



SKRIPSI

PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL TERHADAP SIFAT PERMEABILITAS METANOL DARI MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN / MONMORILLONIT TERMODIFIKASI SILAN 10 %

DIAH AYU WULANSARI
NRP 1412100049

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

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2016



SCRIPT

**THE EFFECT OF METHANOL CONCENTRATION
VARIATIONS TO METHANOL PERMEABILITY OF
THE COMPOSITE MEMBRANE OF CHITOSAN /
MONMORILLONITE MODIFIED SILANE 10 %**

DIAH AYU WULANSARI
NRP 1412100049

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

CHEMISTRY DEPARTMENT
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya
2016

LEMBAR PENGESAHAN

SKRIPSI

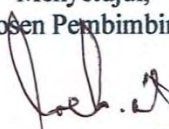
PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL TERHADAP SIFAT PERMEABILITAS METANOL MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN / MONMORILLONIT TERMODIFIKASI SILAN 10 %

Disusun Oleh :

**DIAH AYU WULANSARI
NRP 1412100049**

Surabaya, 23 Juni 2016

Menyetujui,
Dosen Pembimbing


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

Mengetahui :
Ketua Jurusan Kimia


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

**PENGARUH VARIASI KONSENTRASI METANOL
TERHADAP SIFAT PERMEABILITAS METANOL
MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN /
MONMORILLONIT TERMODIFIKASI SILAN 10%**

Nama : Diah Ayu Wulansari
NRP : 1412100049
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Dosen Pembimbing : Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

Abstrak

Membran komposit yang terdiri dari kitosan sebagai matriks dan monmorillonit sebagai filler telah berhasil dibuat. Kitosan yang digunakan dalam pembuatan membran memiliki derajat deasetilasi (DD) sebesar 70,225 %. Monmorillonit yang digunakan telah dimodifikasi dengan silan 10 %. Membran komposit tersebut dibuat untuk mengetahui sifat permeabilitas metanol pada lima variasi konsentrasi metanol yang digunakan. Konsentrasi metanol yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1, 2, 3, 4 dan 5 M. Sifat-sifat membran yang dikarakterisasi yaitu gugus fungsi dengan menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*), *water uptake* dan *methanol uptake*, sedangkan uji kinerja membran dilakukan dengan pengukuran permeabilitas metanol dengan menggunakan alat uji permeabilitas. Nilai permeabilitas yang diperoleh semakin menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi metanol yang digunakan. Permeabilitas metanol tertinggi yang diperoleh sebesar $4,7771 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ pada konsentrasi 1 M dan 2 M, sedangkan nilai permeabilitas metanol terendah sebesar $1,9108 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ pada konsentrasi metanol 5 M.

Kata Kunci : Kitosan, Monmorillonit, Silan, Membran, dan Permeabilitas Metanol

**THE EFFECT OF METHANOL CONCENTRATION
VARIATIONS TO METHANOL PERMEABILITY OF
THE COMPOSITE MEMBRANE OF CHITOSAN /
MONMORILLONITE MODIFIED SILANE 10 %**

Name : Diah Ayu Wulansari
NRP : 1412100049
Department : Chemistry, FMIPA-ITS
Supervisor : Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

Abstract

Composite membrane composing of chitosan as a matrix and monmorillonit as filler has been conducted succesfully. Chitosan was used in the making of the membrane has a degree of deacetylation (DD) of 70.225%. Prior to be used monmorillonit has been modified with silane 10%. The composite membrane was made to determine the methanol permeability using five variations methanol concentration. The concentration of the methanol used in this research were 1, 2, 3, 4, and 5 M. The properties of the membrane were characterized by FTIR (Fourier Transform Infra Red), water uptake, and methanol uptake, whereas the performance of membrane conducted by measuring methanol permeability. Obtaining permeability decreases along with increase the concentration of methanol used. The highest methanol permeability is $4.7771 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ both at concentration of 1 and 2 M, while the lowest methanol permeability is $1.9108 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ at concentration of 5 M.

Keywords : Chitosan, Monmorillonite, Silane, Membrane, and Methanol Permeability

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iv
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I	1
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan	4
1.5 Manfaat	4
BAB II	5
TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	5
2.2 Membran Untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar (<i>Fuel Cell</i>)	6
2.2.1 Membran Polielektrolit	7
2.2.2 Membran Komposit	7
2.3 Kitosan Sebagai Matriks Polimer dan Membran Kitosan Untuk Aplikasi <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	8

2.3.1 Kitin dan Kitosan	8
2.3.2 Membran Kitosan	10
2.4 Monmorillonit Sebagai <i>Filler</i> Anorganik	11
2.4.1 Penggunaan Monmorillonit Sebagai <i>Filler</i> Untuk Aplikasi DMFC	11
2.4.2 Modifikasi Monmorillonit Dengan Silan	12
2.5 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	13
2.5.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	13
2.5.2 Uji Permeabilitas Metanol	14
2.5.3 Analisis <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	15
BAB III	17
METODE PENELITIAN	17
3.1 Alat dan Bahan	17
3.1.1 Alat	17
3.1.2 Bahan	17
3.2 Prosedur Penelitian	17
3.2.1 Ekstraksi Kitosan	17
3.2.1.1 Peparasi serbuk kulit udang	17
3.2.1.2 Deproteinasi	17
3.2.1.3 Demineralisasi	18
3.2.1.4 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan	18
3.2.2 Modifikasi Monmorillonit dengan Agen Pengkopling Silan 10%	19

3.2.3 Pembuatan Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	19
3.2.4 Karakterisasi Membran dengan FTIR	20
3.2.5 Pengukuran <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	20
3.2.6 Uji Permeabilitas Metanol	20
BAB IV	23
HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang	23
4.1.1 Preparasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang	23
4.1.2 Ekstraksi Kitin	24
4.1.3 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan..	26
4.2 Modifikasi Monmorillonit Menggunakan Silan 10%	29
4.3 Pembentukan Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	32
4.4 Karakterisasi Membran Komposit	34
4.4.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	34
4.4.2 <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	36
4.4.3 Permeabilitas Metanol	38
BAB V	41
KESIMPULAN DAN SARAN	41
5.1 Kesimpulan	41
5.2 Saran	41
DAFTAR PUSTAKA	43
BIODATA PENULIS	83

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sumber Kitin	9
Tabel 2.2 Karakteristik Fisika dan Kimia Monmorillonit	11
Tabel 4.1 Serapan FTIR Monmorillonit Murni dan Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	32
Tabel 4.2 Serapan FTIR Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	36
Tabel 4.3 Methanol Uptake Membran Komposit	37
Tabel 4.4 Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	39

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema Kerja <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	5
Gambar 2.2 Struktur : (a) Kitin, dan (b) Kitosan	10
Gambar 2.3 Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol	15
Gambar 4.1 Limbah Kulit Udang	23
Gambar 4.2 Struktur Kitin	25
Gambar 4.3 Serbuk Kitin	26
Gambar 4.4 Serbuk Kitosan	27
Gambar 4.5 Spektra FTIR Kitin (a) dan Kitosan (b)	27
Gambar 4.6 Struktur Kitosan	28
Gambar 4.7 Serbuk Monmorillonit Tahap Ketiga	30
Gambar 4.8 Serbuk Monmorillonit Termodifikasi Silan	31
Gambar 4.9 Spektra FTIR Monmorillonit (a) dan Spektra Monmorillonit + Silan 10% (b)	31
Gambar 4.10 Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	34
Gambar 4.11 Spektrum FTIR Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%	35
Gambar 4.12 Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Metanol vs Persentase <i>Methanol Uptake</i>	38
Gambar 4.13 Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Metanol vs Permeabilitas Metanol	40

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A SKEMA PERCOBAAN	51
LAMPIRAN B DERAJAT DEASETILASI KITOSAN	59
LAMPIRAN C <i>WATER</i> DAN <i>METHANOL UPTAKE</i>	61
LAMPIRAN D PERHITUNGAN PERMEABILITAS METANOL	65
LAMPIRAN E SPEKTRA FTIR	75
LAMPIRAN F DOKUMENTASI	81

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring dengan menipisnya sumber energi berbasis fosil, maka banyak penelitian yang dilakukan dalam bidang sumber energi terbarukan. Salah satu energi alternatif yang mendapat perhatian untuk dikembangkan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Dari berbagai jenis sel, ada salah satu jenis yang cukup sederhana pengoperasiannya, yakni *direct methanol fuel cell* (DMFC).

Pada dasarnya sel bahan bakar terdiri atas sebuah sistem elektrolit dengan anoda dan katoda yang dipisahkan oleh sebuah membran polielektrolit. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi terhadap metanol yang digunakan sehingga akan menghasilkan proton. Proton-proton tersebut akan bergerak menuju katoda melalui membran polielektrolit kemudian terjadi reaksi reduksi (Vielstich dkk, 2003). Oleh karena proton terbentuk, maka pada oksidasi tersebut juga terbentuk elektron. Elektron-elektron ini mengalir ke katoda dan menghasilkan energi.

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

Pada saat ini Nafion© merupakan material membran yang secara komersil diaplikasikan untuk sel bahan bakar. Nafion© merupakan membran polimer berbasis asam perfluorosulfonat dengan struktur *backbone* tetrafluoroetilen

(Wu dkk, 2007), namun disisi lain Nafion© diketahui memiliki beberapa kelemahan seperti penurunan konduktivitas pada suhu tinggi, permeabilitas metanol yang tinggi dan biaya produksi yang mahal (Smitha dkk, 2005). Pengembangan terhadap membran polielektrolit alternatif untuk menggantikan Nafion© terus dilakukan. Kebutuhan akan membran yang memiliki kinerja yang lebih baik, ramah lingkungan, dan biaya produksi rendah menjadi pertimbangan dalam membuat membran polielektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar.

Salah satu material yang menarik perhatian beberapa peneliti untuk dikembangkan sebagai pengganti Nafion© pada aplikasi sel bahan bakar adalah kitosan. Hal ini didasarkan pada fakta bahwa kitosan memiliki permeabilitas metanol rendah, mudah dimodifikasi secara kimia, mampu menyimpan air pada suhu tinggi, dan relatif murah. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Alam (2014) dan Permana (2014) yang menggunakan kitosan sebagai pengganti nafion, masing-masing diperoleh nilai permeabilitas metanol sebesar $3,530 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan $4,33 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Kitosan termasuk ke dalam golongan senyawa polisakarida yang berasal dari turunan senyawa kitin yang dapat dijumpai pada hewan golongan *crustacea* seperti udang, kepiting dan cumi-cumi. Kitosan dapat disintesis melalui proses deasetilasi pada kitin dengan derajat deasetilasi diatas 50% (Pillai dkk, 2009).

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran komposit dengan kitosan sebagai matriks yang ditambahkan suatu *filler* anorganik sebagai agen pengkomposit. Penggunaan agen pengkomposit untuk kitosan dalam pembuatan membran komposit bertujuan untuk meningkatkan sifat ketahanan metanol. Wang (2008) telah melakukan review mengenai penggunaan zeolit sebagai agen pengkomposit pada membran sel bahan bakar. Hal ini didasarkan pada sifat zeolit yang mampu meningkatkan konduktivitas proton, ketahanan terhadap metanol, dan sifat termal dari membran. Wang dkk (2008) menggunakan zeolit-

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

Pada penelitian ini, sebelum digunakan sebagai *filler*, monmorillonit dimodifikasi dengan silan 10%. Tujuan dari modifikasi terhadap *filler* ini adalah untuk memperkuat interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorillonit. Silan dapat menyeimbangkan sifat hidrofobik yang dimiliki oleh kitosan dan sifat hidrofilik yang dimiliki oleh monmorillonit. Setelah dilakukan modifikasi dengan menggunakan silan, monmorillonit juga akan memiliki sifat hidrofobik yang akan membantu dalam mengontrol *transport methanol* memasuki membran saat digunakan sebagai *filler* dalam membran komposit.

Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan pembuatan membran komposit yang berasal dari kitosan yang berperan sebagai polimer organik dan monmorillonit termodifikasi silan 10% sebagai *filler* anorganik. Membran komposit ini diuji sifat permeabilitas metanolnya untuk mengetahui keefektifannya sebagai membran polielektrolit pada variasi konsentrasi metanol.

1.2 Perumusan Masalah

Membran pada penelitian ini dibuat dari material organik berupa kitosan yang diekstraksi dari kulit udang, dipadukan dengan *filler* anorganik berupa monmorillonit K-10 termodifikasi silan jenis *3-glycidoxi propil trimethoxy silane* (GPTMS) 10%. Membran yang diperoleh kemudian diikat silang dengan asam sulfat. Perumusan masalah dalam

penelitian ini adalah menentukan sifat permeabilitas dari membran komposit pada konsentrasi metanol 1-5 M.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah kitosan yang digunakan berasal dari cangkang udang dan monmorillonit K-10 dimodifikasi dengan menggunakan *3-glycidoxi propil trimethoxy silane* (GPTMS) 10% dengan menggunakan metode ikat silang.

1.4 Tujuan

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui sifat permeabilitas metanol dari membran komposit yang berasal dari kitosan dan monmorillonit yang telah termodifikasi silan jenis *3-glycidoxi propil trimethoxy silane* (GPTMS) 10% pada lima konsentrasi metanol.

1.5 Manfaat

Manfaat dari penelitian ini adalah hasilnya dapat dijadikan sebagai acuan untuk mengembangkan kinerja sel bahan bakar sehingga akan semakin memperbesar peluang untuk memperoleh sel bahan bakar yang jauh lebih murah dengan efisiensi yang lebih baik.

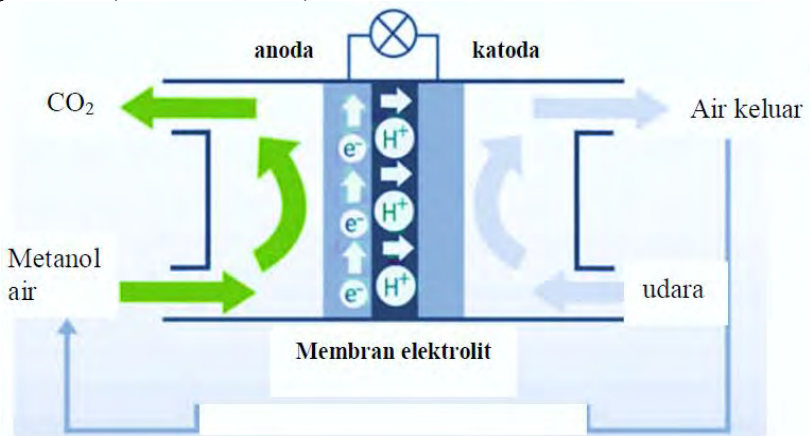
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*

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

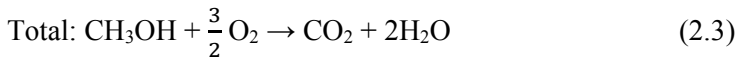
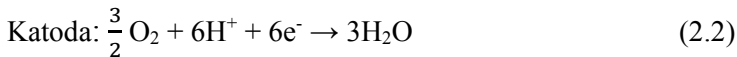
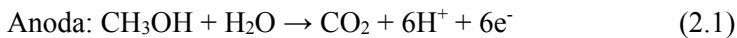
Sel bahan bakar metanol menggunakan metanol cair sebagai bahan bakarnya. Metanol digunakan sebagai elektrolit sel bahan bakar yang lebih mudah disimpan dan mudah berpindah tempat sehingga aplikasinya cocok pada peralatan listrik yang *portable* (Kordes, 1996).



