



TESIS - SK142502

**PENGARUH PENAMBAHAN SURFAKTAN
KATIONIK PADA *FILLER* TERHADAP SIFAT DAN
KINERJA MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN /
MONMORILONIT TERMODIFIKASI SILAN UNTUK
APLIKASI DMFC**

**RATIH KUSUMA WARDANI
NRP. 1412 201 205**

**DOSEN PEMBIMBING
LUKMAN ATMAJA, Ph.D.**

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



THESIS - SK142502

**THE IMPACT OF CATIONIC SURFACTAN
ADDITION FOR FILLER TOWARDS
CHARACTERISTIC AND PERFORMANCE
COMPOSITE MEMBRANE CHITOSAN
/MONTMORILLONITE SILANE MODIFIED FOR
DMFC APPLICATION**

**RATIH KUSUMA WARDANI
NRP. 1412 201 205**

**SUPERVISOR
LUKMAN ATMAJA, Ph.D.**

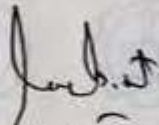
**MAGISTER PROGRAM
EXPERTISE FIELD OF PHYSICAL CHEMISTRY
DEPARTEMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**


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

Oleh :
Ratih Kusuma Wardani
NRP. 1412 201 205

Tanggal Ujian : Februari 2015
Tanggal Wisuda : Maret 2015

Disetujui oleh :


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


2. **Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D** (Penguji)
NIP. 19710425 199412 2 001


3. **Dr. Ir. Endah Mutiara MP., M.Si** (Penguji)
NIP. 19560102 198502 2 001


4. **Adi Setyo Purnomo, Ph.D** (Penguji)
NIP. 19800724 200812 1 002


Direktur Program Pascasarjana,

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

PENGARUH PENAMBAHAN SURFAKTAN KATIONIK PADA FILLER TERHADAP SIFAT DAN KINERJA MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN / MONMORILONIT TERMODIFIKASI SILAN UNTUK APLIKASI DMFC

Nama : Ratih Kusuma Wardani
NRP : 1412 201 205
Pembimbing : Lukman Atmaja, Ph.D

ABSTRAK

Pembuatan membran komposit menggunakan kitosan sebagai matriks polimer, monmorilonit sebagai *filler* anorganik, CTAB sebagai surfaktan kationik dan silan sebagai agen pengkopling telah berhasil dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui besar konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan daya serap air membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan. Penelitian ini terdiri dari lima tahap yakni isolasi kitosan dari kulit udang, modifikasi monmorilonit dengan surfaktan kationik, modifikasi permukaan monmorilonit dengan agen pengkopling silan, sintesis membran komposit dan karakterisasi monmorilonit dan membran komposit kitosan. Karakterisasi monmorilonit terdiri atas karakterisasi morfologi menggunakan SEM dan karakterisasi gugus fungsi menggunakan FTIR. Karakterisasi membran komposit meliputi karakterisasi dengan FTIR, TGA, daya serap air, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol. Hasil SEM menunjukkan bahwa penambahan surfaktan kationik (CTAB) dapat memperkecil ukuran partikel monmorilonit dan ukuran partikel menurun seiring dengan bertambahnya massa CTAB yang ditambahkan. Hasil Analisa FTIR menunjukkan bahwa monmorilonit termodifikasi silan telah terkomposit pada matriks kitosan ditandai dengan munculnya puncak karakteristik monmorilonit pada 1011 cm^{-1} dan 868 cm^{-1} dan puncak karakteristik silan pada 2902 cm^{-1} . Daya serap air dan permeabilitas metanol pada membran komposit menurun seiring dengan menurunnya ukuran partikel monmorilonit. Hal tersebut menunjukkan ukuran partikel yang lebih kecil mampu meningkatkan kekakuan membran sehingga dapat menghambat metanol bergerak melewati membran. Konduktivitas proton pada membran komposit juga menurun seiring dengan menurunnya ukuran partikel dan membran komposit kitosan/MMT/Silan 10% mempunyai konduktivitas proton tertinggi sebesar $0,352 \times 10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$.

Kata kunci: Kitosan, Monmorilonit, Silan, CTAB, Konduktivitas Proton, Permeabilitas Metanol

THE IMPACT OF CATIONIC SURFACTAN ADDITION FOR FILLER TOWARDS CHARACTERISTIC AND PERFORMANCE COMPOSITE MEMBRANE CHITOSAN/MONTMORILLONITE SILANE MODIFIED FOR DMFC APPLICATION

By : Ratih Kusuma Wardani
Student Identity Number : 1412 201 205
Supervisor : Lukman Atmaja, Ph.D

