1} . Bilangan gelombang 1074 cm^{-1} dan 1157 cm^{-1} merupakan serapan khas dari $-\text{C}-\text{O}$. Serapan untuk kitosan hampir sama dengan serapan pada kitin hanya mengalami beberapa pergeseran pada bilangan gelombang tertentu. Pergeseran yang terjadi diantaranya gugus $-\text{OH}$ bergeser ke bilangan gelombang yang lebih kecil yaitu 3433 cm^{-1} dan puncak serapannya lebih lebar. Hal ini disebabkan berkurangnya gugus $-\text{NH}$ pada $-\text{NHCOCH}_3$ yang semula bertumpang tindih dengan serapan $-\text{OH}$. Berkurangnya intensitas pita serapan $-\text{C}=\text{O}$ dan amida II pada kitosan menunjukkan bahwa proses deasetilasi telah berhasil (Trung dan Nguyen, 2015). Serapan gugus fungsi kitosan dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Jenis vibrasi gugus fungsi yang terdapat dalam kitosan

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis Vibrasi	Gugus Yang Bervibrasi
Kitin	Kitosan		
3446	3433	Ulur	-OH
2891	2886	Ulur	-C-H
1655	1653	Ulur	-C=O
3266, 3103	-	Ulur	-NH (-NHCOCH ₃)
1557	1587	Tekuk	Amida II
1379	1383	Ulur	-C-N
1157	1151	Ulur	-C-O

Pengukuran secara kuantitatif dapat dilakukan dengan cara menghitung derajat deasetilasi dari kitosan. Derajat deasetilasi adalah suatu parameter mutu kitosan yang menunjukkan pengurangan gugus asetil dari kitin menjadi kitosan. Semakin banyak gugus asetil yang dilepas, maka semakin tinggi pula tingkat derajat deasetilasinya, dan hal ini mengindikasikan bahwa kemurnian kitosan semakin tinggi (Umar, 2015). Tingginya derajat deasetilasi sangat menentukan sifat kimia dan fisika dari kitosan. Tingginya derajat deasetilasi dapat meningkatkan sudut kontak terhadap air dan suhu dekomposisi (Yuan dkk., 2011). Salah satu teknik penentuan derajat deasetilasi kitosan menggunakan FTIR adalah dengan metode *baseline*. Metode ini dilakukan dengan membandingkan pita serapan gugus amida yang terikat pada cincin N-asetilglukosamina (1655 cm⁻¹) dan gugus hidroksil (3450 cm⁻¹) (Jenings dan Bumgardner, 2017). Derajat deasetilasi dapat dihitung melalui persamaan berikut :

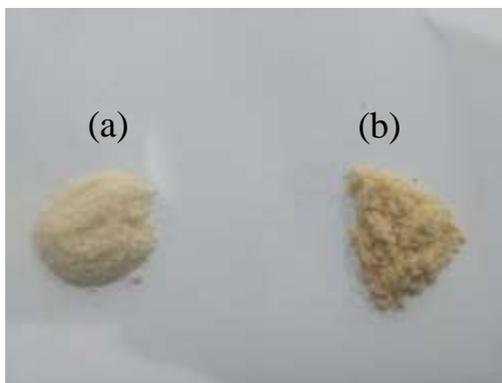
$$\%DD = 100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{100}{1,33} \right) \quad (4.4)$$

Berdasarkan perhitungan tersebut (pada Lampiran D) telah diketahui derajat deasetilasi kitosan hasil sintesis adalah 82,58%.

4.3 Modifikasi Kitosan dengan Anhidrat Ftalat

Pada penelitian ini kitosan/anhidrat ftalat (NPHCs) hasil sintesis digunakan sebagai material *blend* dengan kitosan murni. Penambahan NPHCs pada membran kitosan murni diharapkan dapat meningkatkan beberapa sifat fisik dari membran komposit. Dengan adanya gugus ftalat yang terinkorporasi dengan struktur kitosan juga diharapkan dapat menambah sisi aktif gugus penerima proton yang dapat diaplikasikan untuk membran sel bahan bakar.

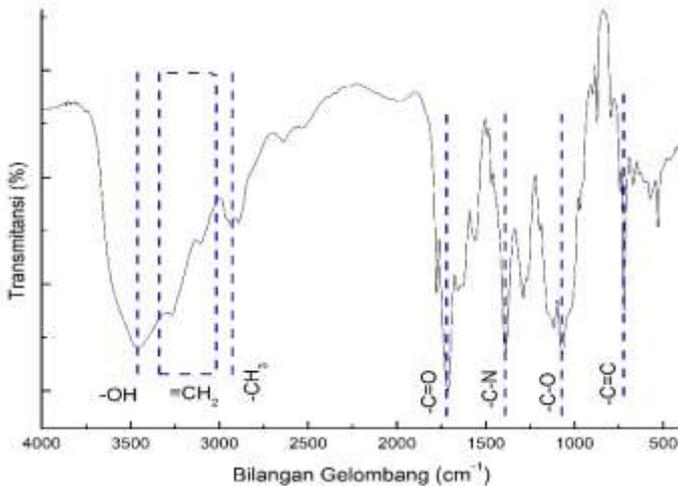
Modifikasi kitosan dengan anhidrat ftalat dilakukan dengan cara mereaksikan kitosan dengan anhidrat ftalat pada sistem refluks menggunakan N,N-DMF pada suhu 130 °C selama 5 jam dan dialiri dengan gas nitrogen (Muthumeenal dkk., 2016). Mula-mula, kitosan berwarna kuning muda dan anhidrat ftalat berwarna putih, setelah direaksikan diperoleh serbuk NPHCs berwarna kuning tua. Hal ini menandakan bahwa telah terjadi reaksi antara kitosan dan anhidrat ftalat. Pada proses ini, telah diketahui bahwa gugus ftalat dapat bereaksi dengan gugus $-NH_2$ pada kitosan dengan cara memecah ikatan hidrogen intermolekular dan intramolekular. Hilangnya dua atom hidrogen pada gugus amina kitosan menyebabkan kerusakan struktur kristalin dari kitosan itu sendiri (Chen dkk., 2013). Kitosan/anhidrat ftalat hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 (a) Serbuk kitosan, (b) serbuk NPHCs

4.3.1 Karakterisasi FTIR Kitosan/Anhidrat Ftalat (NPHCs)

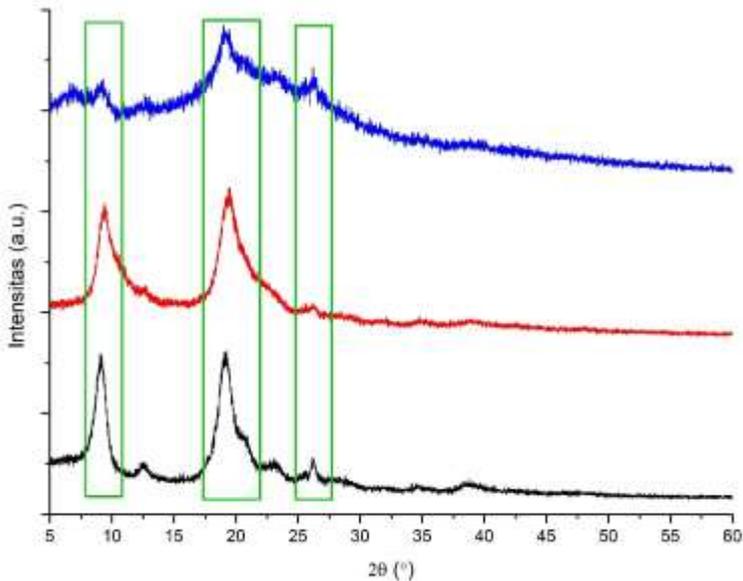
Hasil FTIR dari NPHCs ditunjukkan pada Gambar 4.7. Serapan-serapan yang muncul pada NPHCs diantaranya serapan pada bilangan gelombang 3449 cm^{-1} merupakan serapan khas dari gugus hidroksil ($-\text{OH}$), bilangan gelombang 2992 cm^{-1} adalah serapan dari $-\text{CH}_3$. Bilangan gelombang 3107 dan 3267 cm^{-1} merupakan serapan khas dari gugus $=\text{CH}_2$. Gugus karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) terdeteksi pada bilangan gelombang 1712 cm^{-1} . Gugus $-\text{C}-\text{N}$ dan $-\text{C}-\text{O}$ pada kitosan juga terdeteksi lagi masing-masing pada bilangan gelombang 1390 dan 1070 cm^{-1} . Cincin aromatik $-\text{C}=\text{C}$ muncul pada serapan 723 cm^{-1} yang dikonfirmasi pada serapan 1632 cm^{-1} (serapan khas ikatan rangkap). Jika dibandingkan dengan kitosan, serapan gugus karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) pada NPHCs lebih tajam dan bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar dari 1653 cm^{-1} ke 1712 cm^{-1} . Hal ini disebabkan adanya dua gugus karbonil dari anhidrat ftalat yang menempel pada struktur utama kitosan (Padaki dkk., 2011). Dengan adanya puncak serapan baru menunjukkan gugus ftalat telah tersubstitusi dalam struktur kitosan.



Gambar 4.7 Spektra FTIR NPHCs

4.4 Karakterisasi XRD Matriks

Pada penelitian ini matriks yang digunakan juga dianalisis menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui perubahan tingkat kristalinitas yang terjadi setelah adanya modifikasi. Hasil uji XRD dari kitin, kitosan, dan NPHCs ditunjukkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Difraktogram sinar X : kitin (—), kitosan (—), NPHCs (—)

Pada Gambar 4.8 puncak difraksi khas kitin yang muncul pada $2\theta = 9^\circ$, 20° , dan 26° memiliki intensitas yang tajam dan tinggi. Ini menunjukkan adanya struktur kristal α -kitin dengan tingkat kristalinitas yang tinggi. Kitosan dan NPHCs juga memiliki puncak difraksi mayor yang sama dengan kitin yaitu pada $2\theta = 9^\circ$, 20° , dan 26° . Namun, puncak-puncak khas difraksinya yang menjadi semakin rendah dan lebar menunjukkan tingkat kristalinitasnya juga semakin rendah (tingkat amorfnya tinggi).