Gambar 2.1 Skema Kerja *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* (Marita, 2011)

Gambar 2.1 di atas menunjukkan cara kerja DMFC, dimana metanol dan air akan diinjeksikan pada sisi anoda dengan kecepatan konstan. Tumbukan dengan katalis membantu terjadinya reaksi konversi metanol secara katalitik menjadi proton, CO₂ dan elektron. Gas CO₂ di keluarkan dari sistem sementara proton bergerak menyeberangi membran menuju katoda yang kemudian bereaksi dengan oksigen menghasilkan air.

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



(Arico dkk, 2009).

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

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

Berdasarkan muatannya, membran dapat dibedakan menjadi dua macam yaitu membran bermuatan (polielektrolit) dan tidak bermuatan (netral). Adanya gugus bermuatan menyebabkan

interaksi yang kuat di dalam polimer antara ion berlawanan dengan gugus bermuatan. Dalam air atau pelarut polar lainnya dapat menyebabkan polielektrolit terionisasi. Berdasarkan jenis muatan gugus terikatnya, polielektrolit ini dibedakan menjadi dua, yaitu polielektrolit penukar ion dan kation. Polielektrolit penukar anion mempunyai gugus terikat dengan muatan positif sedangkan polielektrolit penukar kation mempunyai gugus bermuatan negatif (Mulder, 1996).

2.2.1 Membran Polielektrolit

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

Dalam aplikasi sel bahan bakar membran yang digunakan dikenal dengan istilah *proton exchange membran* (PEM). PEM memisahkan antara anoda dan katoda pada sel bahan bakar. Membran penukar proton dalam DMFC memegang fungsi utama dalam efisiensi energi sel (Ladelta, 2007).

2.2.2 Membran Komposit

Pembuatan membran elektrolit dapat dilakukan melalui metoda *blend* atau pencampuran, pembentukan komposit, dan melalui ikatan silang. Pembentukan membran komposit juga menjadi metode yang umumnya digunakan untuk membuat

membran dalam aplikasi DMFC. Pencampuran membran komposit biasanya tidak homogen dimana sifat mekanik dari masing-masing material pembentuknya berbeda (Peighambardoust dkk, 2010). Pada dasarnya, membran komposit terdiri dari 2 komponen utama yaitu bahan pengikat (matriks) dan *filler* (bahan pengisi). Bahan pengikat (matriks) dapat berupa bahan polimer, logam, dan keramik, sedangkan *filler* biasanya berupa bahan anorganik ataupun organik yang memiliki gugus yang bersifat hidrofobik atau hidrofilik seperti silika, zeolit, zirconium fosfat, montmorillonit (MMT), *poly(propyleneoxide)*, *polyvinylalcohol*, dan lain-lain.

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

2.3 Kitosan Sebagai Matriks Polimer dan Membran Kitosan Untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

2.3.1 Kitin dan Kitosan

Kitosan adalah (poli [β -(1,4)-2 amino-2 deoxy-D-glukopiranos] dan merupakan produk deasetilasi kitin. Kitin tersebar luas di alam dan dijumpai sebagai bahan pembentuk kerangka luar (eksoskeleton) kelompok hewan krustasea, serangga, moluska, dan dinding sel dari jamur tertentu yang ditaksir dihasilkan di alam sekitar 109 hingga 1010 ton per tahunnya. Sumber kitin beserta kandungan kitin dan mineralnya dapat dilihat pada Tabel 2.1. Material ini telah banyak digunakan dalam bidang biomedis dan farmasetika dikarenakan sifatnya yang *biodegradable*, biokompatibel, dan tidak beracun (Kaban, 2006).

Tahapan isolasi kitin dari kulit udang dimulai dari deproteinasi kemudian dilanjutkan dengan demineralisasi. Proses deproteinasi adalah mereaksikan serbuk udang dengan larutan

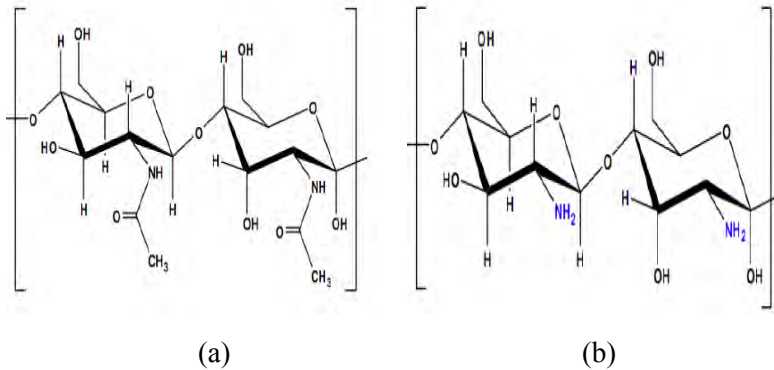
natrium hidroksida 3,5% pada temperatur sedang untuk menghilangkan protein dan pigmennya, sedangkan proses demineralisasi adalah penambahan larutan asam klorida encer pada temperatur kamar untuk menghilangkan garam logam terutama kalsium karbonat. Proses tersebut harus dilakukan beberapa kali untuk mendapatkan kitin yang murni (Kurita, 2006). Struktur kitin ditunjukkan pada Gambar 2.2a.

Tabel 2.1 Sumber Kitin (Allan dkk., 1979).

Sumber	Kitin (%)	CaCO₃ (%)
Kulit kepiting	15-30	20-50
Kulit udang	30-40	20-30
Kulit Krill	20-30	20-25
Kulit kerang	3-6	85-90

Kandungan protein dan mineral dalam kitin menunjukkan kualitas dan harga dari kitin. Jika tingkat penyisihan protein dan mineral naik maka kandungan protein dan mineral kitin semakin sedikit sehingga kualitas kitin yang dihasilkan semakin baik (Healy, 2003). Jika kitin diproses menggunakan larutan basa pekat dengan temperatur tinggi, maka akan dihasilkan produk baru yaitu kitosan. Proses ini dikenal dengan proses deasetilasi kitosan (Kumar, 2000).

Kitosan merupakan basa lemah yang tidak larut dalam air dan pelarut organik, tetapi kitosan larut dengan baik dengan larutan asam asetat ($\text{pH} < 6$) sehingga dapat mengalami protonasi yang dapat mengubah gugus glukosamin menjadi R-NH_3^+ . Jika pH diatas 6,5, amina pada kitosan tidak mengalami protonasi. Kitosan akan membentuk gel pada pH asam (Sinha, 2003). Struktur kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.2b.



Gambar 2.2 Struktur : (a) Kitin, dan (b) Kitosan (Kaban, 2006)

2.3.2 Membran Kitosan

Kitosan sebagai polimer alam menarik perhatian sebab telah diketahui sebagai padatan polimer elektrolit untuk aplikasi *fuel cell* pada suhu rendah dan suhu sedang seperti *hidrogen-polymer electrolyte fuel cell* (PEFC), dan *direct metanol fuel cell* (DMFC). Padatan polimer elektrolit secara umum dibagi dalam dua kelas yakni komposit polimer ion terlarut, dan polielektrolit. Kitosan dapat bertindak sebagai membran polielektrolit dan material matriks untuk membran komposit polimer ion terlarut. Keuntungan kitosan sebagai membran polielektrolit karena kitosan itu murah dan ramah lingkungan. Sifat hidropobik kitosan adalah sifat yang menarik untuk digunakan pada suhu tinggi dan rendah tergantung kelembapan lingkungan. Kitosan memiliki permeabilitas metanol yang rendah. Struktur kitosan memiliki suatu gugus fungsi yang bisa dimodifikasi secara kimiawi tergantung aplikasinya (Jia dkk, 2013).

Pada aplikasi DMFC, membran yang umum digunakan adalah membran komposit. Membran komposit yang berbahan dasar kitosan dapat dibagi menjadi dua jenis yakni : kitosan/*filler* anorganik dan kitosan/polimer. Pada dasarnya pembuatan keduanya memiliki tujuan yang sama yakni mengurangi lewatnya metanol dan meningkatkan konduktivitas (Jia dkk, 2013).

2.4 Monmorillonit Sebagai *Filler* Anorganik

Monmorillonit merupakan bagian dari kelompok mineral lempung yang biasa disebut “*smectites*” atau “*smectite clays*”. Monmorillonit paling sering digunakan sebagai lapisan silika untuk pembuatan nanokomposit atau komposit. Monmorillonit umumnya sangat halus, sedangkan komponen- komponen dalam lapisan tidak terikat kuat. Monmorilonit secara luas digunakan pada adsorpsi, katalis, komposit, dan nanokomposit. Tabel 2.2 menunjukkan sifat fisika dan kimia dari monmorillonit.

Tabel 2.2 Karakteristik Fisika dan Kimia Monmorillonit

Konstituen	% Berat dan Karakteristik Fisika- Kimia
SiO ₂	58,25
Al ₂ O ₃	27,50
MgO	3,10
CaO	3,78
Na ₂ O	1,44
Warna	Putih
<i>Spesific gravity</i>	2,0-2,7
<i>Surface area</i>	750 m ² /g
Densitas	2-3 g/m ³

(Karthikeyan,2005)

2.4.1 Penggunaan Montmorilonit Sebagai *Filler* Untuk Aplikasi DMFC

Monmorillonit telah digunakan di banyak sistem nanonkomposit polimer/dilapisi silika karena monmorillonit memiliki potensi yang besar dari segi rasio dan luas permukaan yang besar sehingga dapat menghasilkan material dengan peningkatan sifat yang baik. Sebagai tambahan, monmorillonit ramah lingkungan, terjadi secara alami, dan tersedia dalam jumlah yang besar (Andreas A.Sapalidis, dkk., 2011). Selain itu, lempung

jenis montmorillonit memiliki gugus hidrofilik yang sifatnya atraktif terhadap matriks polimer dan stabilitas termal yang baik pada suhu tinggi. Struktur *layered silicate* dari montmorillonit ternyata juga berperan penting dalam menahan pergerakan metanol melewati membran (Fu dkk, 2008). Monmorillonit merupakan material konduktor proton dengan konduktivitas ionik sebesar $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu kamar (Faheem, 2008). Penggunaan monmorillonit sebagai *filler* anorganik diperkirakan dapat menurunkan permeabilitas metanol dan meningkatkan konduktivitas proton.

Untuk mendapatkan polimer dengan dispersi lapisan monmorillonit yang baik, sulit dilakukan dengan metode pencampuran secara fisik antara kedua material. Hal ini disebabkan karena montmorillonit memiliki sifat multifase yakni memiliki sifat hidrofilik dan hidrofobik sehingga menjadi kurang kompatibel, yang pada gilirannya menyebabkan lemahnya interaksi antarmuka antara kedua permukaannya (Olad, 2011). Oleh karena itu, sangat perlu dilakukan modifikasi pada permukaan monmorillonit untuk mendapatkan kompatibilitas yang baik antara matriks polimer dengan *filler* anorganik (MMT). Modifikasi dengan penambahan agen pengkompling telah diketahui dapat meningkatkan kompatibilitas antara matriks polimer dengan *filler* anorganik, seperti yang dilaporkan oleh Rahmatulloh (2013) dimana digunakan senyawa golongan silan sebagai agen pengkopling.

2.4.2 Modifikasi Monmorillonit Dengan Silan

Secara alami mineral lempung memiliki sifat hidrofilik dan ketika ditambahkan pada matriks polimer akan cenderung membentuk agglomerasi. Hal ini terjadi karena energi permukaan mineral lempung lebih besar daripada polimer, menghasilkan interaksi partikel-partikel (kohesi) lebih kuat daripada interaksi partikel-polimer (adhesi) (Zulfikar dkk, 2008). Modifikasi organik terhadap mineral lempung dilakukan untuk meningkatkan jarak antar lembaran. Modifikasi ini memungkinkan interkalasi polimer

ke dalam lembaran mineral lempung melalui reaksi pertukaran kation. Agen modifikator yang umum digunakan untuk memodifikasi montmorilonit adalah senyawa organosilan.

Struktur kimia umum dari silan adalah $(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-X}_1$, dimana RO adalah gugus alkoksi seperti metoksi, etoksi, atau asetoksi, X adalah *organofunctional group* seperti amino, epoksi, dan metakriloksi, sedangkan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ merupakan jembatan alkil yang menghubungkan Si dengan X (Arkles, 2006). Pada komposit, agen pengkopling silan berinteraksi dengan baik dengan substrat anorganik maupun polimer organik.

Secara umum modifikasi permukaan mineral lempung dapat dilakukan melalui dua metode yakni secara fisik dan kimia (Hongping dkk, 2013). Untuk membuat material komposit organik/anorganik dan material mineral lempung-polimer nanokomposit umumnya digunakan metode kimia. Modifikasi permukaan montmorillonit dengan silan dilakukan melalui proses sililasi yaitu suatu proses penempelan atau inkorporasi senyawa silan pada permukaan material anorganik yang mengandung silika (Silva dkk, 2011). Tujuan dari modifikasi ini agar diperoleh ikatan yang kuat pada antarmuka *filler* montmorillonit dan matriks biopolimer kitosan ketika kedua material dipadukan. Menurut Arkles (2006) bahwa agen pengkopling silan dapat membentuk ikatan yang tahan air antara permukaan *filler* anorganik dan matriks organik, sehingga migrasi air yang jumlahnya berlebih dan merusak membran dapat diatasi dengan adanya agen pengkopling silan.

2.5 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/ Montmorillonit Termodifikasi Silan

2.5.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Spektroskopi FTIR adalah sebuah teknik berdasarkan vibrasi atom pada sebuah molekul. Spektrum inframerah diperoleh dengan melewatkan radiasi inframerah melalui sampel. Energi

pada berbagai puncak dalam spektrum absorpsi muncul sesuai dengan frekuensi vibrasi gugus fungsi yang berkaitan.

Dalam spektrum infra merah, 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 yang khas. Daerah ($400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) disebut sebagai daerah sidik jari (*finger print region*) (Sastrawijaya dkk, 1985).

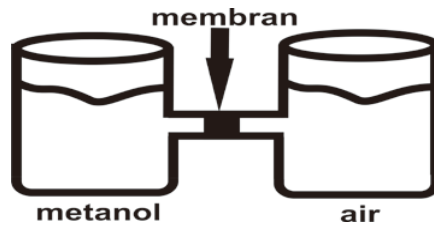
Pada penelitian ini kitosan, monmorillonit termodifikasi silan, dan membran komposit yang dibuat akan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui terjadinya perubahan struktur melalui munculnya puncak-puncak spesifik pada bilangan gelombang tertentu.

2.5.2 Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol ditentukan dengan menggunakan suatu rangkaian alat permeabilitas (Gambar 2.3). Sel terdiri dari dua kompartemen dengan volume sama yang dipisahkan oleh lapisan membran. Kompartemen A diisi dengan metanol dan kompartemen B diisi dengan aqua DM. kedua kompartemen diaduk dengan konstan selama pengujian. Konsentrasi metanol di kompartemen B ditentukan dengan menggunakan uji densitas. Permeabilitas metanol (P , $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$C_B(t) = \frac{A \times DK}{V L} C_A(t-t_0) \quad (2.4)$$

dimana C_B adalah konsentrasi metanol di kompartemen B, C_A adalah konsentrasi metanol di kompartemen A, DK adalah permeabilitas metanol, A adalah luas area membran, V adalah volume larutan umpan (di kompartemen A), L adalah ketebalan membran, t adalah waktu akhir, dan t_0 adalah waktu awal (Yang dkk, 2009).