ABSTRACT

Making composite membrane using chitosan as a polymer matrix, montmorillonite as an inorganic filler, CTAB as cationic surfactant and silane as an coupling agent has been successfully carried out. The purpose of this study is to determine proton conductivity, methanol permeability and water uptake of chitosan composite membrane / montmorillonite modified by silane. This study consists of five steps which are the isolation of chitosan from shrimp shells, montmorillonite modification with cationic surfactants, surface modification of montmorillonite with silane coupling agent, composite membrane synthesis and characterization of montmorillonite and chitosan composite membrane. Characterization of montmorillonite consist of morphological characterization using SEM and characterization of functional groups using FTIR. Characterization of composite membranes consist of characterization by FTIR, TGA, water uptake, proton conductivity and methanol permeability. SEM results showed that the addition of cationic surfactant (CTAB) can reduce the size of montmorillonite particles and particle size decreases with increasing mass of CTAB added. FTIR analysis results indicate that the silane-modified montmorillonite have been composited to the chitosan matrix showed by montmorillonite peak characteristic appear at 1011 cm^{-1} and 868 cm^{-1} and the silane peak characteristics at 2902 cm^{-1} . Water absorption and methanol permeability of the composite membranes decreased with the decreasing particle size of montmorillonite. This shows that a smaller particle size can improve the rigidity of the membrane so it can inhibit methanol moves through the membrane. Proton conductivity of the composite membranes also decreased with decreasing of particle size. Chitosan composite membrane / MMT / Silane 10% has the highest proton conductivity of $0,352 \times 10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$.

Keywords: Chitosan, montmorillonite, Silane, CTAB, Proton conductivity, methanol permeability

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Wr. Wb

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayah-Nya naskah tesis yang berjudul **“Pengaruh Penambahan Surfaktan Kationik Pada *Filler* Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit Kitosan / Monmorilonit Termodifikasi Silan Untuk Aplikasi DMFC”** ini dapat diselesaikan dengan baik. Tentunya, penulisan proposal tesis ini tidak akan terealisasi tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak baik secara moril ataupun materiil, untuk ini penulis sangat berterima kasih yang sebesar – besarnya kepada:

1. Lukman Atmaja, Ph.D selaku dosen pembimbing sekaligus dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penulisan proposal tesis ini.
2. Rekan-rekan sesama tim riset *Fuel Cell* yang telah banyak membantu selama proses studi literatur.
3. Ayah dan Ibu tercinta, kakak tersayang, serta seluruh keluarga besar yang senantiasa memberikan dukungan dan doa yang tak henti-hentinya.
4. Sahabat – sahabat GH Family (Dian Permana, Farradina Choria Suci, Eka Putra Ramdhani, Adi Tiya Bima Prakasa, Muhammad Nur Alam dan Emsal Yanuar) yang selalu ada di setiap kesempatan.
5. Faiz Tamamy yang selalu memberi motivasi, dukungan dan doa.
6. Sahabat-sahabat mahasiswa pascasarjana Kimia ITS yang selalu memberi dukungan dan doa.
7. Serta semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian proposal tesis ini.

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

Surabaya, Januari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	5
1.3 Batasan Masalah	5
1.4 Tujuan Penelitian	5
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Sel Bahan Bakar (<i>Fuel Cell</i>)	7
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	9
2.3 <i>Proton Exchange Membrane</i> (PEM)	9
2.3.1 Membran Komposit Organik-Anorganik	11
2.4 Kitosan Sebagai Matriks Polimer Pada Membran Polielektrolit	14
2.5 Montmorillonit Sebagai <i>Filler</i> Anorganik Pada Membran Polielektrolit	17
2.6 Pengaruh Ukuran Partikel <i>Filler</i> Anorganik Pada Membran Polielektrolit	23
2.7 Karakterisasi Membran Komposit/Montmorillonit Termodifikasi Silan Untuk <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	26
2.7.1 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FT-IR)	26
2.7.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	28
2.7.3 <i>Thermogravimetric Analysis</i> (TGA)	30
2.7.4 Analisis <i>Water</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	31
2.7.5 Uji Konduktivitas Proton	31
2.7.6 Uji Permeabilitas Metanol	32
BAB 3 METODE PENELITIAN	
3.1 Bahan dan Alat Penelitian	33
3.1.1 Bahan-Bahan Penelitian	33
3.1.2 Alat-Alat Penelitian	33

3.2	Prosedur Kerja	33
3.2.1	Ekstraksi Kitosan	33
3.2.1.1	Preparasi serbuk kulit udang	33
3.2.1.2	Deproteinasi	34
3.2.1.3	Demineralisasi	34
3.2.1.4	Deasetilasi kitin menjadi kitosan	34
3.2.2	Modifikasi Ukuran Montmorillonit.....	35
3.2.3	Modifikasi Montmorillonit Dengan Agen Pengkopling Silan	35
3.2.4	Pembuatan Membran Komposit/Montmorillonit Termodifikasi Silan.....	35
3.2.5	Karakterisasi Membran Dengan FTIR.....	36
3.2.6	Karakterisasi Membran Dengan Thermogravity Analysis.....	36
3.2.7	Pengukuran Daya Serap Air dan Metanol.....	36
3.2.8	Uji Permeabilitas Methanol.....	37
3.2.9	Pengukuran Konduktivitas Proton	38
BAB 4	HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1	Isolasi Kitosan Dari Limbah Kulit Udang	39
4.1.1	Ekstraksi Kitin	39
4.1.2	Transformasi Kitin Menjadi Kitosan	41
4.2	Modifikasi Monmorilonit.....	44
4.2.1	Modifikasi Monmorilonit dengan Surfaktan Kationik.....	44
4.2.2	Modifikasi Permukaan Monmorilonit dengan Agen Pengkopling Silan.....	47
4.3	Pembentukan Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	50
4.4	Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	51
4.4.1	Analisa Gugus Fungsi dengan Spektrofotometer FTIR	51
4.4.2	Penyerapan Air dan Metanol Pada Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	53
4.4.3	Analisa Tahanan Termal Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan dengan TGA (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)	55
4.4.4	Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan	57
4.4.5	Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	58
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN	61
	DAFTAR PUSTAKA	63
	LAMPIRAN	71
	BIODATA PENULIS	87