Puncak difraksi tersebut tidak mengalami perubahan menandakan bahwa proses modifikasi yang dilakukan tidak merusak struktur asli dari kitosan (Trung dan Nguyen, 2015). Hubungan antara tingginya tingkat kristalinitas dengan mudah/tidaknya suatu material diinkorporasikan dengan material yang lain adalah semakin rendah tingkat kristalinitasnya maka semakin mudah untuk diinkorporasikan dengan material lain. Hal ini disebabkan kisi kristalnya menjadi semakin tidak teratur dan renggang (banyak ruang kosong) sehingga material lain dapat mengisi ruang kosong tersebut (Yusuf dkk., 2016). Dalam penelitian ini NPHCs memiliki tingkat kristalinitas paling rendah yang disebabkan oleh dua atom hidrogen dari kitosan (atom hidrogen pada gugus $-NH_2$) telah tersubstitusi gugus ftalat sehingga mengurangi jumlah ikatan hidrogen dari kitosan. Berkurangnya jumlah ikatan hidrogen dari kitosan dan struktur gugus ftalat yang besar mengakibatkan kristalinitasnya semakin rendah. Kristalinitas kitin, kitosan, dan NPHCs dikonfirmasi pada Tabel 4.3 yang menunjukkan nilai derajat kristalinitas masing-masing sampel.

Tabel 4.3 Data derajat kristalinitas sampel kitin, kitosan, NPHCs

No	Jenis sampel	Derajat kristalinitas (%)
1	Kitin	30,06
2	Kitosan	24,05
3	NPHCs	9,64

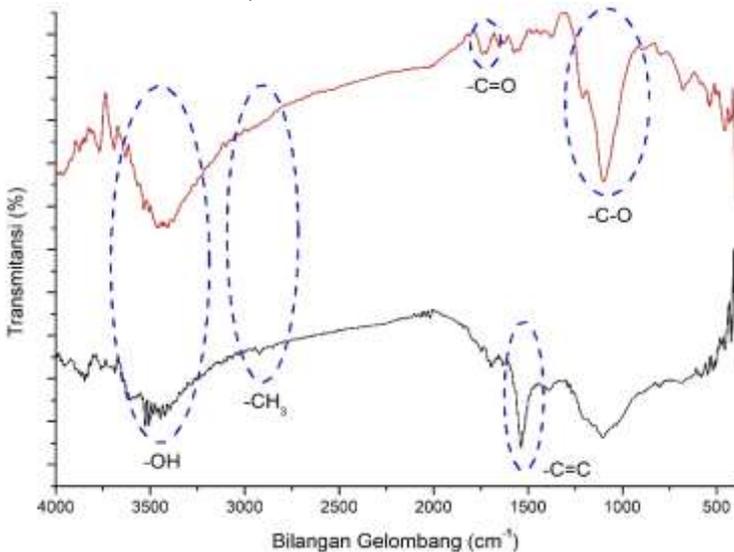
Derajat kristalinitas di atas ditentukan menggunakan aplikasi Match menunjukkan sampel kitosan dan NPHCs memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan dengan sampel kitin yaitu 24,05% dan 9,64%. Hal ini membuktikan modifikasi yang dilakukan pada kitin telah berhasil.

4.5 Sintesis *Filler* MWCNT/MMT

Pada penelitian ini *filler* yang digunakan adalah *filler* MWCNT/MMT. *Filler* ini disintesis melalui metode sol-gel seperti yang telah dikemukakan oleh Cui dkk. (2011). Mula-mula 1 gram MWCNT murni dimodifikasi dahulu menjadi O-MWCNT (*oxidized multi walled carbon nanotube*) dengan cara mereaksikan MWCNT menggunakan campuran $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 : 1$ (v/v) pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Campuran HNO_3 dan H_2SO_4 digunakan sebagai oksidator dalam penelitian ini. Suspensi yang dihasilkan didinginkan pada suhu ruang terlebih dahulu lalu dituangkan ke dalam aqua DM untuk dinetralkan. Setelah didapatkan residu hitam netral, residu tersebut disuspensikan kembali dalam HCl 12 M pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Setelah reaksi selesai residu dikeringkan secara vakum selama 10 jam pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pada tahap ini serbuk hitam yang diperoleh merupakan O-MWCNT. Untuk mengetahui telah terbentuknya O-MWCNT maka dianalisis dengan FTIR dan XRD. Modifikasi MWCNT menjadi O-MWCNT dilakukan untuk menambah gugus hidrofilik pada MWCNT sehingga lebih mudah untuk diinkorporasikan dengan material lain yang memiliki banyak gugus hidrofilik seperti MMT. Pada dasarnya MWCNT memiliki ikatan van der Waals yang sangat kuat di setiap lapisannya dan membutuhkan energi yang besar untuk memutus ikatannya terutama ikatan C-C ($E = 5,76 \times 10^{19}$ Joule), sehingga sangat penting dilakukan modifikasi terlebih dahulu pada MWCNT (Cumings dan Zettl, 2000). Setelah tahap tersebut selesai, O-MWCNT diultrasonik dalam campuran pelarut dengan perbandingan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 20 : 1 : 10$ (v/v/v) selama 30 menit. Serbuk montmorillonite berwarna putih ditambahkan ke dalam campuran tersebut dan diaduk selama 12 jam menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruang. MMT pada penelitian ini digunakan sebagai *filler* dan MWCNT sebagai *modifier filler*. Suspensi yang diperoleh diultrasonik kembali dalam 50 ml dimetilformamida selama 15 menit lalu dikeringkan secara vakum pada $70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam sehingga diperoleh serbuk yang berwarna abu-abu.

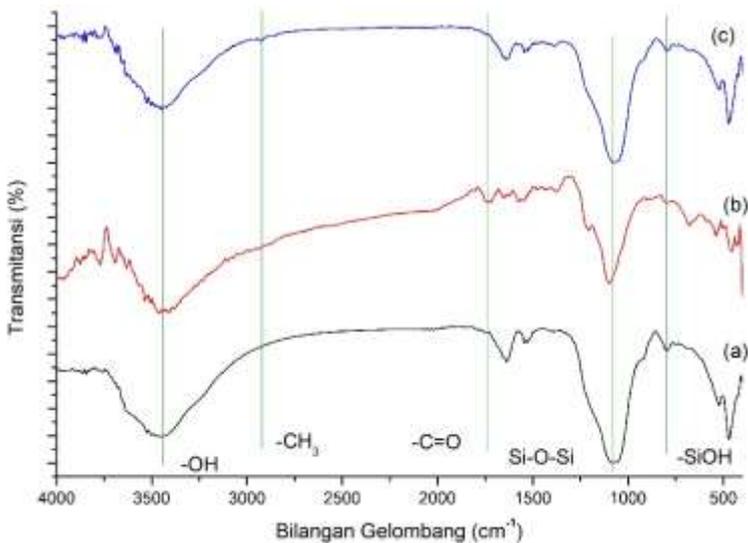
4.5.1 Karakterisasi FTIR *Filler*

Analisis FTIR MWCNT murni dan O-MWCNT ditunjukkan pada Gambar 4.9 menunjukkan adanya perbedaan puncak serapan diantaranya pada MWCNT murni muncul puncak serapan dari gugus $-CH_3$, dan $-C=C$ masing-masing ditunjukkan pada bilangan gelombang 2922 cm^{-1} dan 1535 cm^{-1} (Ying dkk., 2017). Setelah dioksidasi MWCNT mengalami penambahan gugus fungsi dan muncul beberapa serapan baru yaitu munculnya serapan baru pada bilangan gelombang 1736 cm^{-1} dan 1099 cm^{-1} merupakan bilangan gelombang dari gugus $-C=O$ dan $-C-O$. Serapan lebar pada bilangan gelombang 3414 cm^{-1} merupakan serapan khas dari gugus hidroksil ($-OH$) (Sun dkk., 2012). Dapat disimpulkan bahwa MWCNT telah berhasil dioksidasi. Namun, serapan dari MWCNT murni pada 3421 cm^{-1} juga menunjukkan gugus hidroksil ($-OH$) akan tetapi gugus tersebut diperoleh dari air kristal garam KBr yang digunakan untuk membuat *pellet* FTIR (Sharmeen dkk., 2018).



Gambar 4.9 Spektra FTIR MWCNT (—) dan O-MWCNT (—)

Gambar 4.10 merupakan hasil analisis FTIR dari *filler* MWCNT/MMT. Bilangan gelombang khas MWCNT tetap muncul pada serapan 2924 cm^{-1} yaitu serapan dari $-\text{CH}_3$ yang dikonfirmasi dengan adanya serapan khas gugus $-\text{C}=\text{C}$ pada bilangan gelombang 1539 cm^{-1} . Serapan $-\text{OH}$ juga muncul pada serapan 3423 cm^{-1} . Serapan khas MMT pada *filler* MWCNT/MMT muncul pada 1055 cm^{-1} dan 799 cm^{-1} dimana serapan tersebut masing-masing merupakan serapan dari vibrasi ulur $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dan serapan $-\text{SiOH}$ (Zhang dkk., 2015). Serapan gugus karbonil dari *filler* MWCNT/MMT tidak tampak karena telah tersubstitusi oleh ikatan $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dari MMT. Sedangkan serapan gugus $-\text{C}-\text{O}$ tumpang tindih dengan serapan dari $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ pada 1055 cm^{-1} . Hasil ini menunjukkan bahwa MMT telah termodifikasi oleh MWCNT. Secara ringkas, gugus-gugus yang bervibrasi ditunjukkan pada Tabel 4.4.



Gambar 4.10 FTIR : (a) MMT, (b) MWCNT, (c) MMT/MWCNT

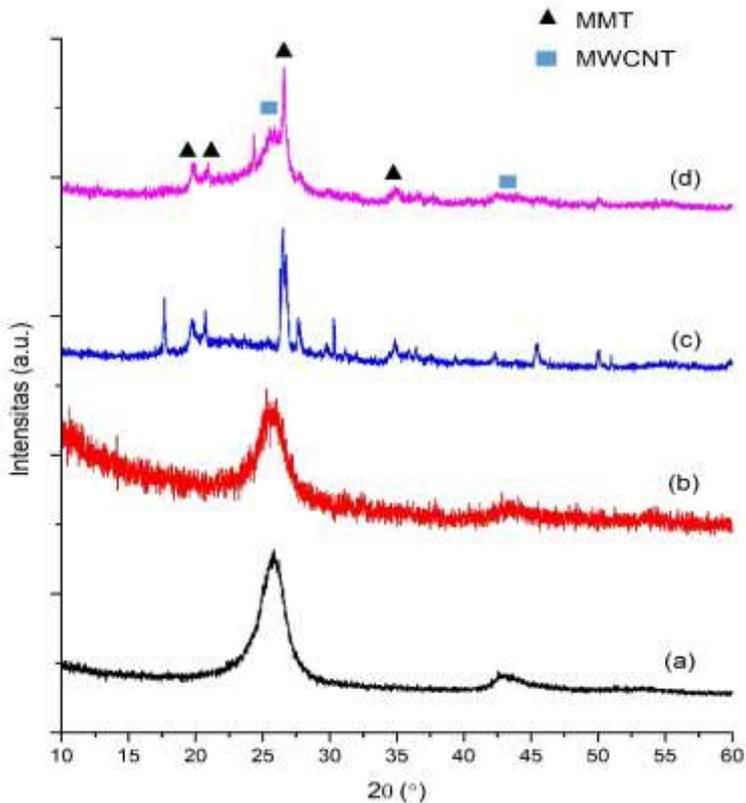
Tabel 4.4 Jenis gugus fungsi yang terlibat dalam *filler*