Gambar 2.3 Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol
(Oktaviyanti, 2013)

Uji permeabilitas metanol dilakukan untuk dapat mengetahui pergerakan/difusi metanol melewati membran. Membran dengan kinerja yang baik pada *fuel cell* adalah membran dengan nilai permeabilitas metanol yang rendah. Pengukuran permeabilitas metanol biasanya dilakukan dengan sel pengukuran permeasi yang memiliki dua kompartemen yang identik. Kompartemen A biasanya diisi dengan larutan metanol dalam air deionisasi, dan kompartemen B diisi dengan air deionisasi. Membran dipasang di antara dua kompartemen, dan diameter daerah difusi dicatat. Larutan pada kedua kompartemen diaduk dengan pengaduk magnetik. Konsentrasi metanol dalam kompartemen B diperiksa menggunakan detektor indeks bias (Fudkk, 2008), atau dengan spektrofotometer UV-Vis (Oktaviyanti, 2013) dan piknometer untuk mengetahui kerapatan larutan. Nilai permeabilitas metanol diperoleh melalui persamaan (2.4).

2.5.3 Analisis *Water* dan *Methanol Uptake*

Analisis *water* dan *methanol uptake* bertujuan untuk mengetahui besarnya kemampuan membran untuk menyerap air dan metanol pada membran. Sifat ini baik secara kuantitatif maupun kualitatif dapat digunakan untuk menentukan sistem ikatan dalam jaringan membran. Selain itu, penentuan *water* dan *methanol uptake* membran dapat digunakan untuk mengetahui sifat konduktivitas proton dan permeabilitas metanol membran.

Besarnya persentase *water uptake* dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 2.5 berikut:

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.5)$$

sedangkan *methanol uptake* dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 2.6 berikut:

$$\text{Methanol Uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.6)$$

dimana W_{wet} adalah berat membran basah dan W_{dry} adalah berat membran kering (Li Y.S dkk, 2010).

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah timbangan analitik, *ballmill*, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, pemanas elektrik, termometer, indikator universal pH, kain katun, kertas saring biasa dan *whattman*, corong, labu erlenmeyer, kaca arloji, cawan petri, *magnetic stirrer*, ayakan 100 mesh, *beaker glass*, pengaduk ultrasonik, oven, piknometer dan satu set alat permeabilitas. Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) Shimidzu 8400-S.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit udang, monmorillonit K-10, 3 glikidoksiopropil-trimetoksisilan (GPTMS) 10%, dimetil formamida PA (Merck), H₂SO₄ PA 97% (Merck), asam asetat PA 100% (Merck), pelet NaOH teknis, HCl PA 37% (Merck), metanol PA 99% (Merck) dan aqua DM.

3.2. Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitosan

3.2.1.1 Preparasi serbuk kulit udang

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

3.2.1.2 Deproteinasi

Serbuk kulit udang ukuran 100 mesh sebanyak 100 g dilarutkan dalam NaOH 3.5% dengan perbandingan serbuk kulit udang dengan NaOH 3,5 % sebesar 1 : 10 (b/v). Serbuk kulit udang

yang telah dilarutkan tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Selanjutnya endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain. Endapannya kemudian dicuci menggunakan aqua DM sampai pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 105 °C. Endapan kering diuji menggunakan ninhidrin untuk mengetahui bahwa di dalam endapan tidak mengandung protein (Rahmatulloh, 2013).

3.2.1.3 Demineralisasi

Endapan yang dihasilkan dari tahap deproteinasi dicampur dengan larutan HCl 1 N dengan perbandingan sebesar 1 : 15 (b/v). Endapan yang telah dicampur dengan larutan HCl 1 N kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain. Endapan dicuci dengan aqua DM hingga pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 105 °C. Endapan akhir dianalisa menggunakan spektroskopi FTIR untuk mengetahui apakah hasil yang diperoleh merupakan kitin dengan melihat puncak khas untuk kitin pada bilangan gelombang tertentu.

3.2.1.4 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Kitin yang dihasilkan dari proses demineralisasi dicampur dengan larutan NaOH 50 % dengan perbandingan 1 : 10 (b/v) sambil dipanaskan selama 4 jam pada suhu 120 °C. Endapan yang dihasilkan dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain. Selanjutnya endapan dicuci dengan aqua DM hingga pH netral kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan merupakan kitosan, dan dianalisa dengan spektroskopi FTIR untuk mengetahui apakah hasil yang diperoleh merupakan kitosan dengan melihat puncak khas untuk kitosan pada bilangan gelombang tertentu.

3.2.2 Modifikasi Montmorillonit dengan Agen Pengkopling

Silan 10 %

Serbuk montmorillonit sebanyak 2,01 g dan 3-glikidoksipropil trimetoksi silan 10% sebanyak 0,2000 g ditambahkan ke dalam 20 mL Dimetil Formamida (DMF) pada suhu kamar, lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 6 jam. Selanjutnya larutan yang telah homogen dimasukkan ke dalam gelas kimia dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam. Selanjutnya larutan tersebut dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam dan pada suhu 120 °C selama 2 jam. Serbuk yang diperoleh kemudian direndam dalam larutan HCl 1 N pada suhu 80 °C selama 24 jam hingga terjadi hidrolisis dan kondensasi pada larutan tersebut. Serbuk akhir yang dihasilkan merupakan *filler* montmorillonit yang telah dimodifikasi dengan agen pengkopling silan (Rahmatulloh, 2013).

3.2.3 Pembuatan Membran Komposit Kitosan/

Montmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Sebanyak 2 g serbuk kering kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2 % dengan volume 50 mL dalam *beaker glass*. Pada *beaker glass* yang lain 0,2 gram montmorillonit (MMT) termodifikasi silan dengan kandungan sebesar 10 % dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% 50 mL dan disonikasi selama 30 menit. Kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 80 °C selama 30 menit, kemudian disonikasi selama 30 menit agar seluruh lapisan montmorillonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan (Wang dkk, 2010). Campuran kemudian dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih, dan dikeringkan pada suhu kamar selama empat hari untuk mendapatkan membran kering. Selanjutnya membran direndam dalam larutan asam sulfat 2 N selama 24 jam dan kemudian, membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Untuk tahap akhir, membran dikeringkan pada suhu kamar (Tohidian dkk, 2013). Selanjutnya membran dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang ada. Selain itu,

juga dilakukan pengukuran *water* dan *metanol uptake* membran komposit dan uji permeabilitas metanol menggunakan seperangkat alat uji permeabilitas.

3.2.4 Karakterisasi Membran dengan FTIR

Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan pada kitin, kitosan, monmorillonit, monmorillonit termodifikasi silan, dan membran komposit. Setiap sampel dengan jumlah tertentu dicampur dengan sejumlah KBr selanjutnya digerus hingga homogen. Selanjutnya dibuat dalam bentuk pelet dan dikarakterisasi menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} .

3.2.5 Pengukuran *Water* dan *Methanol Uptake*

Sampel membran dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam, kemudian ditimbang. Masing-masing membran yang telah diketahui massanya direndam dalam aqua DM atau metanol dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, dan 5 M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran dikeringkan dengan tisu dan segera ditimbang. Untuk menentukan persentase *water* dan *methanol uptake* dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan 2.5 dan 2.6.

3.2.6 Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol ditentukan menggunakan alat sel difusi yang terdiri dari 2 kompartemen (Gambar 2.3). Membran komposit dengan ukuran luas penampang 3,14 cm^2 berbentuk lingkaran ditempatkan di antara kompartemen A yang berisi larutan metanol dan kompartemen B yang berisi aqua DM. Kedua kompartemen yang berisi metanol dan aqua DM diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan selama proses pengujian (Khan, dkk., 2002).

Konsentrasi larutan metanol yang digunakan adalah 1, 2, 3, 4, dan 5 M untuk setiap pengujian membran komposit kitosan/asam sulfat-montmorillonit termodifikasi silan. Setiap 10,

20, 30, dan 40 menit, sisi kompartemen B diambil larutannya sebanyak 10 mL untuk mengetahui konsentrasi metanol pada kompartemen B. Penentuan konsentrasi metanol dilakukan menggunakan piknometer. Kurva kalibrasi terlebih dahulu dibuat dari kerapatan vs konsentrasi metanol. Kurva kalibrasi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi metanol yang lewat.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

4.1.1 Preparasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

Preparasi kitosan dari limbah kulit udang (Lihat Gambar 4.1) meliputi pembersihan, pengeringan, dan penghancuran. Pertama cangkang udang dipisahkan dari sisa daging yang masih menempel dari kulit udang, kemudian dilakukan pencucian. Fungsi dilakukan perlakuan ini adalah untuk membersihkan kulit udang dari kotoran yang masih terdapat pada di dalam maupun permukaan kulit. Setelah itu, dilakukan proses pengeringan di bawah sinar matahari. Hal tersebut dilakukan untuk menguapkan sisa air yang masih ada setelah proses pencucian. Tahap selanjutnya adalah proses penghancuran, yaitu kulit udang yang sudah kering, dimasukkan ke dalam *blender* yang bertujuan untuk memperkecil ukuran partikel dari kulit udang. Serbuk kulit udang yang telah halus kemudian diayak menggunakan ayakan 100 *mesh* agar serbuk yang digunakan pada proses selanjutnya memiliki ukuran partikel yang sama.



Gambar 4.1 Limbah Kulit Udang

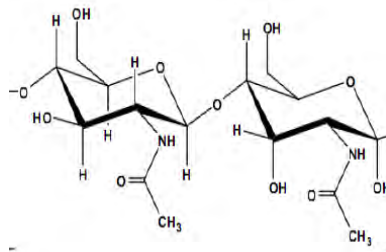
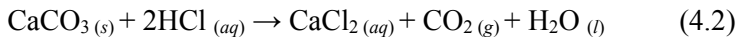
4.1.2 Ekstraksi Kitin

Proses ekstraksi kitin dari limbah kulit udang dilakukan melalui 2 tahap yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Proses deproteinasi merupakan tahap penghilangan protein pada kulit udang menggunakan larutan basa seperti NaOH atau KOH dengan konsentrasi rendah. Penggunaan larutan NaOH encer bertujuan untuk memutuskan ikatan kovalen antara protein dan kitin membentuk Na-proteinat yang dapat larut. Pada penelitian ini, serbuk kulit udang yang telah dihaluskan (100 mesh) direndam dengan NaOH 3,5% dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Hal ini mengacu pada penelitian oleh Khan dkk (2002) bahwa kondisi optimum deproteinasi adalah menggunakan larutan NaOH 3,5% (1 : 10 b/v) dan diaduk selama 2 jam pada suhu 60-65°C. Keberhasilan pelepasan protein dari kulit udang ditandai dengan warna larutan menjadi kekuning-kuningan dan terbentuk busa. Hasil yang diperoleh serbuk berwarna agak kecokelatan dengan berat 50,5090 g dari berat awal 100 g. Hal ini mengindikasikan bahwa kadar protein dalam kulit udang cukup tinggi dengan pengurangan jumlah sampel yang cukup signifikan. Hal serupa juga dilaporkan oleh Arif dkk (2013) yang mengekstrak kitin dari limbah kulit udang putih. Hasil dari proses deproteinasi dengan NaOH 4 % berupa serbuk berwarna cokelat dan juga terjadi penurunan bobot sampel sebesar 54,20 % dari berat awal.

Selain protein, kulit udang juga banyak mengandung mineral – mineral anorganik. Menurut Johnson dan Peniston (1982), bahwa kulit *Crustacea*, umumnya mengandung 30-50% mineral berdasarkan 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 melalui proses demineralisasi dengan mereaksikan sampel serbuk udang dengan larutan asam seperti HCl atau H_2SO_4 pada kondisi tertentu.

Pada penelitian ini, proses demineralisasi dilakukan dengan pelarutan serbuk kulit udang (hasil deproteinasi) dalam

larutan HCl 0,1 N, yang diikuti dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu kamar. Pada proses ini, senyawa kalsium yang terdapat pada serbuk kulit udang bereaksi dengan asam klorida yang larut dalam air, dan proses penghilangan mineral ditandai dengan terbentuknya gas CO₂ yang berupa gelembung pada saat asam klorida ditambahkan (Sukardjo dan Nanik, 2011). Reaksi yang terjadi antara mineral kalsium (CaCO₃ dan Ca₃PO₄) dengan HCl ditunjukkan pada persamaan reaksi berikut :



Gambar 4.2 Struktur Kitin

Penggunaan konsentrasi HCl dan suhu yang digunakan pada proses demineralisasi perlu diperhatikan karena kitin dapat terdepolimerisasi apabila konsentrasi HCl dan suhu tinggi. Hasil dari proses demineralisasi berupa serbuk berwarna kuning kecokelatan yang merupakan serbuk udang bebas protein dan mineral atau biasa disebut senyawa kitin dengan bobot sebesar 29,9482 g (Gambar 4.3), sedangkan struktur kitin ditunjukkan pada Gambar 4.2. Hasil ini menunjukkan terjadinya penurunan bobot sampel sebesar 40,7072 % dari berat awal sebesar 50,5090 g yang mengindikasikan bahwa kandungan mineral dari serbuk udang yang digunakan cukup tinggi.



Gambar 4.3 Serbuk Kitin

4.1.3 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan

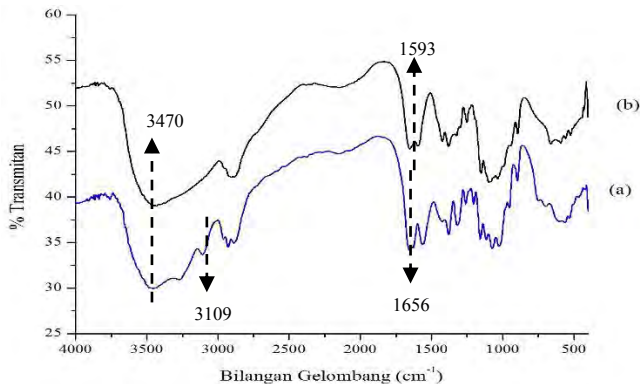
Setelah diperoleh kitin, proses selanjutnya adalah transformasi senyawa kitin menjadi kitosan melalui proses deasetilasi. Pada proses ini, terjadi pemutusan ikatan gugus asetil dari gugus N-asetil pada kitin menghasilkan kitosan melalui penambahan larutan alkali NaOH. Pada reaksinya gugus hidroksil (OH^-) dari basa kuat NaOH akan menyerang gugus asetil sehingga gugus ester dari asetil dapat terlepas dan membentuk gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada kitosan (Lihat Gambar 4.6) yang memperlihatkan struktur kitosan. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses deasetilasi adalah konsentrasi NaOH, suhu deasetilasi, dan waktu deasetilasi (Tolaimatea dkk, 2003). Pada penelitian ini digunakan NaOH 50 % dengan perbandingan kitin/NaOH sebesar 1 : 10 % w/v, suhu reaksi sebesar 120°C yang berlangsung selama 4 jam. Hal ini mengacu pada penelitian Sofia dkk (2010) dan Agung dkk (2011) yang menggunakan NaOH 50 % selama proses deasetilasi dan menghasilkan derajat deasetilasi yang cukup tinggi, masing – masing sebesar 82,07 % dan 79,42 %. Oleh karena itu, diharapkan dengan konsentrasi 50 % NaOH diperoleh serbuk kitosan dengan derajat deasetilasi yang cukup tinggi.

Hasil proses deasetilasi pada penelitian ini berupa serbuk yang berwarna putih kekuningan yang merupakan senyawa kitosan (Gambar 4.4). Perubahan warna yang terjadi dari warna awal berupa kuning kecokelatan menjadi putih kekuningan

mengindikasikan bahwa telah terjadi transformasi kitin menjadi kitosan. Serbuk kitosan yang diperoleh pada penelitian ini sebesar 20,2623 g.