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Perangkat Sel Bahan Bakar	8
Gambar 2.2	Skema Sederhana Mekanisme <i>Hopping</i>	13
Gambar 2.3	Skema Sederhana Mekanisme <i>Vehicular</i>	14
Gambar 2.4	Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan.....	15
Gambar 2.5	Interaksi Permukaan Pada Membran Komposit Kitosan/Zeolit-MPTMS	17
Gambar 2.6	Struktur Berlapis Montmorillonit	18
Gambar 2.7	Mekanisme Reaksi Antara Silan dan Substrat Anorganik	21
Gambar 2.8	Mekanisme Reaksi Modifikasi Zeolit dengan Agen Pengkoping Silan.....	23
Gambar 2.9	Spektra FTIR dari zeolit- β dan zeolit- β -GMPTS	27
Gambar 2.10	Spektra FTIR Membran Kitosan (CS) dan Nanokomposit Kitosan/Monmorilonit (CS/MMT).....	28
Gambar 2.11	Tipe gambar SEM <i>cross-section</i> (a) membran kitosan murni, (b) membran kitosan/zeolit Beta-10% dan (c) membran kitosan/Beta-GPTMS-10%.....	29
Gambar 2.10	Kurva TGA Membran CS, CS/ β -30% dan CS/ β -GPTMS-30%.....	30
Gambar 3.1	Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol	38
Gambar 4.1	Serbuk Udang Tanpa Protein (a), Filtrat (b).....	40
Gambar 4.2	Kitin.....	41
Gambar 4.3	Reaksi Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan	42
Gambar 4.4	Kitosan.....	42
Gambar 4.5	Spektra FTIR Kitin (a) dan kitosan (b).....	43
Gambar 4.6	Morfologi Permukaan Monmorilonit (a) tanpa penambahan CTAB, (b)penambahan 3,64 gr CTAB, (c) penambahan 7,28 gr CTAB	45
Gambar 4.7	Interaksi monmorilonit dengan CTAB membentuk bilayer.....	47
Gambar 4.8	Spektra FTIR (a) Monmorilonit Murni dan (b) Monmorilonit Termodifikasi Silan	49

Gambar 4.9	Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan (a) Tanpa Modifikasi CTAB, (b) Modifikasi 3,64 g CTAB dan (c) Modifikasi 7,28 g CTAB	51
Gambar 4.10	Spektra FTIR (a) Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit (Alam, 2013) dan (b) Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit-CTAB 3,64 Termodifikasi Silan	52
Gambar 4.11	Kurva TGA Pada Membran Komposit Kitosan/MMT Termodifikasi Silan	56

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi dan Karakteristik Fisika Kimia Montmorillonit	18
Tabel 2.2	Montmorillonit Yang Telah Digunakan Sebagai Filler Pada Membran Polielektrolit Untuk Aplikasi DMFC	20
Tabel 2.3	Penggunaan Silan Sebagai Agen Pengkopling Pada Membran Komposit Kitosan/Zeolit-Beta	22
Tabel 2.4	Daya Serap Air Pada Membran Komposit Kitosan/HZSM-5.....	24
Tabel 2.5	Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan / Zeolit- β	25
Tabel 4.1	Presentase Penyerapan Air Dan Metanol Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	53
Tabel 4.2	Presentase Massa yang Berkurang Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	55
Tabel 4.3	Permeabilitas Membran Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan	57
Tabel 4.4	Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan.....	59



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Skema Penelitian 71

Lampiran B. Pembuatan Larutan 73

Lampiran C. Perhitungan Derajat Deasetilasi Kitosan 77

Lampiran D. Perhitungan Daya Serap Air dan Metanol 79

Lampiran E. Perhitungan Permeabilitas Metanol 81

Lampiran F. Perhitungan Konduktivitas Proton 85

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Saat ini dikenal 5 jenis sel bahan bakar yang dibedakan berdasarkan jenis elektrolitnya yaitu PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), AFC (*Alkaline Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) dan MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*). Pada PEMFC bahan bakar secara langsung dimasukkan pada sistem. Apabila bahan bakar yang digunakan adalah metanol maka lebih dikenal dengan DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) (Handayani, 2008). Saat ini DMFC merupakan jenis sel bahan bakar yang paling banyak dikembangkan.

Komponen utama DMFC yaitu anoda, katoda dan membran. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi metanol menghasilkan proton, selanjutnya proton tersebut akan bergerak menuju katoda, sehingga terjadi reaksi reduksi menghasilkan energi listrik. Komponen lain yang berperan penting dalam sel bahan bakar adalah membran. Membran berfungsi sebagai media transportasi proton dari anoda ke katoda (Li dkk., 2009). Pada DMFC, membran dikatakan memiliki kinerja dan efektivitas yang baik jika mempunyai nilai konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah. Faktor-faktor yang mempengaruhi permeabilitas metanol dan konduktivitas proton diantaranya adalah konsentrasi metanol, daya serap air membran, *membrane swelling*, ketebalan membran, suhu, dan selektivitas membran (rasio konduktivitas proton terhadap permeabilitas metanol). Semakin besar selektivitas membran, semakin baik kinerja membran tersebut, karena akan mempunyai konduktivitas yang tinggi dengan permeabilitas metanol yang rendah (Rikukawa dan Sanui, 2000).