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				Gugus Yang Bervibrasi
MWCNT murni	<i>Oxidized</i> MWCNT	MMT	MWCNT/MMT	
2922	2880	-	2924	-CH ₃
-	3414	3447	3423	-OH
-	1736	-	-	-C=O
-	1099	-	-	-C-O
-	-	1080	1055	Si-O-Si
-	-	798	799	-SiOH
1535	1564	-	1539	-C=C

4.5.2 Karakterisasi XRD *Filler*

Difraktogram sinar X dari *filler* ditunjukkan pada Gambar 4.11. Sampel MWCNT menunjukkan puncak difraksi yang khas pada $2\theta = 25,7^\circ$ menunjukkan bidang (002) dan $2\theta = 43^\circ$ menunjukkan bidang (101). Sedangkan pada MMT puncak difraksi khas pada $2\theta = 19,7^\circ$ menunjukkan bidang (001), dan $2\theta = 34,8^\circ$ adalah kisi kristal (110). Setelah dilakukan oksidasi puncak MWCNT pada $2\theta = 25,7^\circ$ dan $2\theta = 43^\circ$ tidak mengalami perubahan, namun puncak-puncak difraksinya semakin rendah dan melebar (Al Mgheer dan Abdulrazzak, 2016). Hal tersebut menunjukkan penurunan tingkat kristalinitas dan membuktikan bahwa modifikasi terhadap MWCNT tidak merusak struktur utama dari MWCNT (Mallakpour dan Soltanian, 2016). Penurunan tingkat kristalinitas yang terjadi disebabkan oleh adanya penambahan gugus fungsi karboksil maupun hidroksil dipermukaan MWCNT. *Filler* MMT termodifikasi MWCNT muncul puncak dari masing-masing bahan yaitu puncak MMT dan MWCNT. Puncak dari MWCNT/MMT adalah pada $2\theta = 19,8^\circ$, $20,9^\circ$, $34,8^\circ$ (puncak MMT), $26,6^\circ$, 43° (puncak MWCNT). Hasil tersebut menunjukkan MMT telah termodifikasi MWCNT dan tidak merusak masing-masing struktur. Menurut Sharma dkk.

(2012) suatu material dikatakan berbeda/membentuk material baru apabila dianalisis dengan XRD menghasilkan puncak difraksi baru. Dalam penelitian ini, *filler* yang telah disintesis merupakan material baru karena menghasilkan puncak gabungan baru dari kedua bahan baku.



Gambar 4.11 Difraktogram sinar X : (a) MWCNT, (b) O-MWCNT, (c) MMT, (d) MWCNT/MMT

Data intensitas pada *filler* dikonfirmasi pada Tabel 4.5 menunjukkan derajat kristalinitas *filler* MWCNT/MMT yang merupakan derajat kristalinitas paling rendah (16,79%).

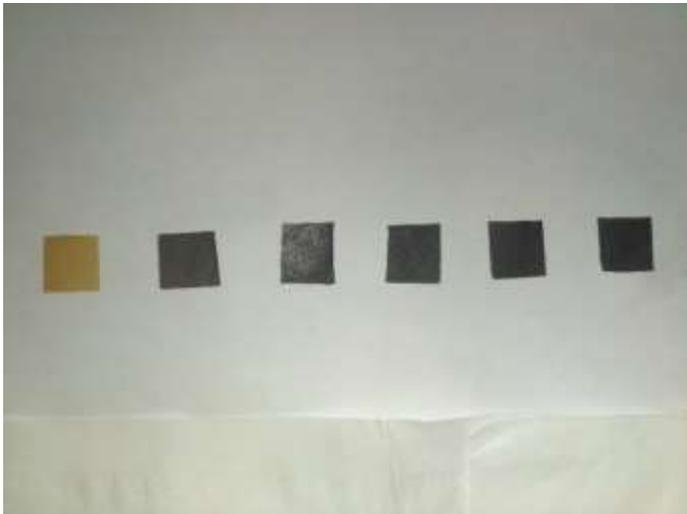
Tabel 4.5 Data derajat kristalinitas sampel *filler*

No	Jenis sampel	Derajat kristalinitas (%)
1	MWCNT	24,94
2	O-MWCNT	24,63
3	MMT	18,83
4	MWCNT/MMT	16,79

4.6 Fabrikasi Membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT

Pada penelitian ini membran komposit dibuat dengan metode penguapan pelarut dimana matriks yang digunakan adalah campuran Cs dan NPHCs. Mula-mula 2 gram kitosan murni dilarutkan dalam 80 mL larutan asam asetat 2% (v/v) hingga homogen, 0,05 gram serbuk NPHCs dilarutkan dalam 10 mL N,N-Dimetilformamida. Kedua larutan tersebut diaduk lagi dan diultrasonik hingga homogen menghasilkan gel yang berwarna kuning muda. Ultrasonikasi yang dilakukan bertujuan untuk memecah material-material kecil yang belum larut sehingga serbuk kitosan maupun serbuk NPHCs dapat terdispersi dalam pelarutnya. *Filler* yang digunakan yaitu 2, 4, 6, 8, dan 10% dari massa matriks Cs/NPHCs masing-masing 0,041 gram, 0,082 gram, 0,123 gram, 0,164 gram, dan 0,205 gram. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jumlah *filler* terhadap sifat-sifat membran komposit. *Filler* disuspensikan dalam larutan asam asetat 2% (v/v) dan diultrasonik selama 30 menit. Kemudian suspensi *filler* yang diperoleh ditambahkan ke dalam larutan Cs/NPHCs dan diultrasonik selama 30 menit menghasilkan gel yang berwarna abu-abu. Pencampuran secara bertahap ini dilakukan untuk menyempurnakan dispersi masing-masing komponen terutama pada Cs dan NPHCs karena memiliki perbedaan kelarutan. Setelah tahap tersebut, campuran dituang dalam cetakan akrilik dan dikeringkan pada suhu ruang. Pada proses pengeringan, larutan akan mengalami proses evaporasi sehingga pelarut akan menguap

sedikit demi sedikit, selama proses tersebut matriks membran akan membentuk ikatan. Membran yang telah kering direndam dalam larutan NaOH 1 M selama 15 menit dan dicuci dengan aqua DM hingga netral. Perendaman dilakukan untuk menghilangkan sisa asam asetat yang masih menempel dipermukaan membran. Pencucian dengan aqua DM bertujuan untuk menghilangkan sisa NaOH dalam membran. Membran Cs/NPHCs dan membran komposit hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.12. Pada gambar tersebut terlihat membran Cs/NPHCs berwarna kuning sedangkan membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT berwarna hitam.



Gambar 4.12 (a) Membran Cs/NPHCs, dan membran komposit dengan komposisi *filler* (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8%, (f) 10%

4.7 Karakterisasi Membran

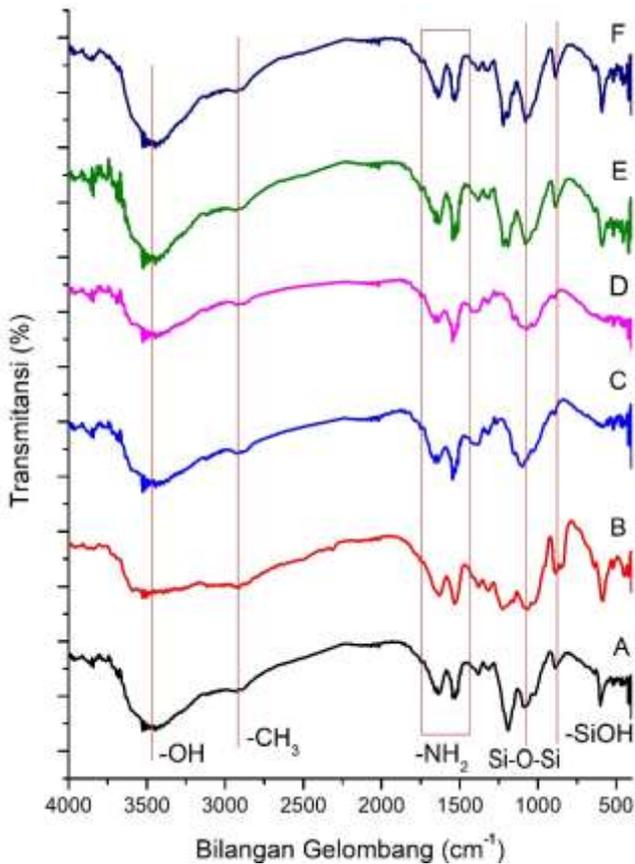
Pada penelitian ini peranan gugus fungsi, pengaruh *filler* terhadap kristalinitas, dan topografi membran masing-masing dianalisis oleh FTIR, XRD, AFM.

4.7.1 Karakterisasi FTIR

Membran komposit yang telah disintesis dianalisis menggunakan FTIR dengan membran Cs/NPHCs sebagai membran pembanding. Spektra FTIR membran ditunjukkan pada Gambar 4.13. Pada membran Cs/NPHCs serapan-serapan muncul pada bilangan gelombang 3445 cm^{-1} , 2934 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} menunjukkan serapan gugus hidroksil ($-\text{OH}$), gugus $-\text{CH}_3$, dan gugus $-\text{NH}_2$. Pada membran komposit serapan-serapan khas dari kitosan masih tetap ada, tetapi ada beberapa serapan baru yang menunjukkan ikatan Si-O-Si dan $-\text{SiOH}$ yaitu bilangan gelombang 1070 cm^{-1} dan 887 cm^{-1} (Liu dkk., 2016). Serapan tersebut diperoleh dari MWCNT/MMT. Disisi lain, ikatan-ikatan dari kitosan sangat dominan disetiap membran komposit hal ini dikarenakan kitosan digunakan sebagai matriks dengan jumlah yang banyak jika dibandingkan dengan NPHCs yang hanya digunakan sebanyak 0,05 gram. Hasil analisis FTIR membran secara ringkas ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Analisis gugus fungsi yang terlibat dalam membran

Bilangan Gelombang (cm^{-1})						Vibrasi
Cs/NPHCs	2%	4%	6%	8%	10%	
2934	2915	2928	2897	2932	2943	$-\text{CH sp}^3$
3445	3526	3421	3462	3462	3433	$-\text{OH}$
1532 1638	1531 1634	1545 1639	1545 1637	1545 1637	1525 1630	$-\text{NH}$
-	1070	1101	1072	1078	1078	Si-O-Si
-	887	897	896	889	889	$-\text{SiOH}$