Gambar 4.4 Serbuk Kitosan

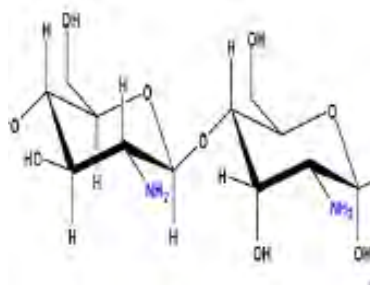


Gambar 4.5 Spektra FTIR Kitin (a) dan Kitosan (b)

Transformasi kitin menjadi kitosan (Gambar 4.5b) dari proses deasetilasi ditandai dengan perubahan serapan $3470,06 \text{ cm}^{-1}$ menjadi lebih lebar dan bergeser ke arah bilangan gelombang lebih kecil, intensitas puncak serapan 3109 cm^{-1} pada kitin (Gambar 4.5a) yang menunjukkan intensitas gugus N-H semakin

rendah sehingga tidak terlihat pada kitosan. Hal ini kemungkinan disebabkan terjadi tumpang tindih dengan serapan -NH_2 dan -OH yang mengalami pergeseran. Indikasi lain yang menunjukkan pelepasan gugus asetil dari kitin adalah semakin rendahnya intensitas serapan pada daerah $1653,05\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi *stretching* gugus C=O dan semakin meningkatnya serapan pada daerah $1593,25\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi *bending* N-H dari -NH_2 .

Parameter lain untuk menentukan keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan adalah penentuan derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi adalah suatu parameter mutu kitosan yang menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari rendemen kitin maupun kitosan. Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan mengindikasikan semakin banyak gugus asetil yang terdeasetilasi menjadi gugus amina pada kitosan sehingga interaksi antar ion dan ikatan hidrogennya akan semakin kuat (Ma dan Yogeshwar, 2013). Penentuan derajat deasetilasi dilakukan dengan menggunakan metode *baseline* yang dikemukakan oleh Khan dkk (2002) yaitu membandingkan serapan pada bilangan *gelombang* sekitar 1655 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus amida (ciri khas kitin) dengan gugus hidroksil pada bilangan *gelombang* 3450 cm^{-1} (ciri khas kitosan). Pada penelitian ini diperoleh kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 70,225 % (Lihat lampiran B).



Gambar 4.6 Struktur Kitosan

4.2 Modifikasi Monmorillonit Menggunakan Silan 10%

Proses modifikasi dilakukan dengan konsentrasi silan 10% menggunakan pelarut Dimetil Formamida. Pada penelitian ini, dilakukan reaksi pada suhu 60, 100, 120, dan 80 °C secara berturut-turut. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan oleh Arkles (2006) yang menyatakan bahwa terdapat empat tahap reaksi yang terjadi pada proses sililasi *filler* montmorillonit dengan agen pengkopling silan. Waktu reaksi dalam pembuatan modifikasi ini perlu diperhatikan. Herrera dkk (2005) menyatakan bahwa waktu reaksi dan konsentrasi silan yang digunakan memiliki pengaruh yang sangat penting terhadap struktur dan sifat *swelling* monmorilonit yang dihasilkan.

Pertama, sebanyak 2,01 g monmorillonit dan 0,2 g silan 10 % dilarutkan dalam pelarut Dimetil Formamida pada suhu ruang sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 6 jam. Pada tahap ini terjadi reaksi hidrolisis antara silan dengan air yang berasal dari substrat monmorillonit. Adanya kandungan air pada substrat montmorillonit memungkinkan terbentuknya gugus silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) yang akan berperan sebagai situs aktif dalam proses sililasi selanjutnya. Kemudian campuran tersebut dipanaskan pada suhu 60 °C selama 24 jam. Pada tahap ini terjadi reaksi kondensasi dari gugus silanol. Gugus – gugus silanol dari beberapa molekul silan yang terbentuk melalui reaksi hidrolisis akan saling berkoordinasi melalui ikatan oksan ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) membentuk jaringan polisilan dan melepaskan molekul air. Menurut Irwan dkk (2008) bahwa modifikasi *filler* anorganik dengan agen pengkopling silan menggunakan pelarut bukan air memungkinkan terjadinya proses hidrolisis dan kondensasi senyawa silan pada permukaan montmorillonit.

Proses selanjutnya adalah pemanasan campuran pada suhu 100 °C dan 120 °C dalam keadaan vakum. Pada suhu 100 °C, reaksi berlangsung selama 1 jam, sedangkan pada suhu 120 °C berlangsung selama 2 jam. Tahapan ini merupakan inti dari proses sililasi, karena pada proses ini penempelan atau inkorporasi senyawa silan pada substrat montmorillonit berlangsung. Pada

proses ini, gugus hidroksil (-OH) dari polisilan yang terbentuk sebelumnya akan berkoordinasi dengan gugus silanol dari substrat montmorillonit melalui ikatan hidrogen, dan selanjutnya ikatan hidrogen terdeformasi menjadi ikatan siloksan yang diikuti dengan pelepasan molekul air. Besarnya suhu reaksi sangat mempengaruhi besarnya persen sililasi yang dihasilkan, dan diperkirakan pada rentang suhu 100 – 120 °C tersebut gugus – gugus OH dari polisilan telah terkoordinasi sempurna pada substrat montmorillonit. Pada tahap ini diperoleh serbuk monmorillonit berwarna hijau kecoklatan (Gambar 4.7).

Pada tahap akhir serbuk monmorillonit direndam pada larutan HCl 1 M dan dipanaskan pada suhu 80 °C. Pada tahap ini terjadi deformasi gugus epoksi (pembukaan cincin) dan menghasilkan dua buah gugus hidroksil (-OH) yang berpotensi melakukan interaksi dengan matriks biopolimer kitosan.

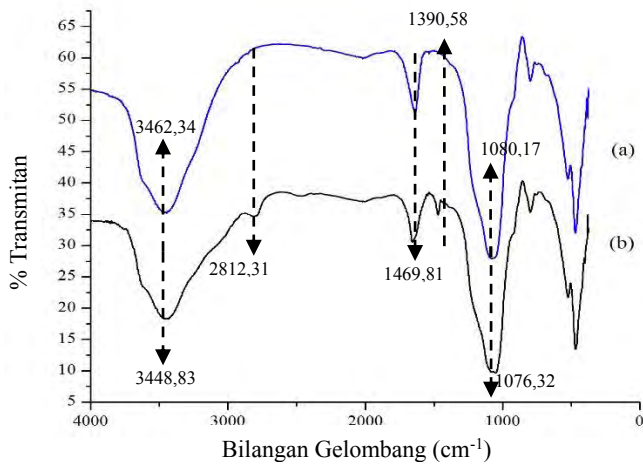


Gambar 4.7 Serbuk Monmorillonit Pada Akhir Tahap Ketiga

Gambar 4.8 menunjukkan hasil modifikasi monmorillonit dengan agen pengkopling silan 10 %. Dari hasil yang diperoleh, serbuk monmorillonit yang telah dimodifikasi adalah sebanyak 3,1120 g dan terlihat berwarna putih keabu – abuan. Serbuk tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR (Gambar 4.9) untuk mengetahui keberhasilan modifikasi monmorillonit dengan silan.



Gambar 4.8 Serbuk Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%



Gambar 4.9 Spektra FTIR Monmorillonit (a) dan Spektra Monmorillonit + Silan 10 % (b)

Gambar 4.9a memperlihatkan puncak monmorilonit murni muncul pada bilangan gelombang $3462,34 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan

vibrasi *stretching* gugus hidroksil ($-\text{OH}$); $1080,17\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi *stretching* Si-O dan 1641 cm^{-1} merupakan vibrasi *bending* H-O-H. Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang $468,72 - 798,56\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ikatan Si-O dan Al-O aluminosilikat. Gambar 4.9b memperlihatkan keberhasilan modifikasi monmorillonit. Hal ini terlihat dari terdapatnya puncak baru yang muncul pada bilangan gelombang $2812,31\text{ cm}^{-1}$, $1469,81\text{ cm}^{-1}$, dan $897,36\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi *stretching* $-\text{CH}_2$, vibrasi *bending* $-\text{CH}_2$ dan Si-O-Si.

Tabel 4.1 Serapan FTIR Pada Monmorillonit Murni dan Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Jenis Vibrasi	Monmorillonit Murni	Monmorillonit/Silan 10%
	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
<i>Stretching</i> -OH	3462,34	3448,84
<i>Stretching</i> -CH ₂	-	2812,31
<i>Bending</i> H-O-H	1641,48	1653,05
<i>Bending</i> CH ₂	-	1469,81
Si-O	1080,17	1076,32
Si-O-Si	-	897,36
Si-O	798,56	798,56
Al-O	518,87	520,8
Al-O	468,72	468,72

4.3 Pembentukan Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%

Pembuatan membran komposit kitosan – monmorillonit termodifikasi silan dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Pada penelitian ini, kitosan bertindak sebagai matriks, asam

sulfat sebagai agen pengikat silang, dan monmorillonit termodifikasi silan sebagai *filler*. Tahap awal sintesis membran dilakukan dengan melarutkan kitosan dan monmorillonit termodifikasi silan ke dalam larutan CH_3COOH 2 %, dimana digunakan perbandingan rasio komposisi antara matriks kitosan dan *filler* monmorillonit sebesar 98 % : 2 %. Hal tersebut didasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan Tohidian dkk (2013) yang menggunakan matriks kitosan dan nanokomposit monmorillonit bahwa membran dengan kinerja terbaik terdapat pada variasi komposisi tersebut. Proses pelarutan kitosan dilakukan pada suhu 80 °C selama 30 menit sedangkan monmorillonit dilarutkan dengan cara diaduk menggunakan ultrasonik selama 30 menit. Pelarutan awal ini dapat meningkatkan homogenitas campuran ketika keduanya dicampurkan. Proses pencampuran dilakukan dengan mengaduk kedua bahan tersebut selama 30 menit pada suhu 80 °C. Pada saat pengadukan ini akan terjadi interkalasi molekul kitosan ke dalam lembaran monmorillonit.

Campuran tersebut diaduk menggunakan ultrasonik sebanyak 2 kali untuk memaksimalkan interaksi yang terjadi antara matriks kitosan dan *filler* monmorillonit sehingga campuran akan membentuk *gel*. Hal ini sesuai dengan penelitian Wang dkk (2010) yang melaporkan bahwa dengan pemanasan pada suhu 80 °C dan perlakuan ultrasonik berulang selama 2 x 30 menit menunjukkan interaksi yang baik antara kitosan dan zeolit dan campuran berbentuk *gel* setelah proses tersebut. Campuran tersebut kemudian dicetak dengan cara menuangkannya dalam pelat plastik. Selanjutnya, dikeringkan pada suhu ruang selama 14 hari. Pada saat proses pengeringan, pelarut asam asetat akan menguap ke udara. Seiring dengan hilangnya pelarut maka ikatan yang terbentuk antara matriks kitosan dan *filler* monmorillonit semakin kuat sehingga akan membentuk membran yang ditunjukkan dalam Gambar 4.10 berikut :



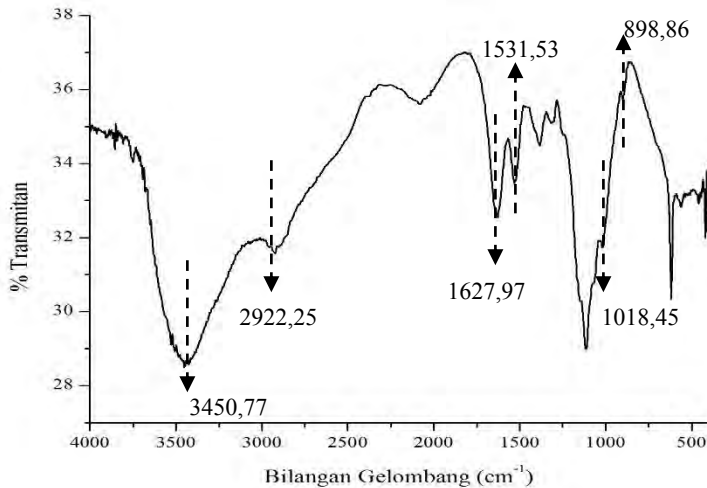
Gambar 4.10 Membran Komposit Kitosan/Monmorillonit
Termodifikasi Silan 10 %

Membran yang terbentuk direndam dalam H_2SO_4 2 M selama 24 jam untuk memberikan kesempatan proses ikat silang antara gugus sulfonat dengan gugus amina dari kitosan yang akan berfungsi sebagai jalur proton. Proses ikat silang ditandai dengan terjadinya sedikit perkerutan dari membran pada saat perendaman, namun setelah beberapa saat membran kembali pada keadaan semula. Kemudian membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Setelah itu, dikeringkan pada suhu kamar selama 24 jam. Membran yang dihasilkan pada penelitian ini berupa lembaran berwarna kuning kecokelatan, bersifat plastis, dan kaku. Ketebalan yang dimiliki membran komposit kitosan tersebut adalah 0,03 cm.

4.4 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit

4.4.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Karakterisasi menggunakan FTIR pada membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada membran.



Gambar 4.11 Spektrum FTIR Membran Komposit Kitosan/
Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Berdasarkan Gambar 4.11, terdapat beberapa puncak yang menunjukkan karakteristik dari kitosan dan monmorillonit sebagai komponen pembentuk membran komposit kitosan – monmorillonit termodifikasi silan 10 %. Pada daerah 3450,77 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi –OH dan merupakan puncak khas yang terdapat pada kitosan. Puncak pada daerah 2922,25 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi gugus –CH₂. Selain itu, terdapat pula serapan pada daerah 1627,97 cm⁻¹ merupakan amida I, sedangkan pada puncak 1531,53 cm⁻¹ terdapat N-H dari gugus amina (–NH₂). Adapun puncak khas dari montmorillonit muncul pada daerah antara 1018,45 cm⁻¹ dan 1114,89 cm⁻¹, yang masing–masing menunjukkan adanya vibrasi *stretching* Si-O dan Al-O. Serapan pada bilangan gelombang 2922,25 cm⁻¹ merupakan vibrasi –CH₂. Namun menurut Wang dkk (2010) bahwa serapan dari –CH₂ tersebut bukan berasal dari kitosan, tetapi dari senyawa silan. Selain berikatan dengan gugus kitosan, silan juga berikatan dengan substrat *filler* montmorillonit. Hal ini dibuktikan dengan munculnya puncak serapan baru dari

spectrum FTIR membran dengan modifikasi silan pada daerah $898,86 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan vibrasi ikatan Si-O-Si antara gugus silanol silan dengan substrat montmorillonit.

Tabel 4.2 Serapan FTIR Membran Komposit Kitosan/Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
<i>Stretching</i> -OH	3450,77
-CH ₂	2922,25
Amida I	1627,97
Amida II	1531,53
Si-O	1018,45
Al-O	1114,89
Si-O-Si	898,86

4.4.2 *Water Uptake* dan *Methanol Uptake*

Masing-masing membran direndam dengan air maupun metanol dengan lima variasi konsentrasi selama 24 jam. Pada penelitian ini, didapatkan persentase *water uptake* sebesar 35,2697 %. Keberadaan air dan gugus asam dapat memfasilitasi transportasi proton, karena itu sifat *water uptake* merupakan parameter yang penting untuk membran DMFC, yaitu kemampuan membran dalam menyerap atau menyimpan air. Kemampuan membran dalam menyerap air memiliki korelasi dengan konduktivitas ionik dan stabilitas mekaniknya (Hidayati dkk., 2015).

Persen *methanol uptake* berpengaruh pada kemampuan membran menyerap metanol, sehingga dapat diprediksikan nilai permeabilitas metanol suatu membran. Permeabilitas metanol adalah lewatnya metanol kedalam suatu membran. Semakin banyak metanol yang melalui membran menyebabkan kinerja DMFC menurun, hal ini dikarenakan metanol berlebih yang

menuju katoda dapat membanjiri katoda sehingga merusak rakitan elektroda (Alberti dkk., 2001) dan menyebabkan efisiensi bahan bakar berkurang. Pada penelitian ini digunakan lima variasi konsentrasi metanol, yaitu 1, 2, 3, 4, dan 5 M. Hal tersebut bertujuan untuk membandingkan hasil persentase *methanol upake* dengan konsentrasi metanol yang digunakan pada saat proses perendaman. Tabel 4.3 menunjukkan persentase *methanol uptake* dari membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan pada berbagai variasi konsentrasi metanol.