Membran penukar ion komersial yang saat ini banyak digunakan dan dikembangkan adalah Nafion. Nafion merupakan asam perfluorosulfonat yang terbuat dari fluoro polimer yaitu politetrafluoroetilena dengan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat. Nafion memiliki stabilitas kimia yang baik dan konduktivitas proton yang tinggi (Costamagna dkk., 2001). Namun Nafion

memiliki kelemahan yaitu harganya yang cukup mahal dan tidak dapat beroperasi pada suhu tinggi, karena jika beroperasi pada suhu tinggi akan terjadi *methanol crossover* yang dapat mengganggu sistem kerja sel bahan bakar (Ma, dkk., 2013). Dengan adanya hal tersebut, maka riset-riset telah dilakukan untuk mencari membran polielektrolit lain dengan bahan yang murah dan ramah lingkungan yang dapat menggantikan Nafion pada sel bahan bakar..

Kitosan adalah salah satu alternatif bahan matriks DMFC. Kitosan merupakan bahan yang ramah lingkungan, murah, bersifat hidrofilik, memiliki gugus fungsi pada *backbond* yang dapat dimodifikasi sesuai dengan karakteristik yang diinginkan dan mempunyai permeabilitas metanol yang rendah. Pada penelitian Wang dkk (2008) ditunjukkan bahwa membran kitosan mempunyai permeabilitas metanol yang rendah jika dibandingkan dengan membran Nafion 117. Dengan membran kitosan, permeabilitas metanol menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi metanol. Sifat hidrofilik yang dimiliki kitosan sesuai dengan sifat membran yang diinginkan yaitu dapat beroperasi pada suhu tinggi (Ma, dkk., 2013).

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan kinerja membran sel bahan bakar berbasis matriks kitosan. Menurut Ma dan Sahai (2013) secara umum modifikasi *membran* polielektrolit sel bahan bakar (seperti kitosan) dibagi menjadi tiga yakni, pengompleksan kitosan menggunakan *heteropoly acid*, metode *blend* dan membran komposit. Cui dkk (2007) telah melakukan modifikasi kitosan melalui metode kompleksasi menggunakan asam fosfotungstat. Membran kitosan termodifikasi tersebut mengalami peningkatan konduktivitas proton seiring meningkatnya suhu dan memiliki permeabilitas metanol enam kali lebih rendah jika dibandingkan Nafion 112. Mukoma dkk (2004) telah melakukan modifikasi kitosan dengan asam sulfida dengan metode *chemical cross linking*. Dari penelitian tersebut didapatkan bahwa membran dari kitosan/H₂S memiliki permeabilitas metanol tiga kali lebih rendah dengan meningkatnya konsentrasi metanol jika dibandingkan dengan membran Nafion 117.

Selain modifikasi di atas, untuk mendapatkan membran dengan kinerja yang baik telah dilakukan modifikasi kitosan dengan memadukan material lain yang dapat meningkatkan konduktivitas proton dan menurunkan permeabilitas

metanol. Beberapa penelitian melakukan modifikasi kitosan sebagai matriks polimer organik dengan material anorganik sebagai *filler*. Tujuannya adalah untuk meningkatkan sifat mekanik, ketahanan suhu, menurunkan permeabilitas metanol, meningkatkan konduktivitas proton dan menyeimbangkan sifat hidrofilik dan hidrofobik pada membran (Tripathi dan Shahi, 2011). Wang dkk (2008) berhasil memodifikasi kitosan dengan menambahkan *filler* zeolit- β . Kondisi optimum didapatkan dari penambahan *filler* zeolit- β sebanyak 30% dengan permeabilitas metanol sebesar $7,04 \times 10^{-6}$ dan $2,46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pada konsentrasi metanol 2 dan 12 M, lebih rendah dibandingkan membran kitosan murni yang memiliki permeabilitas metanol sebesar $11,7 \times 10^{-6}$ dan $5,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pada konsentrasi metanol 2 dan 12 M. Namun, kitosan dengan *filler* zeolit- β memiliki konduktivitas proton yang lebih rendah jika dibandingkan dengan membran kitosan murni dan Nafion. Untuk meningkatkan kompatibilitas dan interaksi antara matriks polimer dengan *filler* anorganik dapat digunakan agen pengkopling dari senyawa organosilan. Wang dkk (2010) memodifikasi zeolit- β menggunakan senyawa organosilan jenis *glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS). Hasil yang diperoleh memperlihatkan peningkatan resistensi terhadap metanol jika dibandingkan dengan membran komposit kitosan/zeolit- β tanpa modifikasi.