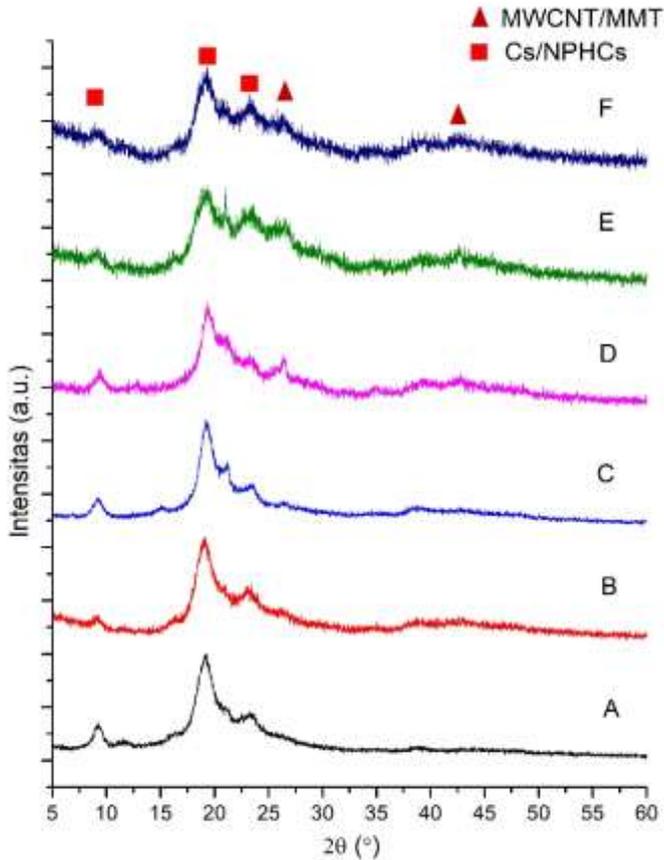


Gambar 4.13 Spektra FTIR : (a) membran Cs/NPHCs, membran komposit dengan *filler* (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8%, (f) 10%

4.7.2 Karakterisasi XRD

Semua membran komposit dilakukan analisis dengan XRD untuk mengetahui pengaruh penambahan *filler* terhadap kristalinitas membran. Hasil analisis dengan XRD ditunjukkan pada Gambar 4.14. Pada membran Cs/NPHCs menunjukkan

puncak difraksi khas pada $2\theta = 9^\circ, 19^\circ, 23^\circ$. Sedangkan untuk membran komposit dengan variasi *filler* menunjukkan adanya puncak difraksi baru yang menandakan puncak difraksi dari *filler* MWCNT/MMT yaitu pada $2\theta = 26,4^\circ$ dan 43° .



Gambar 4.14 Difraktogram sinar X : (a) membran Cs/NPHCs, membran komposit dengan *filler* (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8%, (f) 10%

Jika ditinjau dari kristalinitasnya, semakin banyak *filler* yang mengisi membran maka semakin kecil kristalinitasnya. Hal ini dibuktikan oleh puncak difraksi utama membran pada $2\theta = 9^\circ$, 19° , 23° , $26,4^\circ$, dan 43° mengalami pelebaran puncak. Hal ini dikarenakan *filler* yang ditambahkan dalam membran memiliki kristalinitas yang rendah sehingga dapat mengurangi kristalinitas dari membran itu sendiri. Untuk membran dengan komposisi *filler* sebesar 2% (0,041 gram) dan 4% (0,082 gram) puncak difraksi pada $2\theta = 26,4^\circ$ dan 43° tidak tampak jelas dikarenakan jumlah *filler* yang digunakan sedikit. Berbeda halnya membran dengan komposisi *filler* 6, 8, dan 10% semua puncak difraksinya terlihat jelas. Data derajat kristalinitas juga menunjukkan semakin banyak *filler* yang ditambahkan, semakin rendah kristalinitasnya. Berikut derajat kristalinitas masing-masing membran ditunjukkan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Data derajat kristalinitas sampel membran

No	Jenis sampel	Derajat kristalinitas (%)
1	Cs/NPHCs	16,13
2	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 2%	15,66
3	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 4%	14,52
4	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 6%	13,69
5	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 8%	13,41
6	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 10%	11,28

4.7.3 Karakterisasi Topografi Membran

Topografi dari membran Cs/NPHCs dan membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT dikarakterisasi dengan *Atomic Force Microscopy* (AFM). Hasil dari karakterisasi AFM dua dimensi ditunjukkan pada Gambar 4.15. Dari hasil AFM tersebut nantinya dapat diketahui tingkat kekasaran permukaan

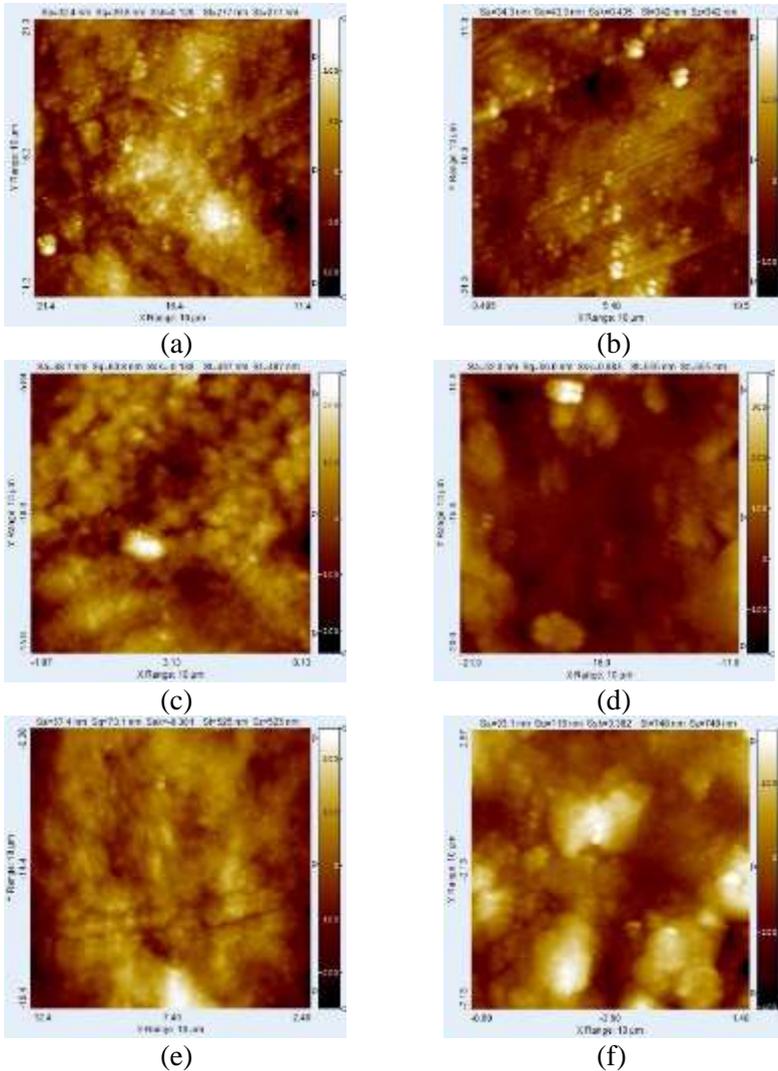
masing-masing membran. Kekasaran permukaan masing-masing membran ditunjukkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Data tingkat kekasaran permukaan membran

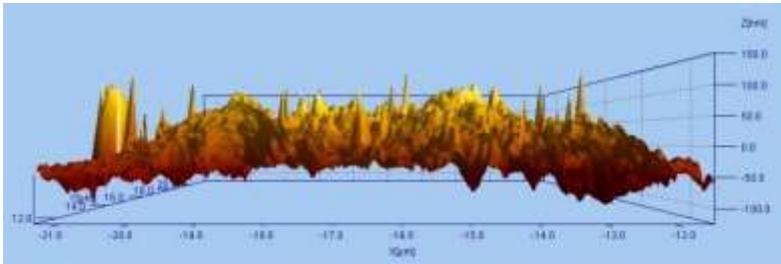
No	Jenis sampel membran	Tingkat Kekasaran (nm)		
		Sa	Sq	Sz
1	Cs/NPHCs	32,4	39,8	277
2	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 2%	34,3	43,3	342
3	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 4%	48,7	60,8	447
4	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 6%	52	66	555
5	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 8%	57,4	73,1	525
6	Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 10%	93,1	116	748

Sa merupakan *average roughness*, Sq merupakan *root mean square roughness*, dan Sz merupakan ketinggian maksimum permukaan membran. Secara garis besar, hasil tersebut menunjukkan penambahan *filler* ke dalam matriks Cs/NPHCs dapat meningkatkan tingkat kekasaran permukaan membran komposit. Membran dengan tingkat kekasaran paling tinggi adalah membran komposit dengan 10 wt.% *filler*. Menurut Chrzanowska dkk. (2018) penambahan material nano MMT ke dalam matriks biopolimer kitosan dapat memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kekasaran permukaan membran komposit. Penambahan material nano MMT dapat meningkatkan kekasaran permukaan membran.

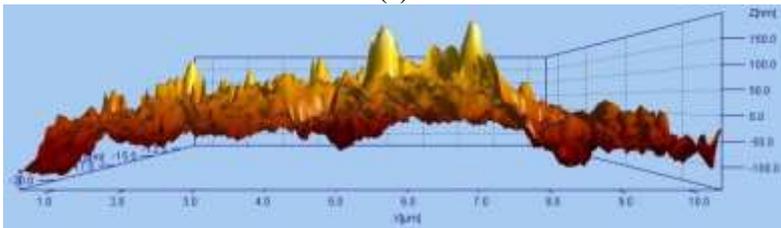
Dikonfirmasi dengan topografi tiga dimensi pada Gambar 4.16 menunjukkan semakin banyak *filler* yang ditambahkan maka semakin banyak puncak/gundukan. Hal ini menunjukkan *filler* telah mengisi matriks Cs/NPHCs dan memberikan pengaruh pada tingkat kekasaran permukaan masing-masing membran.