Tabel 4.3 *Methanol uptake* Membran Komposit Kitosan – Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

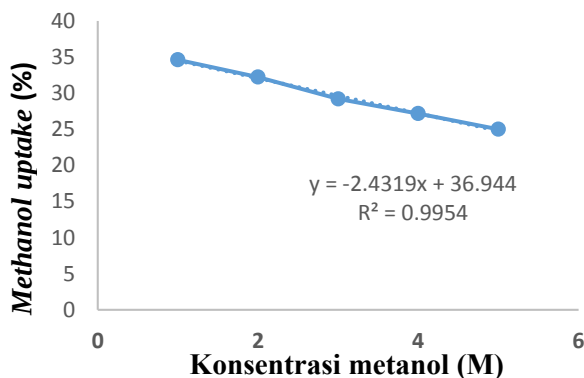
Membran	<i>Methanol uptake</i> (%)
K1	34,6290
K2	32,2289
K3	29,2135
K4	27,1676
K5	25,0000

dimana K1, K2, K3, K4 dan K5 secara berurutan merupakan membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan 10 % yang direndam pada konsentrasi metanol 1, 2, 3, 4, dan 5 M.

Berdasarkan Tabel 4.3 dapat diketahui bahwa persentase *methanol uptake* tertinggi diperoleh pada konsentrasi metanol 1 M sebesar 34,6290 % dan persentase yang didapatkan semakin menurun seiring dengan semakin meningkatnya konsentrasi metanol. Persentase *methanol uptake* terendah diperoleh pada konsentrasi metanol 5 M sebesar 25,0000 %. Penurunan *methanol uptake* mengindikasikan bahwa membran akan memiliki permeabilitas yang rendah. Hal ini menunjukkan bahwa membran yang dibuat mampu menahan metanol yang melewati membran. Hubungan konsentrasi metanol dengan persentase *methanol uptake* disajikan dalam Gambar 4.12.

Terdapat dua hal yang menyebabkan penurunan persentase *methanol uptake* yakni monmorillonit bersifat hidrofobik dan

penambahan monmorilonit meningkatkan kekakuan rantai kitosan sehingga menurunkan kemampuan menyerap molekul pelarut. Penurunan persentase *methanol uptake* setelah penambahan silan disebabkan oleh sifat adhesi dan interaksi antarmuka matriks kitosan dan *filler* monmorilonit termodifikasi silan lebih kuat dibandingkan membran–monmorilonit tanpa modifikasi (Wang dkk, 2010). Selain itu, penurunan sifat hidrofilisitas terjadi dikarenakan sifat alami silan yang dapat menyeimbangkan sifat hidrofilik dan hidrofobik suatu material organik atau anorganik (Butt dkk, 2003).



Gambar 4.12 Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Metanol vs Persentase *Methanol uptake*

4.4.3 Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol merupakan salah satu parameter penting yang dapat menentukan kinerja membran pada *fuel cell*, khususnya *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) yang secara langsung menggunakan metanol sebagai bahan bakar. Permeabilitas metanol merupakan suatu proses pengukuran perpindahan larutan metanol melalui suatu membran. Semakin tinggi permeabilitas metanol menyebabkan kinerja membran pada

fuel cell semakin menurun (Marita, 2011). Oleh karena itu, diharapkan permeabilitas metanol yang diperoleh serendah mungkin. Tabel 4.4 menyajikan nilai permeabilitas metanol untuk membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan 10 % pada semua variasi konsentrasi larutan metanol.

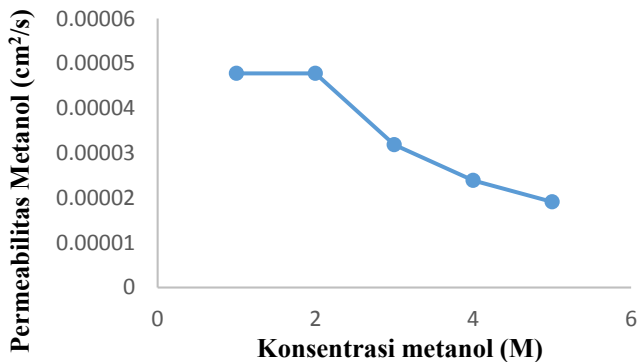
Tabel 4.4 Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Membran	Permeabilitas Metanol (cm ² /s)
K1	4,7771 x 10 ⁻⁵
K2	4,7771 x 10 ⁻⁵
K3	3,1847 x 10 ⁻⁵
K4	2,3885 x 10 ⁻⁵
K5	1,9108 x 10 ⁻⁵

Membran yang digunakan memiliki ketebalan 0,03 cm. Pada Tabel 4.4 dapat diketahui bahwa nilai permeabilitas metanol terendah diperoleh pada membran yang menggunakan konsentrasi metanol 5 M sebesar 1,9108 x 10⁻⁵ cm²/s, sedangkan nilai permeabilitas metanol tertinggi diperoleh pada membran yang menggunakan konsentrasi metanol 1 M dan 2 M sebesar 4,7771 x 10⁻⁵ cm²/s. Nilai permeabilitas metanol secara umum terlihat menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi metanol. Pada konsentrasi 5 M diperoleh nilai permeabilitas metanol yang terendah. Hal ini dikarenakan kekuatan antarmuka yang besar dan sifat *rigid* dari membran menyebabkan ruang kosong (*void*) yang terdapat pada permukaan membran menjadi berkurang. Dengan demikian, metanol sangat sulit untuk berdifusi melewati membran.

Dari keseluruhan nilai permeabilitas metanol membran pada masing – masing konsentrasi metanol yang ditunjukkan pada Tabel 4.4, semua membran komposit kitosan/ montmorillonit termodifikasi silan menunjukkan nilai permeabilitas metanol yang lebih tinggi daripada membran komersial Nafion yang memiliki nilai permeabilitas metanol sebesar 10 x 10⁻⁶ cm²/s (Li, dkk, 2009).

Perbedaan secara fisik dan kimia antara kitosan dan Nafion dapat menyebabkan perbedaan yang jelas dalam hal sifat permeabilitas metanol.



Gambar 4.13 Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Metanol vs Permeabilitas Metanol

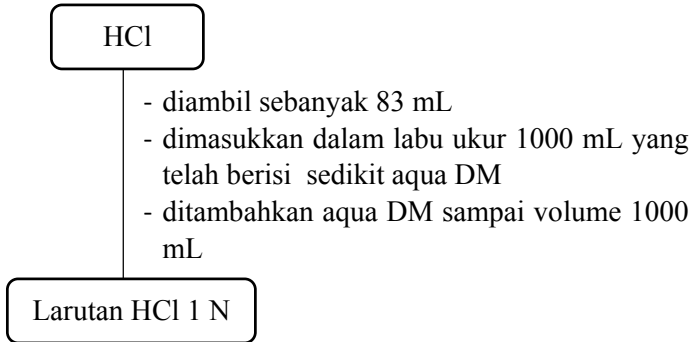
Setelah penambahan *filler* monmorilonit pada kitosan, maka terjadi penurunan permeabilitas metanol yang cukup drastis. Menurut Wu dkk (2007) ini disebabkan oleh dua hal yakni pendispersian partikel anorganik meningkatkan jumlah jalur berliku (*path length and tortuosity*) permeasi metanol sehingga akan membuat molekul metanol sulit untuk melewati membran sementara sifat alami hidrofilik yang dimiliki monmorilonit meningkatkan kemampuan membran untuk lebih mengutamakan melewatkan molekul air melalui pori. Penambahan monmorilonit akan meningkatkan kekakuan pada molekul matriks kitosan dan menekan volume antara rantai polimer sehingga dapat mengurangi kemampuan *swelling* dan *methanol uptake*.

LAMPIRAN A

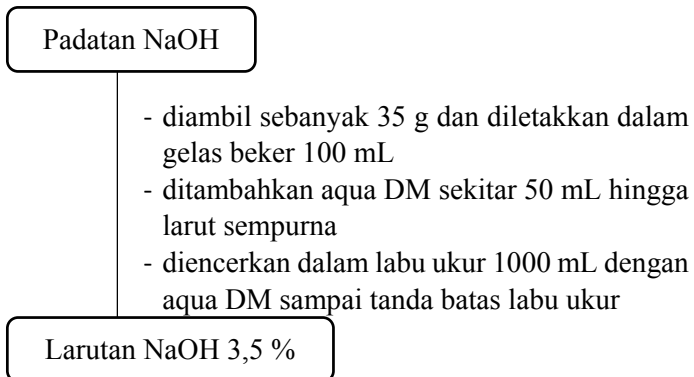
SKEMA PERCOBAAN

A.1 Pembuatan Larutan

A.1.1 Larutan HCl 1 N



A.1.2 Larutan NaOH 3,5%



A.1.3 Larutan NaOH 50 %

Padatan NaOH

- diambil sebanyak 50 g dan diletakkan dalam gelas beker 100 mL
- ditambahkan aqua DM sekitar 50 mL hingga larut sempurna
- diencerkan dalam labu ukur 100 mL dengan aqua DM sampai tanda batas labu ukur

Larutan NaOH 50 %

A.2 Pembuatan Kitosan

A.2.1 Preparasi Sampel

Limbah Cangkang

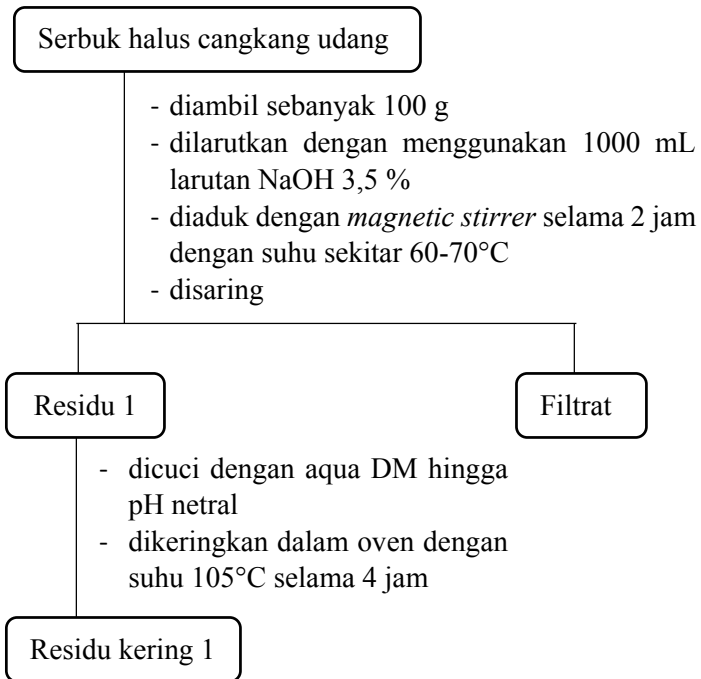
- dipisahkan sisa daging yang masih menempel serta melepaskan ekor dan kepala dari cangkang udang, dicuci
- dikeringkan di bawah sinar matahari
- dihaluskan dengan cara di *blender*

Serbuk cangkang udang

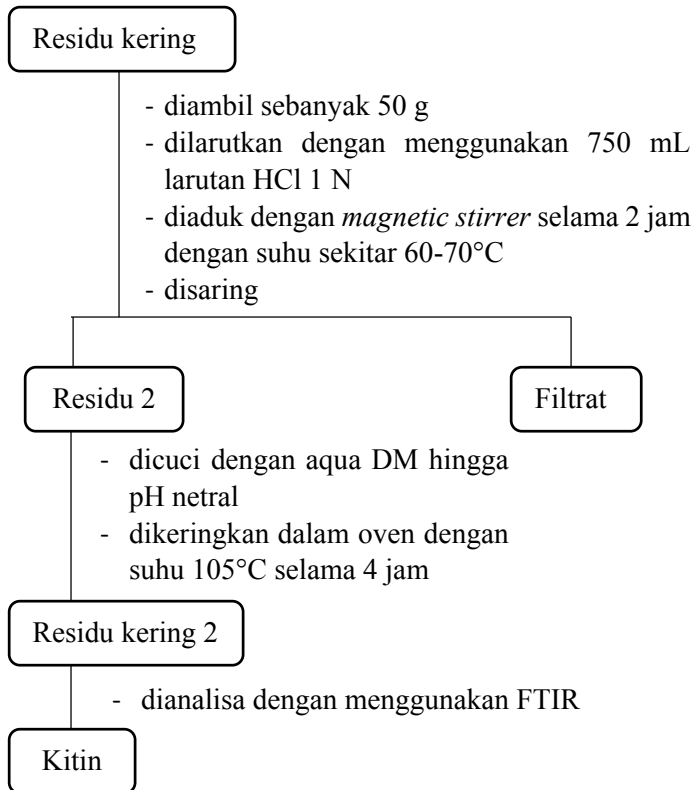
- dihaluskan lagi dengan menggunakan *blender*
- diayak dengan menggunakan ayakan 100 *mesh*