Penggunaan material *filler* anorganik dengan ukuran yang lebih kecil diduga kuat dapat meningkatkan performa dan kinerja membran untuk aplikasi sel bahan bakar. Material *filler* anorganik dengan ukuran yang lebih kecil dapat meningkatkan luas permukaan dan distribusi *filler* ke permukaan membran, sehingga mampu menurunkan permeabilitas metanol dan meningkatkan konduktivitas proton dan sifat fisika dari membran. Wang dkk (2008) membuat membran komposit kitosan/ HZSM-5 dengan variasi ukuran partikel yaitu 5, 2, dan 0,4 μm . Berdasarkan data yang diperoleh diketahui bahwa telah terjadi peningkatan daya serap air dan penurunan permeabilitas metanol seiring berkurangnya ukuran partikel zeolit HZSM-5. Wang dkk (2008) melaporkan pembuatan membran komposit kitosan/zeolit- β dengan variasi ukuran partikel 0,2 - 5 μm . Kondisi optimal diperoleh pada kandungan zeolit- β 10% dengan ukuran partikel sekitar 0,2 μm . Konduktivitas proton membran kitosan/zeolit- β mengalami penurunan seiring meningkatnya ukuran partikel zeolit- β .

Secara umum, metode pengurangan ukuran partikel suatu *filler* dapat dibagi menjadi dua yakni secara mekanik dan kimia. Wahyudi dkk (2010) telah berhasil mempreparasi zeolit alam ke ukuran nanopartikel menggunakan metode *bottom up* dengan alat *planetary ball mill*. Penggerusan dilakukan dengan menambahkan metanol dan ammonium cerium nitrat 5% sebagai *grinding agent* serta dilakukan dengan variasi waktu penggilingan. Penggunaan *grinding agent* memberi peranan dalam pembentukan ukuran partikel. Ukuran partikel yang didapatkan adalah sekitar 300 dan 42,5 nm masing-masing untuk penggilingan tanpa *grinding agent* dan dengan *grinding agent*.

Sonawane dkk (2008) mempreparasi bentonit alam dengan menggunakan berbagai surfaktan kationik jenis tetrabutyl ammonium klorida (TBAC), N-asetil-N,N,N trimetil amonium bromida (CTAB) and heksadesil trimetil amonium klorida (HDTMA) dengan metode sonikasi pada suhu 80 °C selama 90 menit. Berdasarkan penelitian tersebut, bentonit yang telah dimodifikasi dengan surfaktan kationik memiliki ukuran partikel pada rentang 30-50 nm. Pada penelitian lain, Valandro dkk (2013) menggunakan metode DLS (*Dynamic Light Scattering*) untuk menentukan ukuran partikel monmorilonit (Na^+ -SWy-1) setelah dimodifikasi dengan oktil trimetil amonium bromida (C8) dan dodesil trimetil amonium bromida (C12). Monmorilonit murni (Na^+ -SWy-1) memiliki ukuran partikel 995 nm. Penambahan surfaktan pada konsentrasi rendah tidak terlalu berpengaruh terhadap perubahan ukuran partikel Na^+ -SWy-1. Hal ini dikarenakan pada konsentrasi rendah molekul surfaktan tidak cukup kuat mengganggu sifat permukaan dari Na^+ -SWy-1. Setelah penambahan surfaktan sebesar 12% menyebabkan perubahan ukuran partikel sebesar 389 nm (C8) dan 247 nm (C12). Hal ini disebabkan banyaknya molekul surfaktan yang teradsorpsi pada permukaan eksternal dan menyebabkan efek dealiminasi yang menyebabkan perubahan ukuran partikel monmorilonit.

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, maka pada penelitian ini digunakan kitosan sebagai matriks polimer dan monmorilonit termodifikasi silan dengan variasi massa surfaktan kationik yang ditambahkan pada *filler* anorganik. Penggunaan variasi massa surfaktan kationik yang ditambahkan pada monmorilonit bertujuan untuk mereduksi ukuran partikel *filler*

sehingga dapat meningkatkan sifat fisika dan kinerja dari membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan. Sifat-sifat kimia dan fisika membran kitosan/monmorilonit termodifikasi silan akan dikarakterisasi dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, spektroskopi FTIR, *Thermogravimetry Analysis* (TGA) *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan analisa terhadap daya serap air membran. Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui perilaku interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit yang telah diperkecil ukurannya yang mempengaruhi konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan suhu operasi membran.

1.2 Permasalahan

Permasalahan pada penelitian ini adalah bagaimanakah pengaruh penambahan surfaktan kationik pada monmorilonit terhadap sifat-sifat membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan.