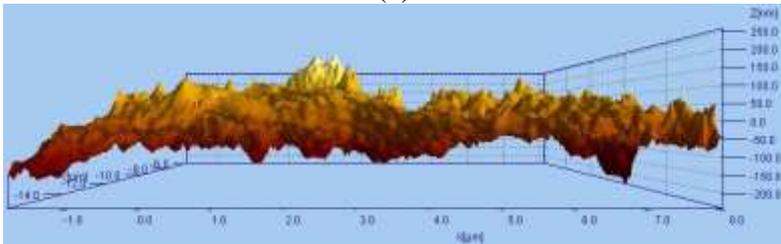
Gambar 4.15 Hasil analisis AFM dua dimensi : (a) membran Cs/NPHCs, membran komposit *filler* (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8%, (f) 10%



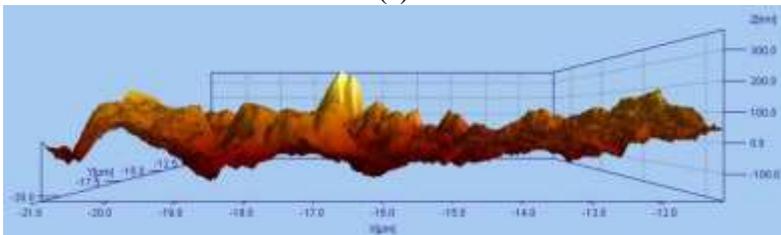
(a)



(b)

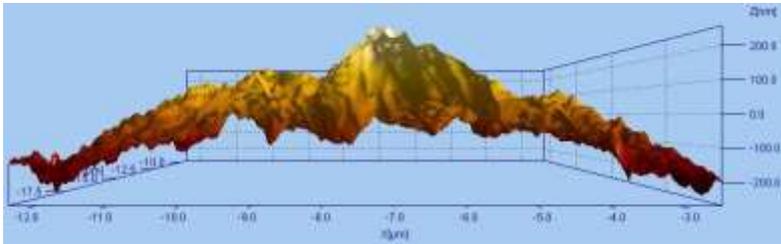


(c)

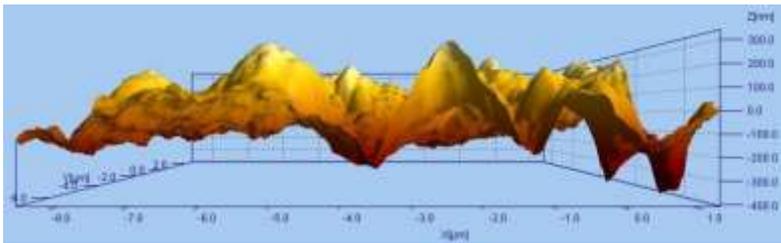


(d)

Gambar 4.16 (I) Hasil analisis AFM tiga dimensi : (a) membran Cs/NPHCs, membran komposit *filler* (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%



(e)



(f)

Gambar 4.16 (II) Hasil analisis AFM tiga dimensi : membran komposit *filler* (e) 8%, (f) 10%

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari percobaan yang telah dilakukan, maka penelitian ini dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT yang disintesis melalui metode penguapan pelarut memiliki ciri fisik berupa film tipis berwarna hitam. Terbentuknya membran komposit tersebut dikonfirmasi oleh spektra FTIR dengan adanya serapan baru khas gugus Si-O-Si dan -SiOH yang hanya diperoleh dari *filler* MWCNT/MMT.
2. Analisis *X-Ray Diffraction* (XRD) membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT menunjukkan puncak difraksi baru yang menandakan puncak khas dari *filler* MWCNT/MMT pada $2\theta = 26,4^\circ$ dan 43° . Kristalinitas membran komposit semakin menurun seiring dengan bertambahnya jumlah *filler* yang mengisi membran komposit. Membran komposit 10 wt.% *filler* memiliki derajat kristalinitas sebesar 11,28% merupakan membran komposit dengan kristalinitas paling rendah.
3. Topografi dua dan tiga dimensi AFM menunjukkan membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT mengalami peningkatan kekasaran permukaan dengan bertambahnya jumlah *filler* dan membran komposit 10 wt.% *filler* merupakan membran dengan tingkat kekasaran paling tinggi yaitu $S_a = 93,1$ nm, $S_q = 116$ nm, $S_z = 748$ nm.

5.2 Saran

Hasil dari penelitian ini perlu diaplikasikan dalam instrumen khusus *fuel cell* (*single cell test*) untuk mengetahui kemampuan dan kinerja membran dalam menghasilkan energi listrik. Dan juga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang membran komposit Cs/NPHCs/MWCNT/MMT dengan perbedaan variasi jumlah matriks.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M. A. A., Mamat, M., Awang, M., Sudin, N. H. (2011). Preparation and characterization of high performance nanoparticle: alkylphosphonium modified montmorillonite. *Proceedings of the Universiti Malaysia Terengganu, 10th International Annual Symposium (UMTAS)*, 11-13.
- Agro, S., De Carmine, T., De Felice, S., Thoma, L. (2005). Annual Progress Report for the DOE. *Hydrogen Program*, 790, US Department of Energy (DOE).
- Agustina, S., Swantara, I. M. D., Suarta, I. N. (2015). Isolasi Kitin, Karakterisasi dan Sintesis Kitosan dari Kulit Udang. *Jurnal Kimia* **9**(2), 271-278.
- Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., Abdollahi, M. (2013). Effect of Montmorillonite Clay and Biopolymer Concentration on the Physical and Mechanical Properties of Alginate Nanocomposite Films. *Journal of Food Engineering* **117**(1), 26-33.
- Al Mgheer, T., dan Abdulrazzak, F. H. (2016). Oxidation of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Acidic and Basic Piranha Mixture. *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology* **2**(4), 155-158.
- Antolini, E. (2015). Biosensors and Bioelectronics Composite Materials for Polymer Electrolyte Membran Microbial Fuel Cells. *Biosensors and Bioelectronic* **69**, 54-70.
- Appenzeller, J., Martel, R., Derycke, V., Radosavljevic, M., Wind, S., Neumayer, D. (2002). Carbon Nanotubes as Potential Building Blocks for Future Nanoelectrics. *Microelectronic Engineering* **64**, 391-397.
- Apriani, L., Iskandar, G. M., Said, M. (2012). Effects NaOH Concentration Towards Deacetylation Degree of Chitosan

- from Crab Shells. *The Journal of Chemical Engineering* **1**(18), 35.
- Arbia, W., Arbia, L., Adour, L., Amrane, A. (2013). Chitin Extraction from Crustacean Shells Using Biological Methods : A Review. *Food Technology and Biotechnology* **51**(1), 12-25.
- Bhattacharyya, R. dan Ray, S. K. (2014). Micro and Nano Sized Bentonite Filled Composite Superabsorbent of Chitosan and Acrylic Copolymer for Removal of Synthetic Dyes from Water. *Applied Clay Science* **101**, 510-520.
- Bueno, C. Z., Moraes, A. M., De Sousa, H. C., Braga, M. E. M. (2016). Effects of Supercritical Carbon Dioxide Processing on the Properties of Chitosan-alginate Membranes. *The Journal of Supercritical Fluids* **112**, 128-135.
- Chakrabarty, T., Mahendra Kumar, Vinod, K. S. (2010). Chitosan Based Membranes for Separation, Pervaporation and Fuel Cell Application. Recent Development. Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research (CSIR), India.
- Champagne. (2008). The synthesis of water soluble N-asil chitosan derivates for characterization as antibacterial agents. *Disertasi*. Louisiana University.
- Chen, C., Tao, S., Qiu, X., Ren, X., dan Hu, S. (2013). Long Alkane Chain Modified N-Phthaloyl Chitosan Membranes with Controlled Permeability. *Carbohydrate Polymers* **91**(1) : 269-276.
- Chen, Q., Kurosu, H., Ma, L., Matsuo, M. (2002). Elongation-Induced Phase Separation of Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic-acid) Blends as Studied by ¹³C CP MAS NMR and Wide-Angle X-Ray Diffraction. *Polymer* **43**, 1203-1206.

- Chrzanowska, E., Gierszewska, M., Kujawa, J., Raszkowska-Kaczor, A., Kujawski, W. (2018). Development and Characterization of Polyamide Supported Chitosan Nanocomposite Membranes for Hydrophilic Pervaporation. *Polymers* **10**, 868.
- Cui, W., Du, F., Jinchao, Z., Wei, Z., Yingkui, Y., Xiaolin, X., Yiu-Wing, M. (2011). Improving Thermal Conductivity While Retaining High Electrical Resistivity of Epoxy Composites by Incorporating Silica Coated Multi Walled Carbon Nanotubes. *Carbon* **49**, 495-500.
- Cummings, J., dan Zettl, A. (2000). Low Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes. *Science* **289**, 602-604.
- Dachriyanus. (2004). *Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi*. Cetakan I. Padang: Andalas University Press.
- De Oliveira, R. R. L., Albuquerque, D. A. C., Cruz, T. G. S., Yamaji, F. M., Leite, F. L. (2012). *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, Atomic Force Microscopy-Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*. ISBN : 978-953-51-0414-8. InTech.
- De Queiroz Antonino, R., Lia Fook, B., De Oliveira Lima, V., De Farias Rached, R., Lima, E., Da Silva Lima, R., Peniche Covas, C., dan Lia Fook, M. (2017). Preparation and Characterization of Chitosan Obtained from Shells of Shrimp (*Litopenaeus Vannamei* Boone). *Marine Drugs* **15**(5), 141.
- Dresselhaus, M. S., Lin, Y. M., Rabin, O., Jorio, A., Souza, A. G., Pimenta, M. A., Saito, R., Samsonidze, G., Dresselhaus, G. (2003). Nanowires and Nanotubes. *Material Science Engineering* **23**, 129.

- Dyta, C. (2018). Montmorillonite Termodifikasi APTES sebagai Filler dalam Membran DMFC Berbasis Kitosan Termodifikasi Anhidrat Ftalat. *Tesis*. Departemen Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Ewing, G. W. (1985). *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Edisi Empat. Tokyo : McGraw-Hill Kogakusha. 34-40.
- Fitriyatul, Q., Prihartini, W., Hendita Nur, M., Ludita, W. I., Tia, R. W. (2017). Effect of Deacetylation Degrees Variation on Chitosan Nerve Conduit for Peripheral Nerve Regeneration. *Folia Medica Indosiana* **53**(2), 101-107.
- Fu, T., Cui, Z., Shangling, Z. C., Yuhua, S., Chengji, Z., Gang, Z., Ke, S., Hui, N., Wei, X. (2008). Sulfonated poly(ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **185**, 32-39.
- Goncalves, V. (2005). Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* **15**(1), 6-12.
- Gunawan, H. Q. (2011). Pengaruh Variasi Fraksi Volume Abu Terbang (Fly Ash) sebagai Penguat Al 6061 Matrix Composite Terhadap Sifat Mekanik dan Fisik Metal Matrix Composite Al 6061-Fly Ash. *Seminar Nasional Tahunan Teknik Mesin (SNTTM), MIV-199-206*.
- Hoidy, W. H., Mansor, B. A., Emad, A. J. A., Nor Azowa. (2009). Synthesis and Characterization of Organoclay from Sodium Montmorillonite and Fatty Hydroxaic Acids. *American Journal of Applied Sciences* **6**, 1567-1572.
- Hong, K., dan Samuel, P. M. (2002). Crawfish Chitosan As a Coagulant in Recovery of Organic Compounds From Seafood Processing Streams. *Agricultural and Food Chemistry* **37**, 580-583.