Serbuk halus cangkang udang

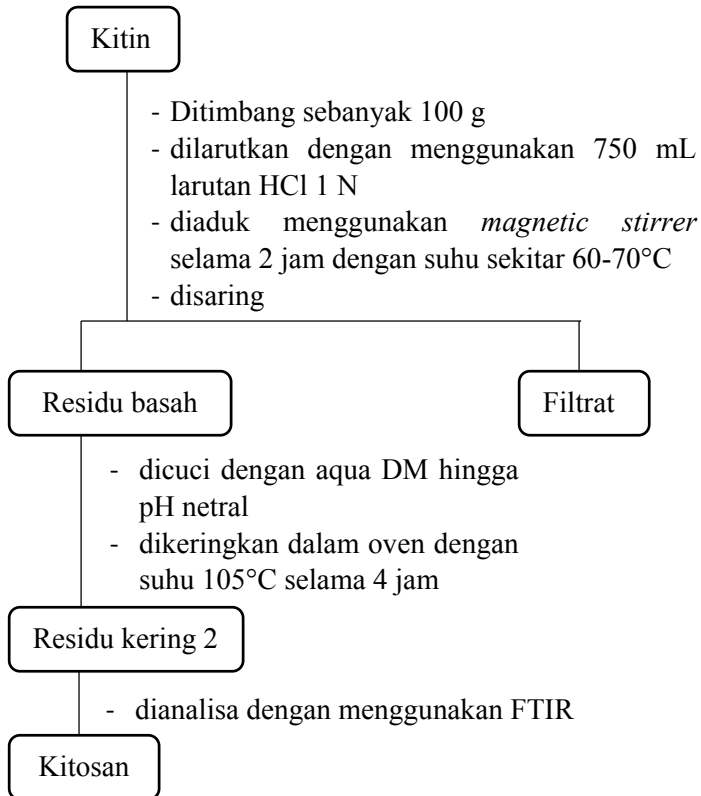
A.2.2 Deproteinasi

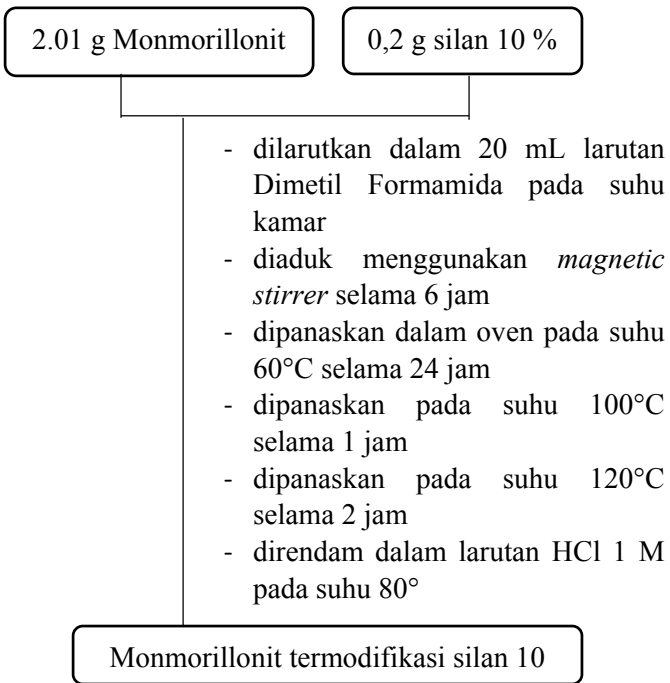


A.2.3 Demineralisasi

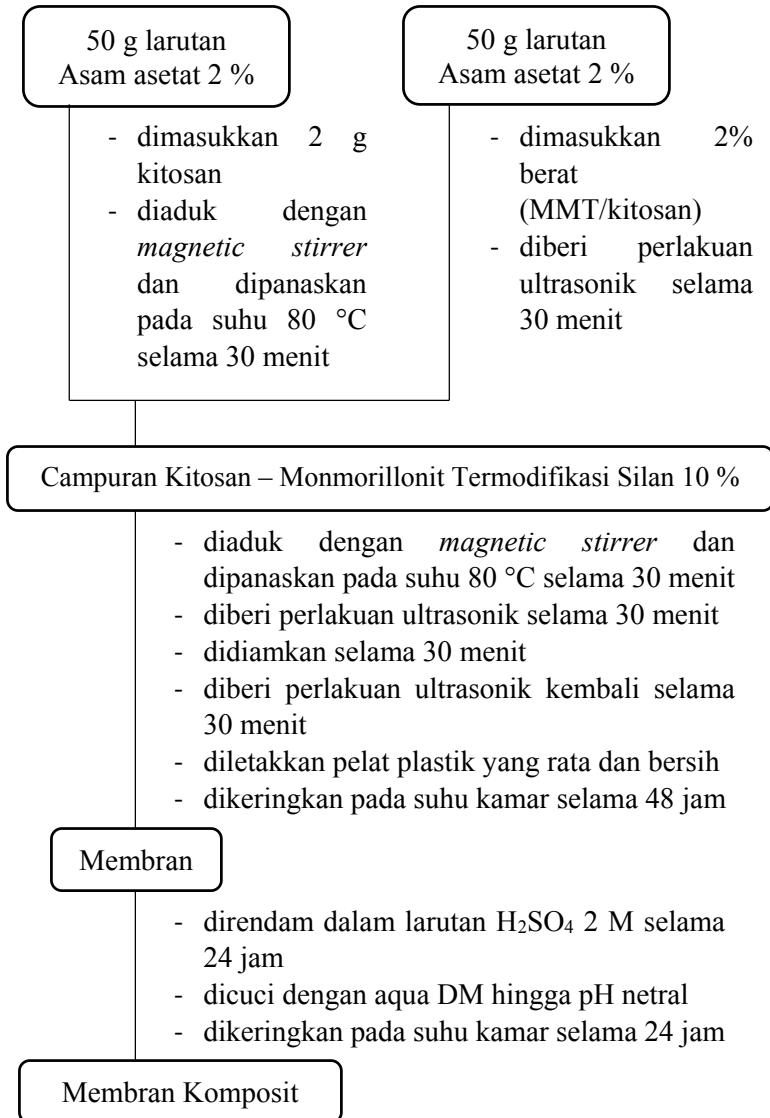


A.2.4 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

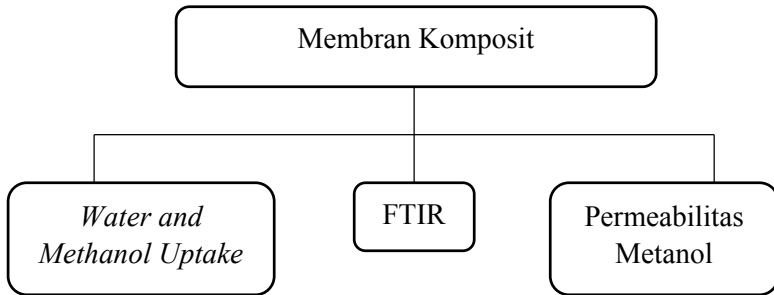


A.3 Modifikasi Monmorillonit-silan 10 %

A.4 Membran Komposit Kitosan – Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

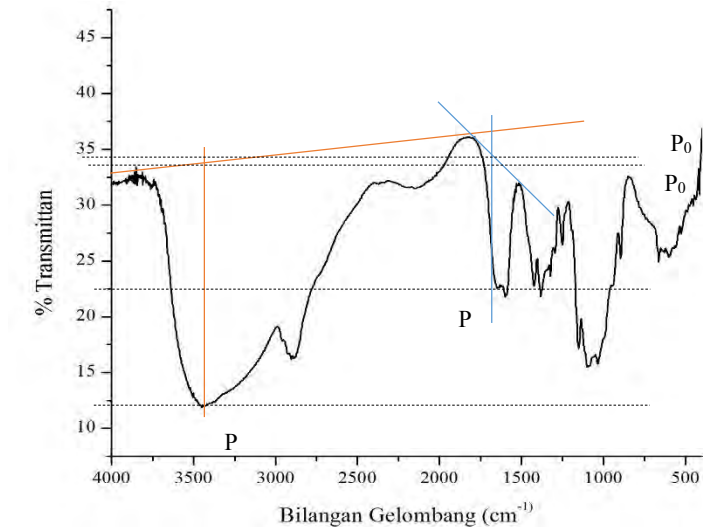


A.5 Karakterisasi



LAMPIRAN B

Berdasarkan spektra dari FTIR kitosan, maka dapat dihitung derajat deasetilasinya menggunakan metode *baseline*, sebagai berikut :



Rumus derajat deasetilasi :

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

dimana :

A = absorbansi

P_0 = % transmittan pada garis dasar

P = % transmitan pada puncak minimum

$$[\quad]$$

$$\% DD = 1 - \frac{A_{1648}}{A_{3349}} \times \frac{1}{1,33} \times 100 \%$$

dimana :

A_{1648} = absorbansi pada bilangan gelombang 1648 cm^{-1} (serapan dari gugus amida)

A_{3349} = absorbansi pada bilangan gelombang 3349 cm^{-1} (serapan dari gugus hidroksil)

1,33 = konstanta untuk kitin yang terdeasetilasi sempurna (100%)

$$\begin{aligned} A_{1648} &= \log \frac{33,8}{22,61} \\ &= 0,1746 \end{aligned}$$

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

Derajat Deasetilasi (%)

$$\begin{aligned} \% DD &= \left[1 - \left[\frac{0,1746}{0,4409} \times \frac{1}{1,33} \right] \right] \times 100\% \\ &= (1 - 0,29775) \times 100 \% \\ &= 70,225 \% \end{aligned}$$

Jadi, Derajat Deasetilasi (DD) kitosan adalah 70,225 %

LAMPIRAN C

WATER DAN METHANOL UPTAKE

1. *Water Uptake*

Persentase *water uptake* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (C.1)

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{\text{basah}} - W_{\text{kering}}}{W_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

Dimana : W_{basah} adalah berat membran basah (setelah direndam dalam aqua DM selama 24 jam), sedangkan W_{kering} adalah berat membran kering (sebelum direndam dalam aqua DM)

Berikut perhitungan *water uptake* membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan 10 % :

$W_{\text{kering}} = 0,0241 \text{ gram}$

$W_{\text{basah}} = 0,0326 \text{ gram}$

$$\begin{aligned} \text{Water uptake (\%)} &= \frac{0,00326 \text{ gram} - 0,0241 \text{ gram}}{0,0241 \text{ gram}} \times 100\% \\ &= 35,2697 \% \end{aligned}$$

2. *Methanol Uptake*

Persentase *methanol uptake* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (C.2)

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{W_{\text{basah}} - W_{\text{kering}}}{W_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (\text{C.2})$$

Dimana : W_{basah} adalah berat membran basah (setelah direndam dalam metanol selama 24 jam), sedangkan W_{kering} adalah berat membran kering (sebelum direndam dalam metanol)

Berikut perhitungan *methanol uptake* membran **K1** :

W kering = 0,0283 gram

W basah = 0,0381 gram

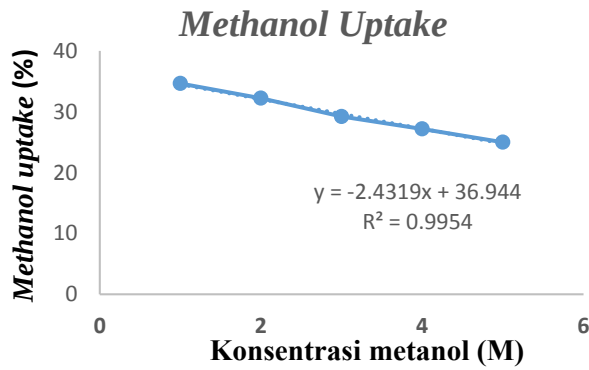
$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{0,00381 \text{ gram} - 0,0283 \text{ gram}}{0,0283 \text{ gram}} \times 100\%$$

$$= 34,629 \%$$

Persentase *methanol uptake* untuk konsentrasi lainnya disajikan dalam Tabel C.1

Tabel C.1 Hasil Perhitungan Persentase *Methanol Uptake* dari Lima Variasi Konsentrasi Metanol

Membran	Wkering (gram)	Wbasah (gram)	<i>Methanol Uptake</i> (%)
K1	0,0283	0,0381	34,6290
K2	0,0332	0,0439	32,2289
K3	0,0356	0,0460	29,2135
K4	0,0346	0,0440	27,1676
K5	0,0364	0,0455	25,0000



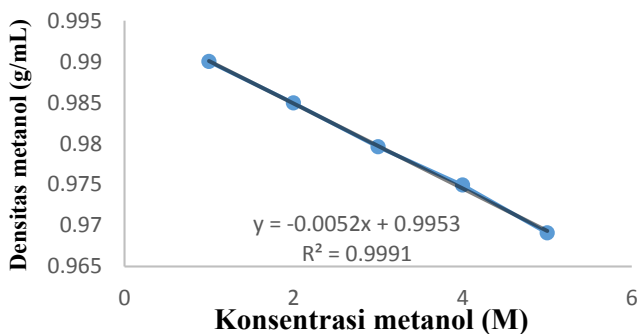
Gambar C.1 Kurva Hubungan antara Konsentrasi Metanol vs *Methanol uptake*

(halaman ini sengaja dikosongkan)

LAMPIRAN D

PERHITUNGAN HARGA PERMEABILITAS METANOL

1. Kurva Standar Kalibrasi antara Konsentrasi Metanol vs Densitas Metanol



Gambar D.1 Kurva Standar Kalibrasi : Konsentrasi vs Densitas

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

$$\text{Densitas} = \frac{\text{massa total} - \text{massa piknometer kosong}}{\text{volume piknometer}} \quad (\text{D.1})$$

Dimana : massa piknometer kosong = 17,2279 gram
volume piknometer = 10,246 mL

Berikut contoh perhitungan densitas metanol berdasarkan kurva standar kalibrasi metanol :

- Untuk membran **K1** :

$$\text{Densitas} = \frac{27,4247 \text{ gram} - 17,2279 \text{ gram}}{10,246 \text{ mL}}$$

$$= 0.995198 \text{ g/mL}$$

Perhitungan densitas untuk semua variasi konsentrasi metanol dilampirkan pada Tabel D.1

Tabel D.1 Hasil Perhitunagn Densitas Metanol pada Membran K(1-5)

M	Waktu (s)	Massa Total (gram)	Massa Pikno (gram)	Volume Pikno (mL)	Massa Larutan (gram)	Densitas (gram/mL)
1	600	27,4247	17,2279	10,246	10,1968	0,995198
	1200	27,4217	17,2279	10,246	10,1938	0,994905
	1800	27,4168	17,2279	10,246	10,1889	0,994427
	2400	27,4121	17,2279	10,246	10,1842	0,993968
2	600	27,4113	17,2279	10,246	10,1834	0,993890
	1200	27,4017	17,2279	10,246	10,1738	0,992953
	1800	27,3946	17,2279	10,246	10,1667	0,992260
	2400	27,3886	17,2279	10,246	10,1607	0,991675
3	600	27,4245	17,2279	10,246	10,1966	0,995179
	1200	27,4155	17,2279	10,246	10,1876	0,994300
	1800	27,4101	17,2279	10,246	10,1822	0,993773
	2400	27,4052	17,2279	10,246	10,1773	0,993295
4	600	27,4249	17,2279	10,246	10,1974	0.995257
	1200	27,4187	17,2279	10,246	10,1911	0,994642
	1800	27,4112	17,2279	10,246	10,1827	0,993822
	2400	27,4060	17,2279	10,246	10,1781	0,993373

M	Waktu (s)	Massa Total (gram)	Massa Pikno (gram)	Volume Pikno (mL)	Massa Larutan (gram)	Densitas (gram/mL)
5	600	27,4249	17,2279	10,246	10,1970	0,995218
	1200	27,4187	17,2279	10,246	10,1908	0,994613
	1800	27,4112	17,2279	10,246	10,1833	0,993881
	2400	27,4075	17,2279	10,246	10,1796	0,993519

3. Perhitungan Konsentrasi Metanol (pada Kompartemen B)

Berdasarkan kurva standar kalibrasi yang telah diperoleh, yakni :

$$y = -0,0052x + 0,9953$$

Dimana : x = konsentrasi metanol; y = densitas metanol

Maka, x merupakan konsentrasi metanol pada kompartemen B dapat dihitung melalui persamaan berikut:

$$x = \frac{0,9953 - y}{0,0052}$$

Berikut contoh perhitungannya :

- Untuk Membran **K1**

$$x = \frac{0,9953 - 0,993519}{0,0052}$$

$$= 0,019591$$

Perhitungan konsentrasi metanol pada kompartemen B untuk semua variasi konsentrasi metanol akan disajikan dalam Tabel D.2 :

Tabel D.2 Hasil Perhitungan Konsentrasi Metanol dari Membran K(1-5)

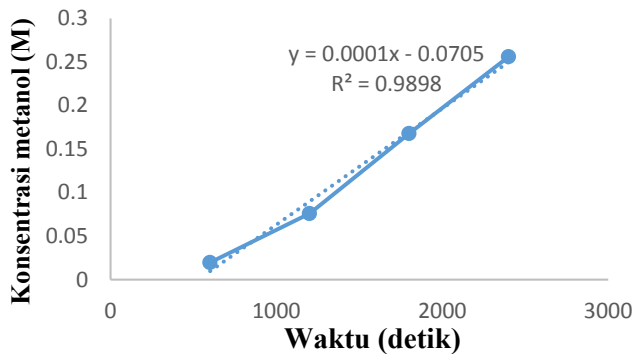
Membran	Densitas Larutan (g/mL)	Konsentrasi Metanol Kompartemen B (M)
1	0,995198	0,019591
	0,994993	0,075898
	0,994837	0,167867
	0,994720	0,256081
2	0,993890	0,271096
	0,992953	0,451279
	0,992260	0,584540
	0,991675	0,697154
3	0,995179	0,023345
	0,993890	0,192266
	0,992504	0,293619
	0,990523	0,385588
4	0,995257	0,008330
	0,992729	0,126575
	0,990064	0,284235
	0,988034	0,370572
5	0,995218	0,015837
	0,994495	0,132205
	0,993637	0,272973
	0,992553	0,342419

4. Perhitungan Harga Permeabilitas Metanol

Sebelum menghitung harga permeabilitas metanol dari masing-masing variasi konsentrasi,, maka terlebih dahulu dibuat kurva antara waktu vs konsentrasi metanol.