1.3 Batasan Masalah

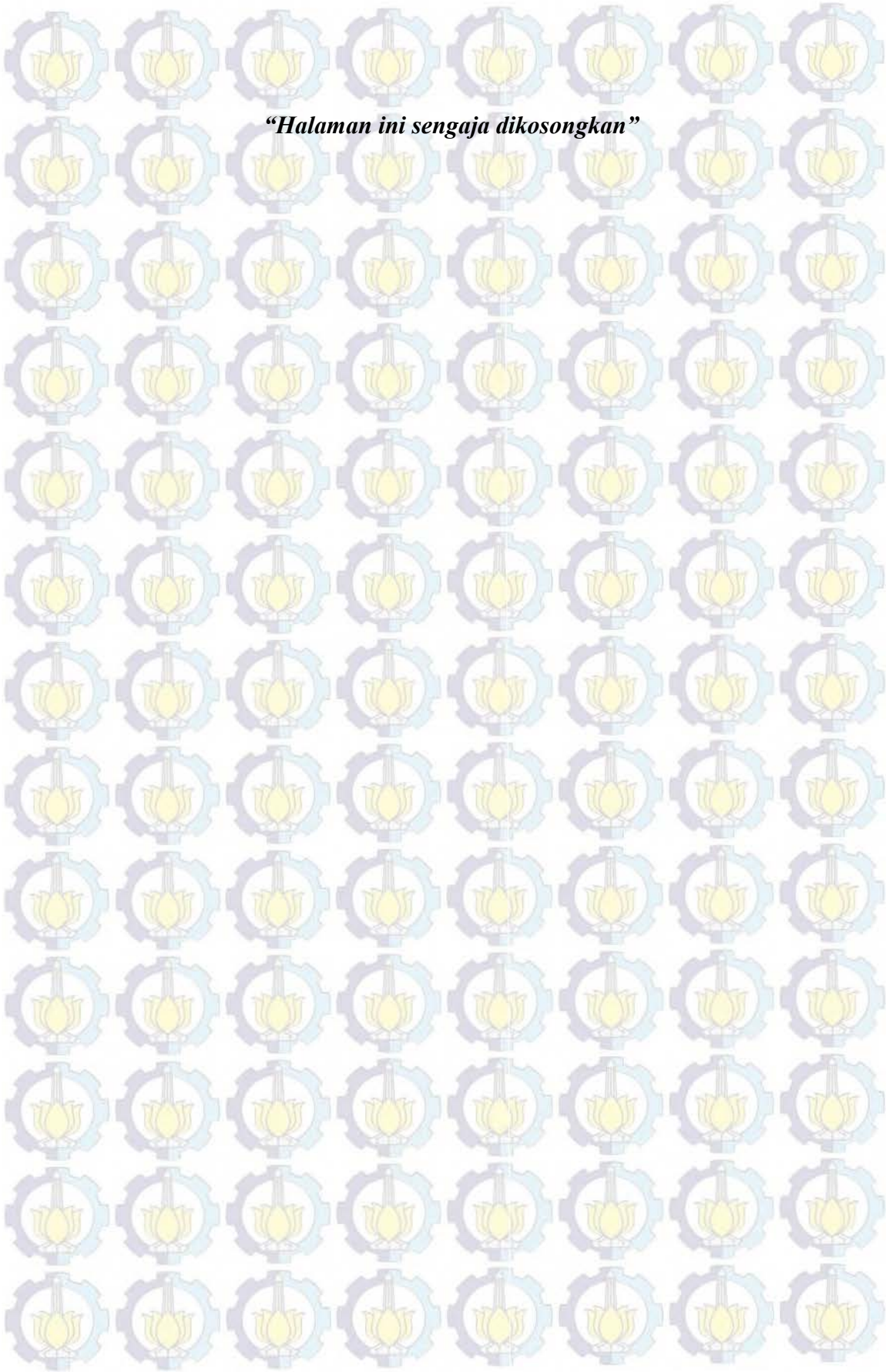
Batasan permasalahan pada penelitian ini adalah penentuan konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan daya serap air membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan dengan menggunakan surfaktan kationik yaitu CTAB. Variasi massa CTAB yang ditambahkan sebesar 3,64 dan 7,28 g.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui besar konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan daya serap air membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan.

1.5 Manfaat Penelitian

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



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

Sel bahan bakar atau *fuel cell* adalah suatu perangkat elektrokimia yang mampu mengubah energi kimia menjadi energi listrik dan berlangsung secara kontinu. Sel bahan bakar saat ini telah banyak diteliti untuk digunakan sebagai bahan bakar alternatif. Menurut Carrette dkk (2001) terdapat beberapa keuntungan dan kerugian pemakaian sel bahan bakar. Berikut ni beberapa keuntungannya sebagai penghasil energi terbarukan diantaranya adalah :

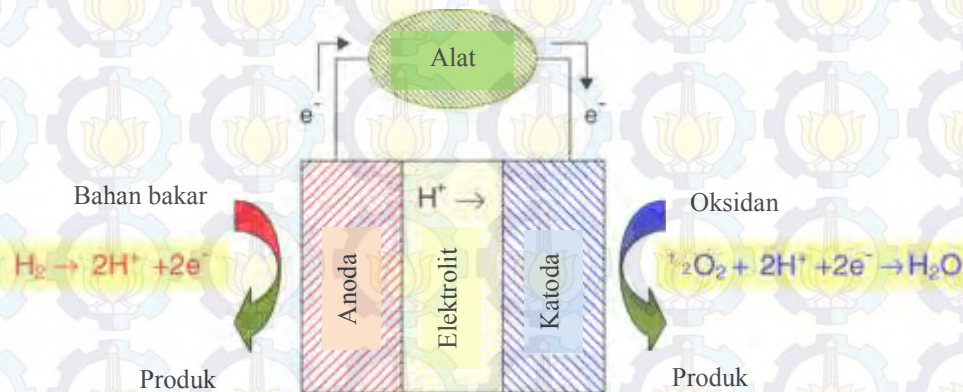
1. mampu mengkonversi energi kimia langsung menjadi energi listrik dengan efisiensi yang baik
2. tidak melalui proses pembakaran
3. tidak terdapat komponen bergerak dalam sel bahan bakar, sehingga keandalan teknisnya dapat disejajarkan dengan baterai
4. sel bahan bakar beroperasi tanpa bising dan hampir tanpa limbah
5. strukturnya tersusun rapi, lebih ringan dan kecil dibanding dengan perangkat sistem pembangkit listrik lain, kecuali baterai
6. waktu yang diperlukan untuk konstruksi dan instalasi pembangkit listrik lebih pendek dibanding sistem pembangkit batu bara dan nuklir
7. biaya transmisi lebih rendah karena sel bahan bakar dapat ditempatkan di berbagai lokasi sesuai kebutuhan.