- Hoshino, T., Koichiro H., Wakaru S., Toshinobu Y. (2016). One-pot Synthesis of Proton Conductive Inorganic-Organic Hybrid Membranes from Organoalkoxylane and Phosphonic Acid Derivatives Methylphenylvinyl-Phosphonic Acid Hydroxyethyl Methacrylate Acid Phosphate. *Journal of Membrane Science* **502**, 133-140.
- Huskic, M., Majda, Z., Marica, I. (2013). Comparison of the Properties of Clay Polymer Nanocomposites Prepared by Montmorillonite Modified by Silane and by Quarternary Ammonium Salts. *Applied Clay Science* **85**(1): 109-115.
- IEA. (2009). *World Energy Outlook 2009*, Organization for Economic Co-operation and Development. *International Energy Agency* (Paris).
- Im, M. (2011). Pembuatan dan Karakterisai Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *Tesis*. Semarang: Program Pascasarjana Universitas Diponegoro.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2007). *Observed Change in Climate and Their Effects*. IPCC (Geneva).
- Jennings, J. A., dan Bumgardner, J. D. (2017). *Chitosan Based Biomaterials*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, No. 122-123 Elsevier/Woodhead Publishing, Amsterdam.
- Jha, N., Ramesh, P., Bekyarova, E., Tian, X. J., Wang, F. H., Haddon, R. C. (2013). Functionalized Single Walled Carbon Nanotube Based Fuel Cell Benchmarked Against US DOE 2017 Technical Targets. *Scientific Reports* **3**, 2257-2263.
- Kaban, J. (2009). *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Medan: Universitas Sumatera Utara.
- Kassai, M. R. (2010). Determination of The Degree of N-Acetylation for Chitin and Chitosan by Various NMR

- Spectroscopy Techniques: A Review. *Carbohydrate Polymer* **79**, 801-810.
- Kencana, A. L. (2009). *Perlakuan Sonikasi Terhadap Kitosan: Viskositas dan Bobot Molekul*. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y. (2014). Review on Advance Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energy Fuels* **28**(12), 7303-7330.
- Li, L., Xu, L. dan Wang, Y. (2003). Novel Proton Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Material Letters* **57**, 1406-1410.
- Liu, H., Gong, C., Wang, J., Liu, X., Liu, H., Cheng, F., Wang, G., Zheng, G., Qin, C., Wen, S. (2016). Chitosan/Silica Coated Carbon Nanotubes Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. *Carbohydrate Polymers* **136**, 1379-1385.
- Ma, J., dan Sahai, Y. (2013). Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications. *Carbohydrate Polymers* **92**(2), 955-975.
- Mallakpour, S., dan Soltanian, S. (2016). Surface Functionalization of Carbon Nanotubes : Fabrication and Application. *RSC Advances* **6**, 109916-109935.
- Mulder, M. (1996). Basic Principle of Membrane Technology: Effect of Silane Treatment on The Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposite. *Material Science and Engineering* **526**, 74-78.
- Muthumeenal, A., Neelakandan, S., Kanagaraj, P., Nagendran, A. (2016). Synthesis and Properties of Novel Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Polyethersulfone and N-Phthaloyl Chitosan Blends for DMFC Application. *Renewable Energy* **86**, 922-929.

- Neiss, T. G. (2000). Nuclear Magnetic Resonance Instrumentation. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Application, Theory, and Instrumentation* **14**, 12089-12113.
- Osifo, O.P, dan Masala, A. (2010). Characterization of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Applications with H₂SO₄ Modified Chitosan Membrane. *Journal of Power Sources* **195**, 4915-4922.
- Padaki, M., Isloor, A. M., Wanichapichart, P. (2011). Polysulfone/N-Phthaloylchitosan Novel Composite Membranes for Salt Rejection Application. *Desalination* **279**, 409-414.
- Percot, A., Viton, C., Domard, A. (2003). Optimazation of Chitin Extraction from Shrimp Shells. *Biomacromolecules* **4**, 12-18.
- Permana, Dian. (2015). Sintesis dan Karakterisasi Membran Kompleks Kitosan-Asam Fosfotungstat/Montmorillonit Termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC. *Tesis*. Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- 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.
- Purwanti, A. (2010). Analisis Kuat Tarik dan Elongasi Plastik Kitosan Terplastisasi Sorbitol. *Jurnal Teknologi* **3(2)**, 99-106.
- Purwanto, M. (2015). Biopolymer - Based Electrolyte Membranes from Chitosan Incorporated with Montmorillonite Crosslinked GPTMS for Direct Methanol Fuel Cells. *Disertasi*. Departement Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Purwanto, M., Atmaja, L. (2017). Correlation between proton conductivity, hydrophilicity and thermal stability of

- chitosan/monmorillonite composite membrane modified GPTMS and their performance in Direct Methanol Fuel Cell. *Malaysian Journal of Analytical Science* **21**(3), 675-689.
- Rahmatulloh, A., Atmaja, L. (2013). Correlation of Silane and Temperature to the Conductivity of Composite Membrane Modified Fly Ash. *2nd International Conference on Chemical Science*, Indonesian Chemical Society, Jogjakarta.
- Rakhmatullah, D., Wiradini, G., Ariyanto, N. (2007). Pembuatan Adsorben dari Zeolit Alam dengan Karakteristik Adsorption Properties untuk Kemurnian Bioetanol. *Skripsi*. Institut Teknologi Bandung.
- Saeed, K., dan Ibrahim. (2013). Carbon Nanotubes-Properties and Application: A Review. *Carbon Letters* **14**(3), 131-144.
- Santos, B. R. D., Bacalhau, F. B., Pereira, T. D. S., Souza, C. F., Faez, R. (2015). Chitosan-Montmorillonite Microspheres: A Sustainable Fertilizer Delivery System. *Carbohydrate Polymers* **127**, 340-346.
- Sapalidis, A. A., Fotios, K. K., Kanellopoulos, N. K. (2011). PVA/Montmorillonite Nanocomposites Development and Properties. *Intech Open Access Publisher*.
- Sastrawijaya, T. (1985). *Mekanisme Reaksi Organik*. IKIP Surabaya, Surabaya.
- Sharma, R., Bisen, D. P., Shukla, U., Sharma, B. G. (2012). X-Ray Diffraction: A Powerful Method of Characterizing Nanomaterials. *Recent Research in Science and Technology* **4**(8), 77-79.
- Silva, D. R. T., Pاسبakhsh, P., Goh, K. L., Chai, S. P., Ismail, H. (2013). Pshyco-Chemical Characterization of Chitosan/Hollaysite Composite Membranes. *Polymer Testing* **32**, 265-271.

- Sun, Y., Yang, S., Guodong, S., Zhiqiang, G., Xiangke, W. (2012). The Removal of U(VI) from Aqueous Solution by Oxidized Multi Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Environmental Radioactivity* **105**, 40-47.
- Tanveer, A. K., Kok Phiang, P., Hung, S. C. (2002). Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan : The Influence of Analytical Methods. *Journal Pharmaceutical Science* **5**(3), 205-212.
- Thatte, M. R. 2004. *A Dissertation : Synthesis and Antibacterial Assessment of Water-Soluble Hydrophobic Chitosan Derivatives Bearing Quaternary Ammonium Functionality*. Louisiana State University.
- Tohidian, M., Ghaffarian, S. R., Shakeri, S. E., Dashtimoghadam, E., Hassani Sadrabadi, M. M. (2013). Organically Modified Montmorillonite and Chitosan-Phosphotungstic Acid Complex Nanocomposite as High Performance Membrane for Fuel Cell Applications. *Journal of Solid State Electrochemistry* **17**, 2123-2137.
- Trang Si Trung dan Huynh Nguyen Duy Bao. (2015). Physicochemical Properties and Antioxidant Activity of Chitin and Chitosan Prepared from Pacific White Shrimp Waste. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 1-8.
- Umar, S. (2015). Pengaruh Variasi Konsentrasi Glutaraldehyd Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit (Kitosan-Montmorillonit) Untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *Tesis*. Surabaya: Program Magister Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Vanamudan, A., Pamidimukkala, P. (2015). Chitosan, Nanoclay and Chitosan-Nanoclay Composite as Adsorbent for Rhodamine-6G and the Resulting Optical Properties.

- International Journal of Biological Macromolecules* **74**, 127-135.
- Wardhani, R. K. (2015). Pengaruh Penambahan Surfaktan Kationik pada Filler terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit Kitosan/Montmorillonite Termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC. *Tesis*. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., Jiang, Z. (2007). Surface Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources* **188**, 30-37.
- Xue, S., dan Yin, G. (2006). Proton Exchange Membranes Based on Poly(Vinylidene Fluoride) and Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone). *Polymer* **47**(14), 5044-5049.
- Ying Ou, Wen-Chin Tsen, Chunli Gong, Jie Wang, Hai Liu, Genwen Zheng, Caiqin Qin, Sheng Wen. (2017). Chitosan-Based Composite Membranes Containing Chitosan-Coated Carbon Nanotubes for Polymer Electrolyte Membranes. *Polymer for Advanced Technologies*, 1-11.
- Younes, I., dan Rinaudo, M. (2015). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Source. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs* **13**(3), 1133-1174.
- Yuan, Y., Chesnutt, B. M., Haggard, W. O., Bumgardner, J. D. (2011). Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and In Vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures. *Materials* **4**, 1399-1416.
- Yusuf, S. N. F., Azzahari, A. D., Yahya, R., Majid, S. R., Careem, M. A., Arof, A. (2016). From Crab Shell to Solar Cell: A Gel Polymer Electrolyte Based on N-Phthaloylchitosan and its

Applicaton in Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Advances* **3**, 1-11.