- Membran **K1**

Berikut merupakan kurva membran **K1**:



Gambar D.2 Kurva Hubungan Waktu vs Konsentrasi Metanol pada Membran K1

Dari kurva pada Gambar D.2 diperoleh persamaan regresi liniernya adalah :

$$Y = 1 \times 10^{-4} X - 0,0705$$

dengan harga *slope* 5.10^{-5} , maka untuk menentukan harga permeabilitas metanol (DK) digunakan persamaan :

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

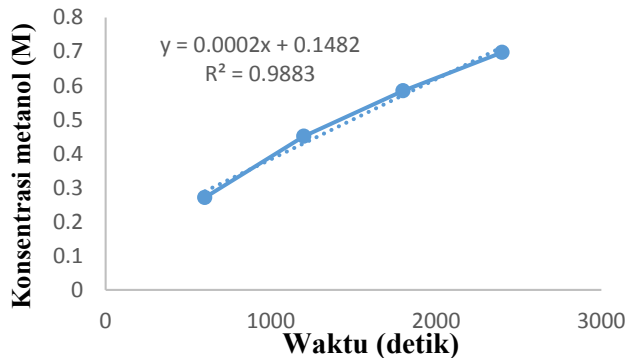
Dimana : $S = \text{slope (M.s}^2\text{)}$ pada persamaan garis kurva ; $V = \text{volume metanol (50 mL)}$; $L = \text{ketebalan membran (cm)}$; $C_a =$

konsentrasi awal metanol (1 M) ; dan A = luas permukaan membran ($3,14 \text{ cm}^2$).

Dengan demikian, harga permeabilitas metanol pada membran **K1** ($L = 0,03 \text{ cm}$) adalah :

$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas metanol (DK)} &= \frac{1 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2 \times 50 \text{ mL} \times 0,03 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ M}} \\ &= 4,77707 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

- Membran **K2** ($\text{slope} = 2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2$; $\text{Ca} = 2 \text{ M}$)

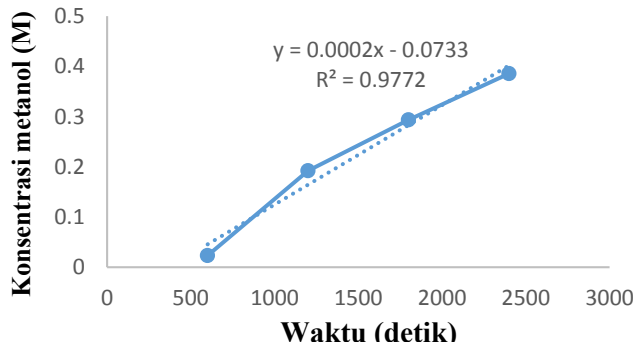


Gambar D.3 Kurva Hubungan Waktu vs Konsentrasi Metanol pada Membran **K2**

Sehingga harga permeabilitas metanol (DK) adalah:

$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas metanol (DK)} &= \frac{2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2 \times 50 \text{ mL} \times 0,03 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 2 \text{ M}} \\ &= 4,77707 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

- Membran **K3** ($slope = 2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2$; $Ca = 3 \text{ M}$)

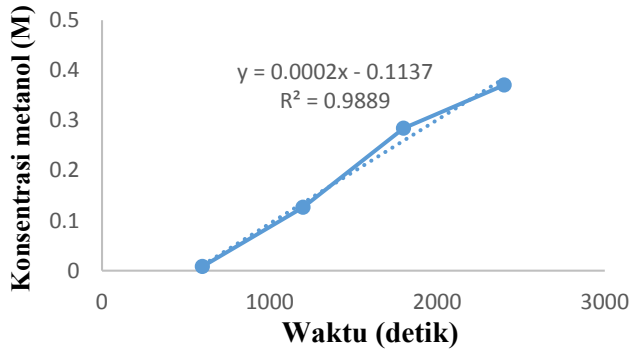


Gambar D.4 Kurva Hubungan Waktu vs Konsentrasi Metanol pada Membran **K3**

Sehingga harga permeabilitas metanol (DK) adalah:

$$\begin{aligned}
 \text{Permeabilitas metanol (DK)} &= \frac{2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2 \times 50 \text{ mL} \times 0,03 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 2 \text{ M}} \\
 &= 3,18471 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}
 \end{aligned}$$

- Membran **K4** ($slope = 2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2$; $Ca = 4 \text{ M}$)

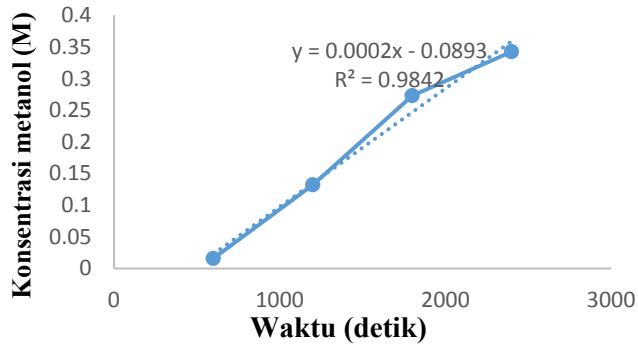


Gambar D.5 Kurva Hubungan Waktu vs Konsentrasi Metanol pada Membran **K4**

Sehingga harga permeabilitas metanol (DK) adalah:

$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas metanol (DK)} &= \frac{2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2 \times 50 \text{ mL} \times 0,03 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 4 \text{ M}} \\ &= 2,38854 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

- Membran **K5** ($slope = 2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2$; $Ca = 5 \text{ M}$)



Gambar D.6 Kurva Hubungan Waktu vs Konsentrasi Metanol pada Membran **K5**

Sehingga harga permeabilitas metanol (DK) adalah:

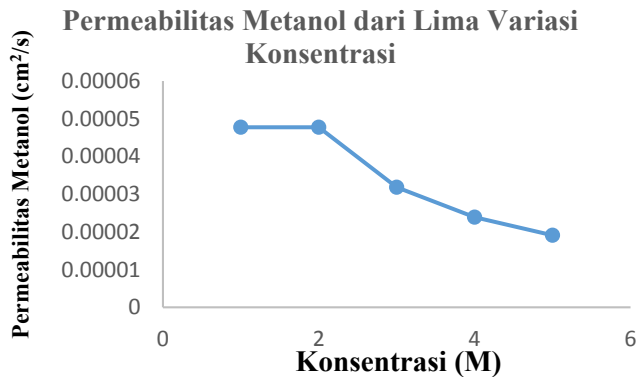
$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas metanol (DK)} &= \frac{2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^2 \times 50 \text{ mL} \times 0,02 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 5 \text{ M}} \\ &= 1,91083 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Harga permeabilitas metanol (DK) untuk masing – masing konsentrasi metanol disajikan dalam Tabel D.3

Tabel D.3 Harga Permeabilitas Untuk Masing Masing Konsentrasi Metanol

Membran	Permeabilitas Metanol (cm ² /s)
K1	$4,77707 \times 10^{-5}$
K2	$4,77707 \times 10^{-5}$
K3	$3,18471 \times 10^{-5}$
K4	$2,38854 \times 10^{-5}$
K5	$1,91083 \times 10^{-5}$

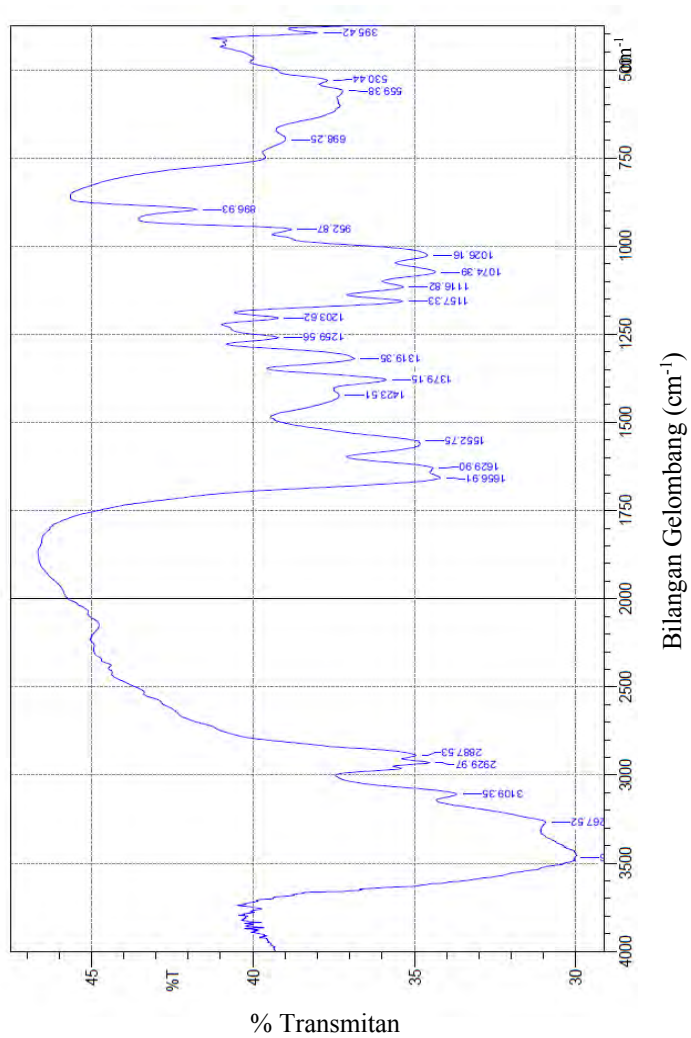
Berikut merupakan kurva hubungan antara konsentrasi vs harga permeabilitas metanol :