Selain beberapa kelebihan yang telah disebutkan di atas, sel bahan bakar juga memiliki kelemahan, yaitu (Carrette dkk., 2001):

1. harga pasaran yang relatif lebih tinggi dari listrik yang ada saat ini
2. belum tersedianya infrastruktur yang memadai, atau biaya pengadaannya tinggi
3. hidrogen tidak tersedia dengan mudah untuk digunakan sebagai bahan bakar
4. kecepatan reaksinya lambat dan tingkat keamanan yang rendah

Komponen inti penyusun sel bahan bakar adalah katoda, anoda dan suatu membran yang bertindak sebagai elektrolit. Pada anoda terjadi proses oksidasi

bahan bakar yang menghasilkan proton, dimana proton tersebut akan bergerak menuju katoda dan terjadi reaksi reduksi menghasilkan energi listrik. Pada umumnya bahan bakar yang digunakan untuk sel bahan bakar adalah hidrogen dan oksigen sebagai oksidatornya dan kemudian menghasilkan arus listrik dan air sebagai produk samping (Kjeang, 2004).



Gambar 2.1 Skema Perangkat Sel Bahan Bakar

Sampai saat ini telah dikenal lima macam sel bahan bakar yang dibedakan berdasarkan jenis elektrolitnya, yakni :

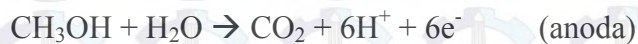
1. SPEFC (*Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell*)
2. AFC (*Alkaline Fuel Cell*)
3. SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*)
4. PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
5. MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

SPEFC biasa dikenal dengan *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC). Pada PEMFC, suhu operasi sekitar $60-100^\circ C$ dan bahan bakar langsung masuk ke dalam sistem sel bahan bakar. Proses diumpulkannya secara langsung bahan bakar ke dalam sistem sel bahan bakar sering disebut *direct fuel cell* dan bahan bakar yang sering digunakan adalah metanol, sehingga populer dengan nama *direct methanol fuel cell* (DMFC).

2.2 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

DMFC sangat menarik untuk dikembangkan karena menggunakan umpan bahan bakar berupa cairan tanpa pengolahan bahan bakar terlebih dahulu sehingga dapat menyederhanakan masalah pengiriman dan penyimpanan bahan bakar (Jung, 2003).

Reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi pada anoda dan katoda dapat dijelaskan sebagai berikut :



Larutan metanol berdifusi melalui pori-pori anoda, dimana di dalam anoda tersebut terjadi reaksi oksidasi dalam sistem elektrokimia menghasilkan gas CO_2 .

Gas CO_2 yang dihasilkan berdifusi keluar dari anoda dan ion H^+ berdifusi menuju katoda. Pada katoda terjadi reaksi oksidasi dimana setelah adanya transfer elektron, ion H^+ bereaksi dengan O_2 membentuk air (Kjeang, 2004). Dalam reaksi keseluruhan tersebut terdapat difusi dan efek elektroosmosis sehingga ada sedikit metanol yang ikut berpindah dari anoda ke katoda yang kemudian bereaksi dengan oksigen membentuk CO_2 (Arico dkk, 2009).

Komponen penting pada DMFC adalah membran polimer tipis yang berfungsi menyediakan jalur untuk transportasi proton dari anoda ke katoda dan bertindak sebagai insulator elektronik dan penghalang gas antara dua elektroda (Kim, 2004). Masalah yang sering dijumpai pada DMFC adalah terjadi permeasi metanol melalui membran lebih dari 40%. Hal tersebut dapat menurunkan kinerja dari DMFC tersebut. Saat ini terus dikembangkan membran penukar proton yang baik untuk digunakan pada DMFC.

2.3 Proton Exchange Membrane (PEM)

Proton exchange membrane atau membran penukar proton merupakan komponen penting dalam sel bahan bakar termasuk juga *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). PEM adalah membran tipis yang bersifat permeabel atau semipermeabel terhadap kation atau proton. Fungsi PEM adalah sebagai pemisah antara katoda dan anoda.

Membran penukar proton yang digunakan dalam sel bahan bakar dikatakan mempunyai kinerja yang baik jika memiliki karakteristik sebagai berikut (Kerres, dkk., 1998):

1. Memiliki konduktivitas proton yang tinggi ($> 0,08 \text{ S/cm}$)
2. Pemisah untuk bahan bakar (hidrogen atau metanol) dan oksigen
3. Permeabilitas metanol rendah ($< 5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)
4. Kestabilan mekanik dan termal yang baik ($T > 80^\circ\text{C}$)
5. Rendah atau sedang gelombang yang menyebabkan rendahnya stabilitas mekanik
6. Rendah elektro-osmotik terhadap aliran air
7. Resistensinya tinggi terhadap oksidasi, reduksi dan hidrolisis
8. Berbahan baku murah