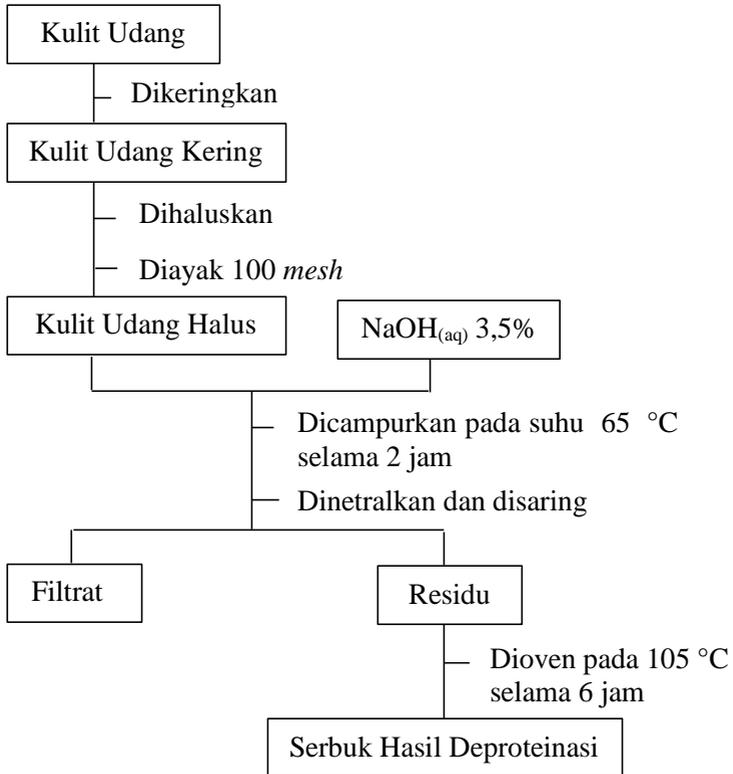
Zhang, R., Chen, C., Li, J., Wang, X. (2015). Preparation of Montmorillonite@Carbon Composite and Its Application for U(VI) Removal from Aqueous Solution. *Applied Surface Science* **349**, 129-137.

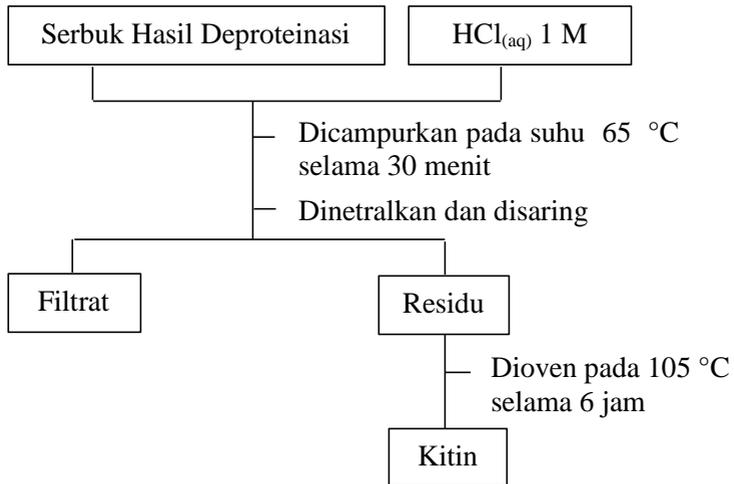
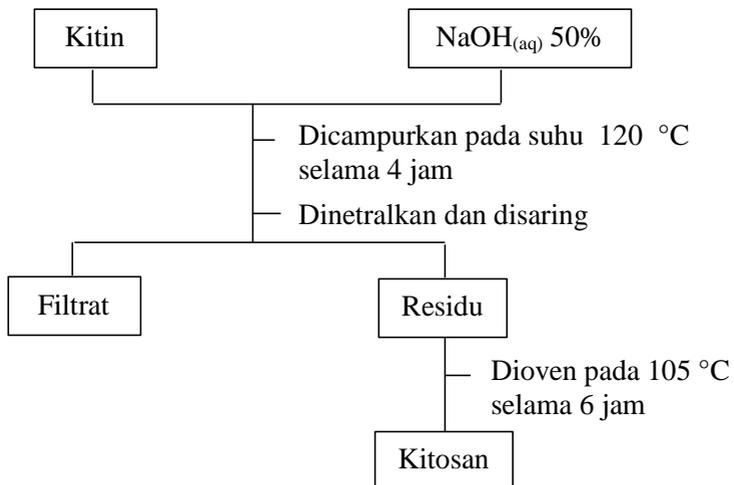
Zheng, S. X. dan Mi, Y. L. (2003). Miscibility and Intermolecular Specific Interaction in Blends of Poly(Hydroxyether of Bisphenol A) and Poly(4-Vinyl Pyridine). *Polymer* **44**, 1067-1074.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

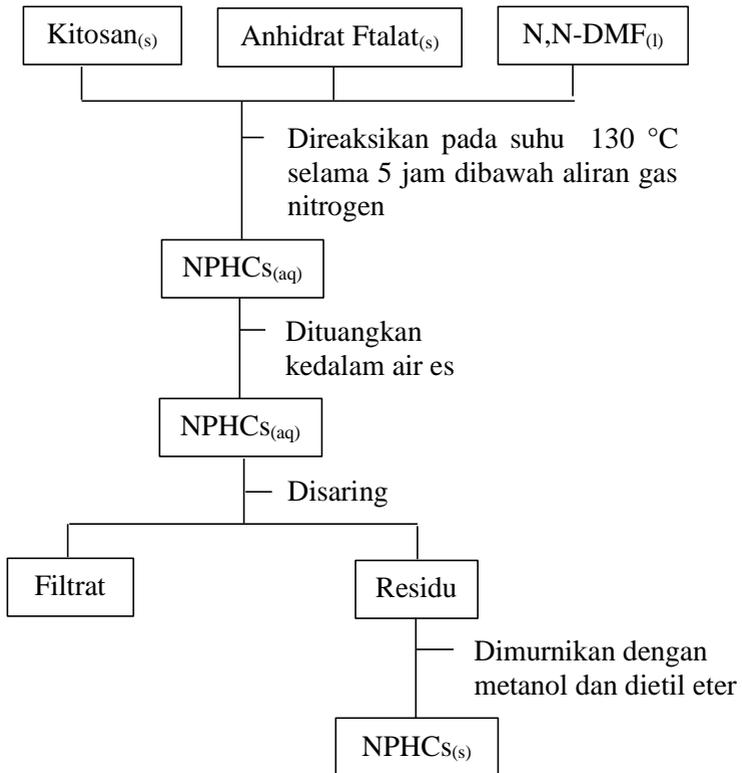
LAMPIRAN A SKEMA KERJA

1. Isolasi Kitosan dari Kulit Udang A. Deproteinasi

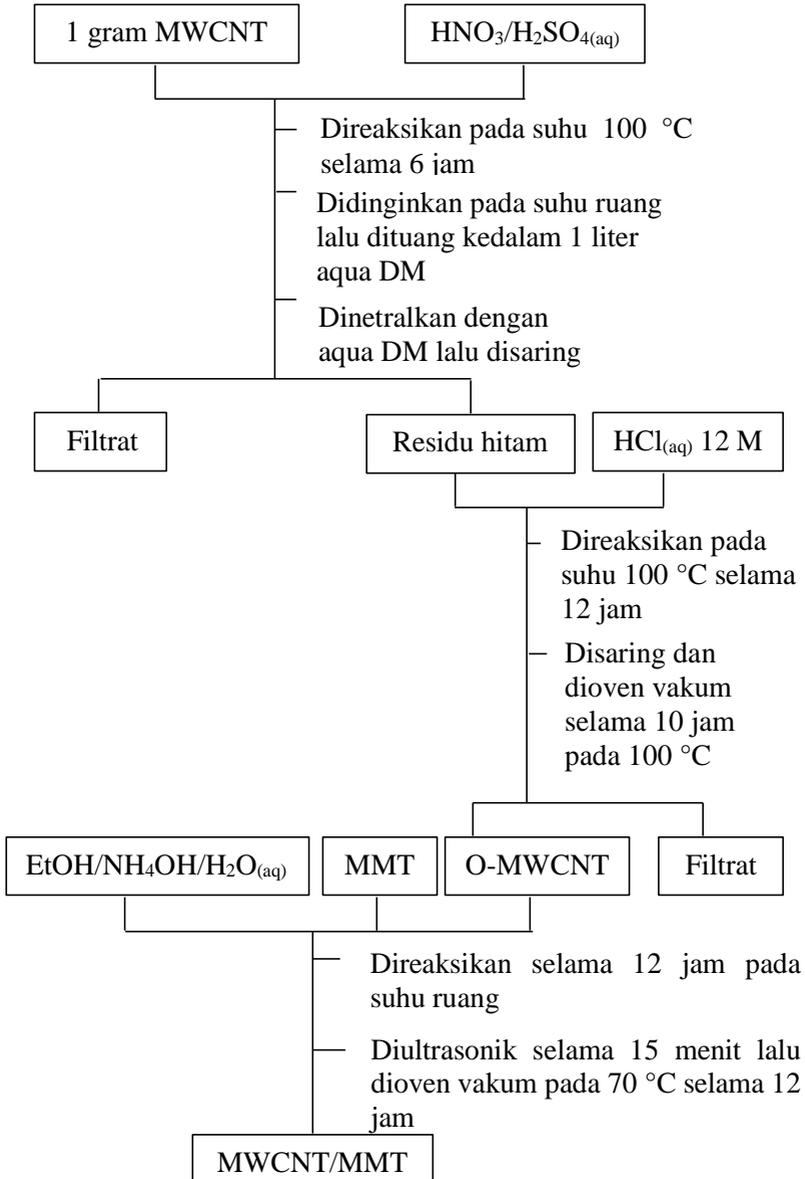


B. Demineralisasi**C. Deasetilasi**

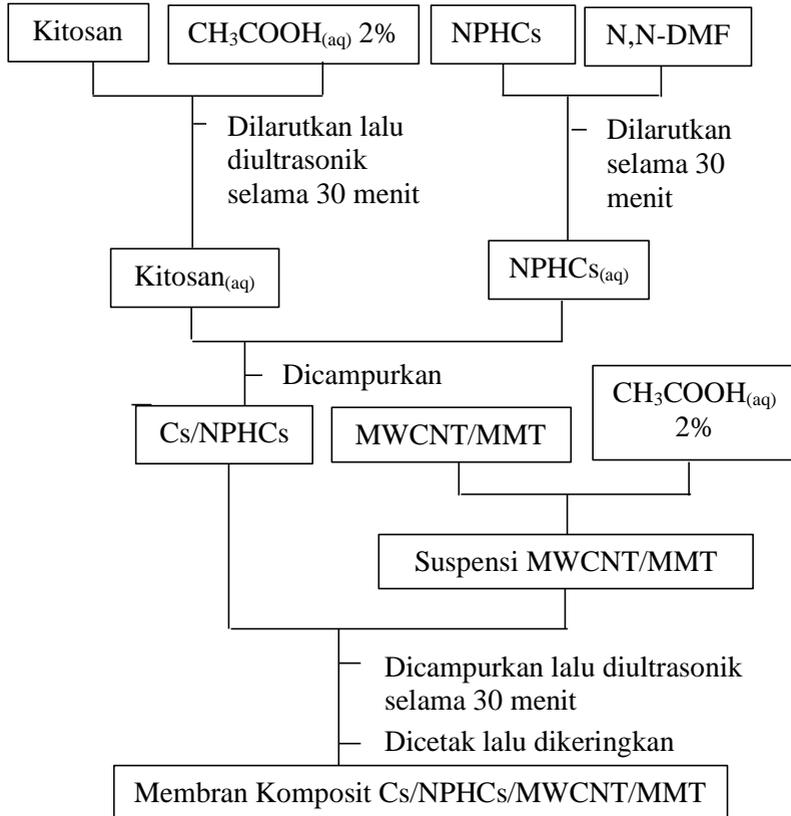
2. Modifikasi Kitosan dengan Anhidrat Ftalat



3. Sintesis *Filler* MWCNT/MMT



4. Fabrikasi Membran Cs/NPHCs/MWCNT/MMT



LAMPIRAN B

PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan Larutan NaOH 3,5% sebanyak 1000 mL

Perhitungan :

$$\text{Massa NaOH} = \% \times V. \text{ total} = \frac{3,5}{100} \times 1000 \text{ mL} = 35 \text{ gram}$$

Pembuatan larutan :

Ditimbang 35 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu ukur 1000 mL.