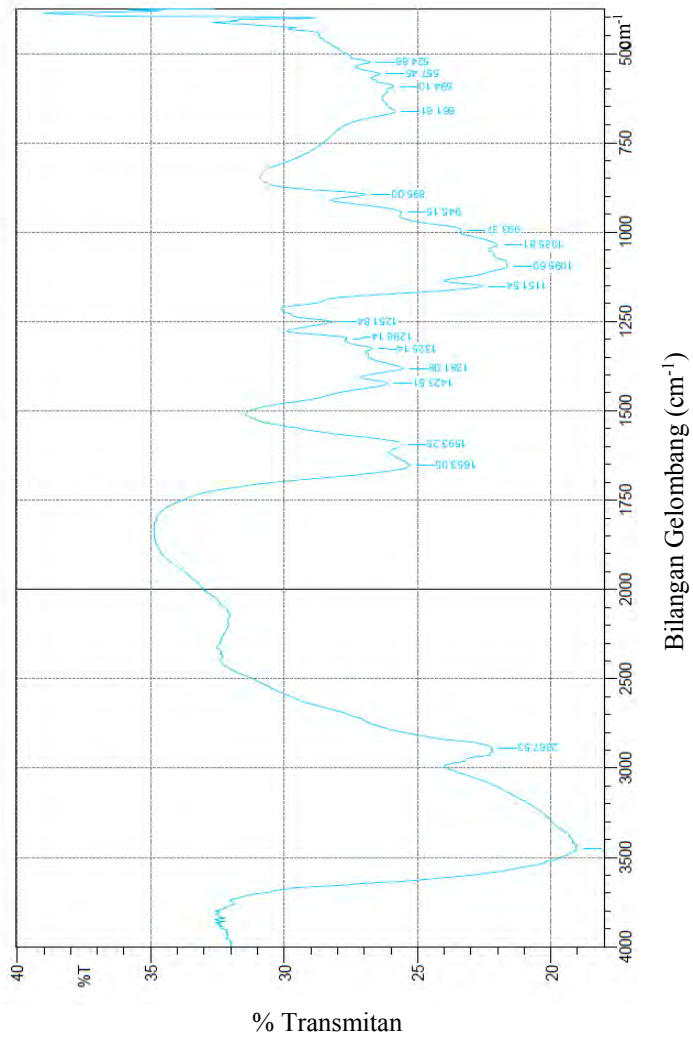


Gambar D.7 Kurva Hubungan Konsentrasi vs Permeabilitas Metanol

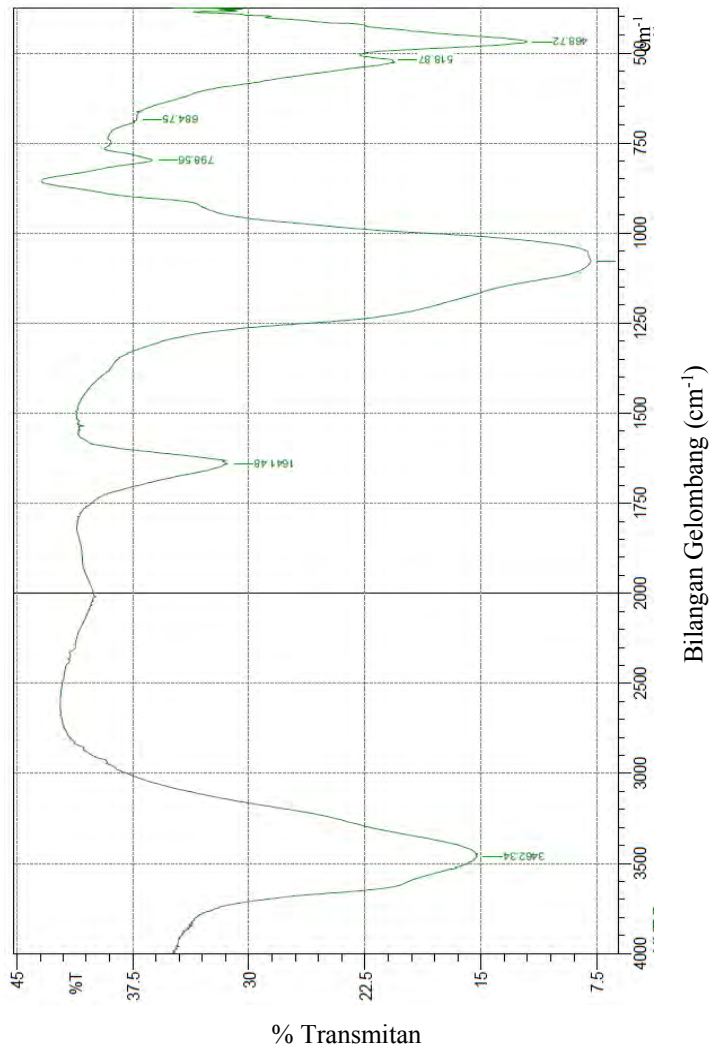
LAMPIRAN E SPEKTRA FTIR

E.1 Kitin

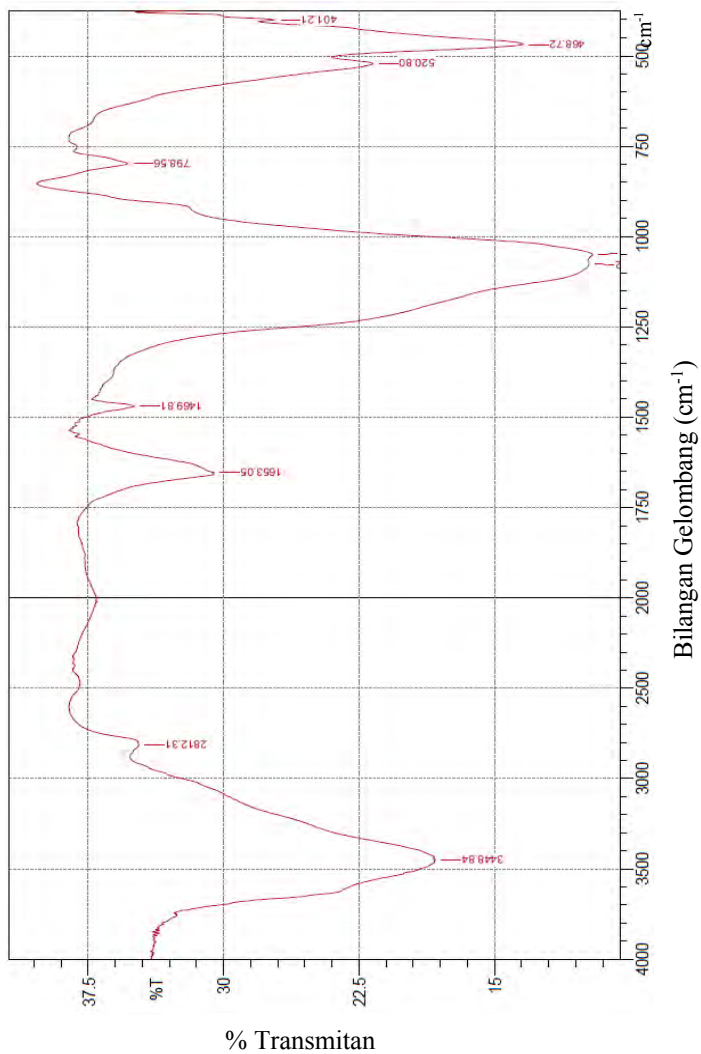


E.2 Kitosan

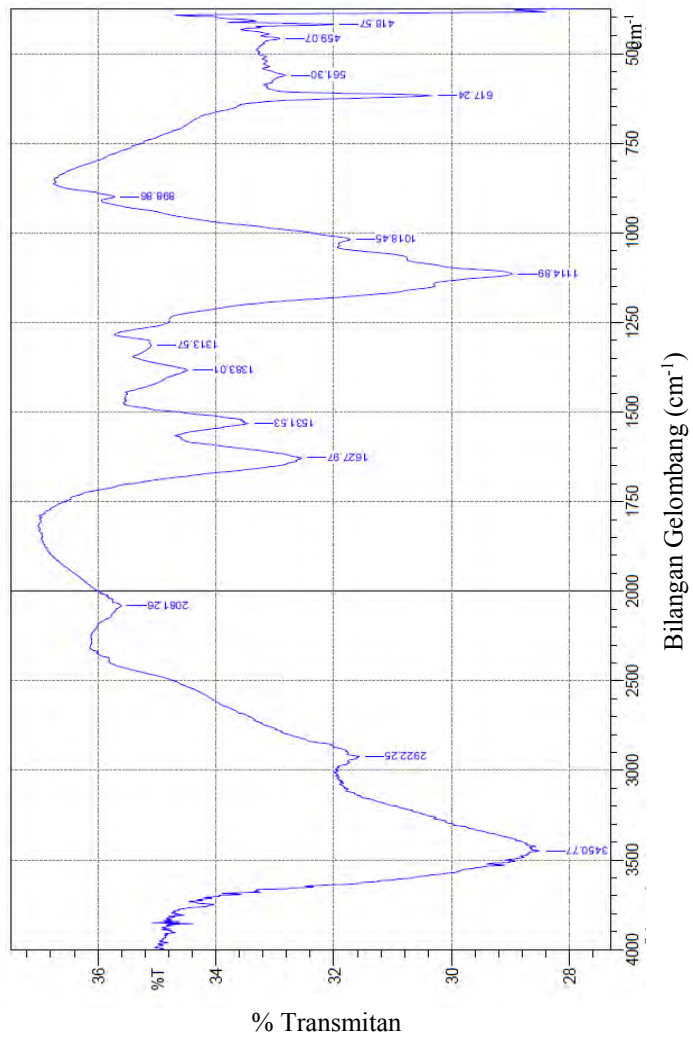
E.3 Monmorillonit



E.4 Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %



E.5 Membran Komposit Kitosan – Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %



(halaman ini sengaja dikosongkan)

LAMPIRAN F DOKUMENTASI



Serbuk Kitosan



Serbuk Kitosan



Monmorillonit
Termodifikasi Silan 10 %



Proses Sonifikasi



Proses Pencetakan



Proses Pengeringan



Proses Pembuatan
Membran



Uji *Water* dan
Methanol Uptake



Membran Komposit



Alat Uji Permeabilitas Metanol

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Pembuatan membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan 10 % telah dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Hasil persentase *water uptake* yang diperoleh sebesar 35,2697 %. Hasil persentase *methanol uptake* yang diperoleh semakin menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi metanol, yakni sebesar 34,6290 % ; 32,2289 % ; 29,2135 % ; 27,1676 % ; dan 25,0000 % pada konsentrasi metanol 1, 2, 3, 4, dan 5 M berturut-turut. Karakterisasi kinerja membran komposit ini ditentukan melalui uji permeabilitas metanol. Berdasarkan uji tersebut, nilai permeabilitas metanol yang diperoleh pada konsentrasi metanol 1, 2, 3, 4, dan 5 M berturut-turut adalah sebagai berikut $4,7771 \times 10^{-5}$; $4,7771 \times 10^{-5}$; $3,1847 \times 10^{-5}$; $2,3885 \times 10^{-5}$; dan $1,9198 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

5.2 Saran

Perlunya dilakukan penelitian lebih lanjut untuk membandingkan kinerja membran komposit kitosan dengan berbagai macam konsentrasi silan pada lima variasi konsentrasi metanol.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Agung, N., Nurhayati, N. D., Utami. B. 2011. *Sintesis Dan Karakterisasi Membran Kitosan Untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat*. Molekul Vol. 6. No. 2, 123 – 136.
- Alam, M. N. 2014. “Pengaruh Modifikasi Silan Terhadap Sifat Konduktivitas Proton dan Permeabilitas Metanol Dari Membran Komposit Kitosan-Monmorillonit Pada Direct Methanol Fuel Cell”. Tesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Alberti, A., Goffrini, P., Ferrero, I., Lodi, T. 2000. *Element of Physical Chemistry*. Stanford University, Stanford.
- Allan, C.R. and Hadwiger, L.A. 1979. *The Fungicidal Effect of Chitosan on Fungi of Varying Cell Wall Composition*. Exp. Mycol 3, 285-287.
- Andreas, A. S., Fotios, K. K., Nick, K. K. 2011. *PVA/Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties*. Intech Open Access Publisher.
- Arico, A.S., Baglio, V. & Antonucci, V. 2009. *Direct Methanol Fuel Cells : History, Status and Perspectives in Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Weinheim: VCH.
- Butt, H., Graf, K., Kappl, M. 2003. *Physics and Chemistry of Interface*. Department of Physic, Wiley.
- Faheem, U. 2008. *Clays, Nanoclays, and Monmorillonite Minerals*. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 39A, 2804-2814.

- Fu, Tiezhu., Zhiming Cui., Shuangling Zhong C., Yuhua Shid., Chengji Zhaoa., Gang Zhanga., Ke Shaoa., Hui Naa., Wei, Xing. 2008. *Sulfonated Poly(ether ether ketone)/ Clay-SO₃H Hybrid Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells*. Journal of Power Source, 185, 32-39.
- Heally, Sossina, M. 2003. *Fuel Cell Materials and Components. Department of Materials Science and of Chemical Engineering*. USA: California Institute of Technology.
- Herrera, N.N., Letoffe, J.M., Putaux, J.L., David, L., and Bourgeat-Lami, E. 2005. *Silylation of Laponite Clay Particles with Monofunctional and Trifunctional Vinyl Alkoxysilanes*. Journal Material Chemistry 15.
- Hidayati, N., Mujiburohman, M., Purnama, H. & Hakim, M. F. 2015. *Karakteristik Membran Komposit Poli Eter Eter Keton Tersulfonasi untuk Direct Methanol Fuel Cell*. Program Studi Teknik Kimia Universitas Muhammadiyah Surakarta, Surakarta.
- Hong, Wu., Bin, Zheng., Xiaohong, Zheng., Jingtao, Wang., Weikang, Yuan., Zhongyi Jiang. 2007. *Surface-modified Y Zeolite-filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell*. Journal of Power Sources, 173, 842-852.
- Hongping, H., Ray, F.L., & Jianxi, Z. 2004. *Infrared Study of HDTMA⁺ Intercalated Montmorillonite*. Spectrochimica Acta, Vol. 60, 2853-2859.
- Irwan, G.S., Rohman, S., Simanjuntak, W. & Sembiring, Z. 2008. *Fungsionalisasi Silika Sekam Padi Dengan 4-vinil Piridin Menggunakan Metode Grafting*. Jurnal Sains MIPA, 14.

- Johnson, E.I dan Q.P. Peniston. 1982. *Chemistry and Biochemistry of Marine Food Product*. The AVI Publ. Company. Connecticut.
- Kaban, J., Bangun, H., Dawolo, A. K. & Daniel. 2006. *Pembuatan Membran Kompleks Polielektrolit Alginat Kitosan*. Jurnal Sains Kimia, Vol. 10, No. 1.
- Karthikeyan, G., Pius, A., Alaghumutu, G. 2005. *Flouride Asorption Studies of Montmorillonite Clay*. Indian Journal of Chemical Technology, 12, 263-272.
- Khan, T. A., Peh, K.K., & Ch,hg. H.S. 2002. *Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan*. Journal Pharmacy Pharmaceutic Science, 5, 205-212.
- Kordesch, K. 1996. *Fuel Cell And Their Applications*. Weinheim: VCH.
- Kumar, M. N. V. R. 2000. *A Review of Chitin And Chitosan Applications*. Reactive And Functional Polymers, 46, 1-27.
- Kurita, K. 2006. *Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers From Marine Crustaceans*. Journal Marine Biotechnology, 8, 203-226.
- Ladelta, V. 2007. *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) : Baterai Laptop Tanpa Charger*. <http://www.chem-is-try.org> (diakses pada tanggal 17 Mei 2016 pukul 16:38).
- Li, T., Yang. Y. 2009. *A Novel Inorganic/Organic Composite Membrane Tailored by Various Organic Silane Coupling Agents for Use in Direct Methanol Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 187.

- Li, Y. S., Zhao T. S., Yang W. W. 2010. *Measurement of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 5656-5665.
- Ma, Jia, Yogheswar, Sahai. 2013. *Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications*. Journal of Carbohydrate Polymers, 92, 955-975.
- Marita. 2011. *Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell DMFC*. Thesis. Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.
- Mulder, M. 1996. *Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications Basic Principle of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher.
- Oktaviyanti, E, P. 2013. *Sifat Permeabilitas Metanol pada Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Olad, A. 2011. *Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. Intech Open Science.
- Park, K.T., Jung, U.H., Choi, D.W., Chun, K., Lee, H.M., Kim, S.H. 2000. *ZrO₂-SiO₂/Nafion Composite Membrane For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Operation At High Temperature and Low Humidity*. Journal Power Source, 177, 247-253.

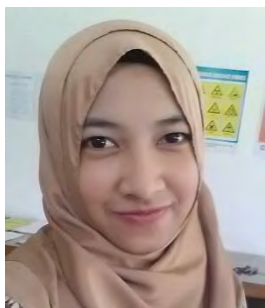
- Peighambardoust, S.J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. 2010. *Review of The Proton Exchange Membran for Fuel Cells Applications*. International Journal of Hydrogen Energy.
- Permana, D. (2014). “Sintesis dan Karakterisasi Membran Kompleks Komposit Kitosan-Asam Fosforat/Montmorillonit Termodifikasi Silan 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.
- Rahmatulloh, A. 2013. *Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi*. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Sastrawijaya, T. 1985. *Mekanisme Reaksi Organik*. IKIP Surabaya, Surabaya.
- Silva, A. A., Dahmouche, K., Soares, B. G. 2011. *Nanostructure and Dynamic Mechanical Properties of Silane - Functionalized Montmorillonite / Epoxy Nanocomposites*. Applied Clay Science 54, 151–158.
- Sinha, V. R. 2004. *Evaluation of Mucoadhesive Properties of Chitosan Microspheres Prepared by Different Methods*. AAPS PharmSciTech 5 (4), Artikel 67.
- Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. 2005. *Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications – a Review*. Journal Membrane Science, 259, 10-26.

- Sofia. I., Pirman, Haris, Z. 2010. *Karakterisasi Fisiokimia Dan Fungsional Kitosan Yang Diperoleh Dari Limbah Cangkang Udang Windu*. Jurnal Teknik Kimia Indonesia Vol. 9 No. 1, 11-18.
- Sukardjo, J. S., Nanik, G. M. 2011. *Sintesis Kitosan Dari Cangkang Kepiting Dan Kitosan Yang Dimodifikasi Melalui Pembentukan Bead Kitosan Berikatan Silang Dengan Asetaldehid Sebagai Agen Pengikat Silang Untuk Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)*. Jurnal Ekosains Vol. 3 No. 3.
- Tohidian, M., Ghaffarian, S. R., Seyed Emadodin, Shakeri., Erfan Dashtimoghadam., Mahdi, M., Hasani, S. 2013. *Organically Modified Monmorillonite and Chitosan-Phosphotungstic Acid Complex Nanocomposites as High Performance Membranes for Fuel Cell Applications*. Journal Solid State Electrochem, 17, 2123-2137.
- Tolaimatea, A., Desbrieresb, J., Rhazia, M., dan Alaguic, A. 2003. *Contribution to The Preparation of Chitins and Chitosans With Controlled Physico - chemical Properties*. Polymer Journal , 44, 7939– 7952.
- Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A. 2003. *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*. England : John Wiley & Sons Ltd.
- Wang, Y., Yang, D., Zheng, J., Zhongyi, L. 2008. *Zeolite Beta-Filled Chitosan Membrane With Low Methanol Permeability for Direct Methanol Fuel Cell*. Journal of Power Sources, 183, 454-463.
- Wang, Y., Yang, D., Li, H., Jiang. 2010. *Chitosan Membranes Filled by GPTMS-modified Zeolite Beta Particles With Low*

- Methanol Permeability for DMFC*. Chemical Engineering and Processing, 49, 278-285.
- Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., Jiang, Z. 2007. *Surface Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell*. Journal of Power Sources, 188, 30-37.
- Yang, C. C., Yang, Y. J. & Yang, J. M. 2009. *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Based on PVA/MMT Composite Polymer Membranes*. Journal of Power Sources.
- Zaidi, S. M. J. 2008. *Polimer Sulfonation-A Versatile Route to Prepare Proton-conducting Membran Material for Advanced Technologies*. The Arabian Journal for Science and Engineering, 28, 183-194.
- Zou, H., Wu, S. & Shen, J. 2008. *Polymer/silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications*. Nanjing University, China.
- Zulfikar, Ahmad . 2008 . *Tegangan Permukaan Fluida Statis*. Buku Kimia Kesehatan SMK, Jakarta.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Diah Ayu Wulansari, dilahirkan di Surabaya pada tanggal 3 Oktober 1993, merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Aisyiyah Bustanul Athfal Surabaya (1998), TK Jaya Kusuma I Surabaya (1999), SD Negeri Babat Jerawat I/118 Surabaya (2000), SMP Negeri 26 Surabaya (2006), dan SMA Negeri 11 Surabaya (2009). Pada tahun 2012, penulis diterima di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dengan NRP 1412100049. Penulis mengambil bidang minat kimia material dan energi dalam riset polimer di bawah bimbingan Bapak Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D. Selama menempuh pendidikan di ITS, penulis aktif di Unit Kegiatan Mahasiswa tahun 2012 dan terdaftar sebagai staf Departemen Kesejahteraan Mahasiswa Himpunan Mahasiswa Kimia ITS periode 2013-2014. Penulis mendapat kesempatan menjadi sekretaris Departemen Kesejahteraan Mahasiswa Himpunan Mahasiswa Kimia ITS periode 2014-2015. Penulis mempunyai motto hidup “*Do The Best From Your Ability*”. Penulis dapat dihubungi melalui surat elektronik diahwulansari1514@gmail.com