2. Pembuatan Larutan HCl 1,0 M sebanyak 1000 mL

Perhitungan :

$$\begin{aligned} M_{\text{HCl } 37\%} &= \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Berat Molekul}} \\ &= \frac{1,12 \text{ g/mL} \times 10 \times 37}{36,46 \text{ g/mol}} \\ &= 11,366 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{HCl } 37\%} \times V_{\text{HCl } 37\%} &= M_{\text{HCl } 1 \text{ M}} \times V_{\text{HCl } 1 \text{ M}} \\ 11,366 \text{ M} \times V_{\text{HCl } 37\%} &= 1 \text{ M} \times 1000 \text{ mL} \\ V_{\text{HCl } 37\%} &= 87,98 \text{ mL} \end{aligned}$$

Pembuatan larutan :

Dipipet HCl pekat (konsentrasi = 37%, $\rho = 1,12 \text{ g/mL}$, berat molekul = $36,46 \text{ g/mol}$) sebanyak 87,98 mL, ditambahkan kedalam labu ukur yang sudah berisi aqua DM, lalu diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu ukur 1000 mL.

3. Pembuatan Larutan NaOH 50% sebanyak 1000 mL

Perhitungan :

$$\text{Massa NaOH} = \% \times V. \text{ total} = \frac{50}{100} \times 1000 \text{ mL} = 500 \text{ gram}$$

Pembuatan larutan :

Ditimbang 500 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu ukur 1000 mL.

4. Pembuatan Larutan NaOH 1,0 M sebanyak 500 mL

Perhitungan :

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{\text{massa NaOH}}{\text{Mr.NaOH}} \times \frac{1}{V_{\text{NaOH}} \text{ (liter)}}$$

$$\text{Massa NaOH} = 40 \text{ g/mol} \times 1 \text{ M} \times 0,5 \text{ L}$$

$$\text{Massa NaOH} = 20 \text{ gram}$$

Pembuatan larutan :

Ditimbang padatan NaOH sebanyak 20 gram dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu ukur 500 mL.

5. Pembuatan Larutan CH₃COOH 2% sebanyak 500 mL

Perhitungan :

$$\begin{aligned} M_{\text{CH}_3\text{COOH } 100\%} &= \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Berat Molekul}} \\ &= \frac{1,05 \text{ g/mL} \times 10 \times 100}{60,05 \text{ g/mol}} \\ &= 17,5 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{CH}_3\text{COOH } 2\%} &= \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Berat Molekul}} \\ &= \frac{1,05 \text{ g/mL} \times 10 \times 2}{60,05 \text{ g/mol}} \\ &= 0,3497 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 17,5 \text{ M} \times V_1 &= 0,3497 \text{ M} \times 500 \text{ mL} \\ V_{\text{CH}_3\text{COOH } 100\%} &= 9,991 \text{ mL} = 10 \text{ mL} \end{aligned}$$

Pembuatan larutan :

Dipipet 10 mL CH_3COOH glasial (konsentrasi = 100%), lalu diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu ukur 500 mL.

6. Pembuatan Larutan Ninhidrin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$) 0,1% sebanyak 100 mL

Diambil padatan ninhidrin lalu ditimbang sebanyak 0,1 gram, dilarutkan dalam aqua DM dan diencerkan sampai tanda batas dalam labu ukur 100 mL.

7. Pembuatan Larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) 2 M sebanyak 500 mL

Perhitungan :

$$\begin{aligned} M_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}} &= \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Berat Molekul}} \\ &= \frac{1,84 \text{ g/mL} \times 10 \times 98}{98,08 \text{ g/mol}} \\ &= 18,385 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 18,385 \text{ M} \times V_1 &= 2 \text{ M} \times 500 \text{ mL} \\ V_1 &= 27,2 \text{ mL} \end{aligned}$$

Pembuatan larutan :

Dipipet 27,2 mL asam sulfat (konsentrasi = 98% ; $\rho = 1,84$ g/mL, berat molekul = 98,08 g/mol), ditambahkan kedalam labu ukur yang sudah berisi aqua DM, lalu diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas dalam labu takar 500 mL.

LAMPIRAN C KOMPOSISI MEMBRAN

Perhitungan massa *filler* MWCNT/MMT yang digunakan :

Massa *filler* = % *filler* x massa total

Perhitungan :

$$\text{Massa MWCNT/MMT 2\%} = \frac{2}{100} \times 2,05 \text{ gram} = 0,041 \text{ gram}$$

$$\text{Massa MWCNT/MMT 4\%} = \frac{4}{100} \times 2,05 \text{ gram} = 0,082 \text{ gram}$$

$$\text{Massa MWCNT/MMT 6\%} = \frac{6}{100} \times 2,05 \text{ gram} = 0,123 \text{ gram}$$

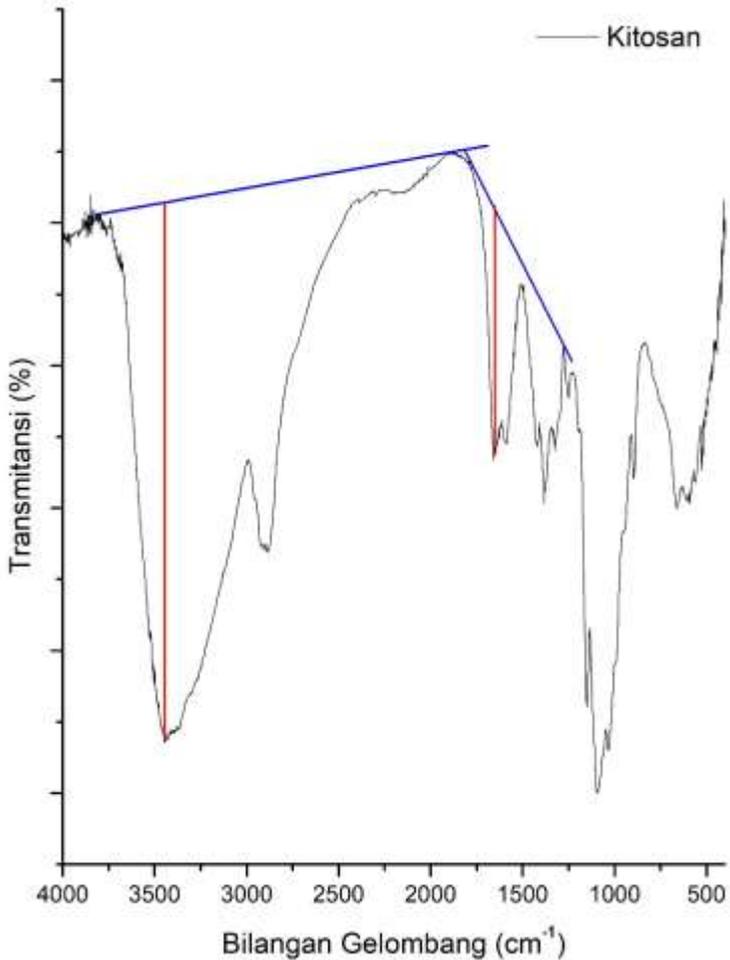
$$\text{Massa MWCNT/MMT 8\%} = \frac{8}{100} \times 2,05 \text{ gram} = 0,164 \text{ gram}$$

$$\text{Massa MWCNT/MMT 10\%} = \frac{10}{100} \times 2,05 \text{ gram} = 0,205 \text{ gram}$$

Tabel C1. Komposisi membran

Membran	Massa kitosan (gram)	Massa NPHCs (gram)	Massa <i>filler</i> (gram)
Cs/NPHCs	2,0	0,05	-
Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 2%	2,0	0,05	0,041
Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 4%	2,0	0,05	0,082
Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 6%	2,0	0,05	0,123
Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 8%	2,0	0,05	0,164
Cs/NPHCs/MWCNT/MMT 10%	2,0	0,05	0,205

LAMPIRAN D
PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN
DENGAN METODE *BASELINE*



Gambar D.1 Derajat deasetilasi kitosan

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

$$A = \log \frac{P_0}{P} \text{ dan } \%DD = 100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{100}{1,33} \right)$$

Dimana: A = Absorbansi
 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 persentase derajat deasetilasinya dapat dihitung sebagai berikut :

$$A_{3450} = \log \frac{0,829}{0,077} = 1,032$$

$$A_{1655} = \log \frac{0,823}{0,474} = 0,239$$

$$\begin{aligned} \text{Sehingga: } \%DD &= 100 - \left(\frac{0,239}{1,032} \times \frac{100}{1,33} \right) \\ &= 100 - 17,41 \\ &= 82,58\% \end{aligned}$$

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Arif Priyangga. Lahir di Surabaya pada tanggal 15 Februari 1997. Merupakan putra kedua dari Bapak Zaenal Arifin dan Ibu Suparmi. Penulis mengawali pendidikan formal di SDN Rungkut Kidul III/612 Surabaya, SMPN 35 Surabaya dan SMA 16 Surabaya. Penulis diterima di Departemen Kimia Fakultas Sains ITS pada tahun 2015 melalui jalur SNMPTN. Selama menempuh pendidikan,

penulis pernah aktif dalam beberapa kepanitiaan dan organisasi mahasiswa, seperti panitia Chemistry Week, panitia Seminar Nasional UI Green Metric, pernah menjabat sebagai staff Departemen Minat Bakat Himka ITS. Selama bulan Juli 2018 penulis melaksanakan kerja praktek di Laboratorium Forensik POLDA JATIM sub bidang kimia biologi forensik. Pada bulan April 2019 penulis melakukan *research internship* melalui program dari ITS International Office di Universiti Teknologi Malaysia (UTM) selama 1 bulan. Penulis melakukan riset tentang membran. Penulis menyelesaikan pendidikannya dengan mengambil topik tugas akhir tentang membran biopolimer kitosan untuk aplikasi sel bahan bakar di laboratorium Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Bapak Lukman Atmaja, Ph.D. Penulis dapat dihubungi melalui email : arifpriyangga97@gmail.com atau nomor telepon : +62 83831831567.