PEM harus memiliki konduktivitas proton yang tinggi untuk menghindari terjadinya kehilangan transfer proton dari anoda ke katoda (Mikhailenko dkk., 2001). Karakteristik penting lainnya yang harus dimiliki PEM adalah permeabilitas metanol yang rendah karena jika terjadi permeasi metanol dalam PEM akan dapat menyebabkan depolarisasi katoda. Jika depolarisasi katoda terjadi maka dapat menurunkan kinerja dari DMFC, sebagai akibat turunya efisiensi voltase sel, menurunkan efisiensi bahan bakar (metanol) dan menyebabkan beban panas yang lebih tinggi pada sistem DMFC (Handayani, 2008). Selain itu jika metanol dapat melalui membran menuju katoda maka akan dihasilkan air sehingga air pada katoda akan berlebihan yang akan menyebabkan *flooding* disisi katoda. Permeasi metanol melalui membran dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu konsentrasi metanol, densitas arus, selektivitas membran (rasio konduktivitas proton terhadap permeabilitas metanol), ketebalan membran dan temperatur.

PEM pada DMFC harus memiliki kestabilan termal yang baik ($T > 80^\circ\text{C}$). DMFC dianggap menguntungkan jika sistemnya beroperasi pada suhu tinggi dengan alasan sebagai berikut (Arico, 2003) :

1. Kinetika oksidasi metanol meningkat pada suhu tinggi. Jika oksidasi metanol berjalan cepat maka akan mengurangi terbentuknya CO pada katalis yang

dapat menyebabkan katalis pada anoda menjadi jenuh akan CO dan voltase sel menjaadi turun.

2. Meningkatkan voltase sel
3. Berpotensi untuk menghapus sistem pengaturan air

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. Penggunaan Nafion[®] didasarkan pada konduktivitas proton yang tinggi, sifat kimia dan fisika yang baik sebagai membran polielektrolit pada sel bahan bakar (Wu dkk, 2007), namun disisi lain Nafion[®] diketahui memiliki beberapa kelemahan seperti penurunan konduktivitas pada suhu tinggi, permeabilitas metanol yang tinggi dan biaya produksi yang mahal (Smitha dkk, 2005).

Saat ini telah banyak penelitian yang dilakukan untuk mendapatkan membran polielektrolit yang memiliki kinerja yang baik untuk aplikasi DMFC. Pengembangan membran polielektrolit dilakukan dengan beberapa pendekatan, salah satunya dengan memodifikasi membran Nafion atau dengan mengembangkan membran polimer berbahan dasar lain dengan bahan baku yang lebih murah dan memiliki kinerja yang lebih baik. Membran polielektrolit yang telah dikembangkan saat ini diklasifikasi dalam beberapa kelompok yaitu, membran polimer aromatik hidrokarbon tersulfonasi, membran komposit organik-anorganik, membran polimer campuran, dan membran polimer asam-basa.

2.3.1 Membran Komposit Organik-Anorganik

Membran komposit organik-anorganik adalah membran berbahan dasar polimer organik sebagai matriks dan material anorganik sebagai filler. Kedua bahan tersebut banyak digunakan karena masing-masing memiliki sifat-sifat khusus yang bisa saling menguatkan ketika keduanya dipadukan. Polimer organik memiliki sifat fleksibel, dielektrik tinggi, dan mudah dalam penggunaannya, sedangkan material anorganik memiliki stabilitas termal tinggi dan bersifat kaku (Zou, Wu, Shen, 2008 dalam Tripathi & Shahi, 2011). Material anorganik dikompositkan ke dalam matriks polimer organik melalui dua cara, yakni:

1. Pembentukan *in situ* partikel anorganik ke dalam matriks polimer organik melalui reaksi sol-gel atau kristalisasi. Partikel anorganik dan matriks polimer organik berikatan kovalen
2. Campuran secara fisik larutan polimer organik dengan *filler* anorganik dan diikuti dengan penuangan sederhana.

Wu dkk, 2006 mengklasifikasikan material *hybrid* organik-anorganik menjadi dua tipe yakni :

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

Shahi dkk (2005) telah mensintesis membran komposit PVA-Silika dengan metode sol-gel pada suasana asam yang direndam asam fosfonik dan diaplikasikan untuk membran penukar ion. Membran yang didapatkan memiliki stabilitas mekanik, konduktivitas proton dan kapasitas penukar ion yang baik.

Wu dkk (2007) juga telah mensintesis membran komposit kitosan - zeolit Y yang dimodifikasi dengan 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) dan 3-merkaptopropil-trimetoksisilan (MPTMS) sebagai *coupling agent* untuk aplikasi DMFC. Dalam penelitian tersebut, didapatkan bahwa membran komposit kitosan-zeolit Y termodifikasi mampu menurunkan permeabilitas metanol secara signifikan seiring dengan meningkatnya konsentrasi metanol dan mampu meningkatkan konduktivitas proton, jika dibandingkan dengan membran kitosan murni. Wu juga membandingkan permeabilitas metanol antara membran komposit kitosan-zeolit Y dengan membran Nafion 117 pada konsentrasi metanol 2M dan 12M. Pada konsentrasi metanol 2M, membran komposit kitosan-zeolit Y memiliki permeabilitas metanol lebih rendah dari membran Nafion 117. Sedangkan pada konsentrasi 12M, permeabilitas metanol dari membran komposit kitosan-zeolit Y tiga kali lebih rendah dari membran Nafion 117.

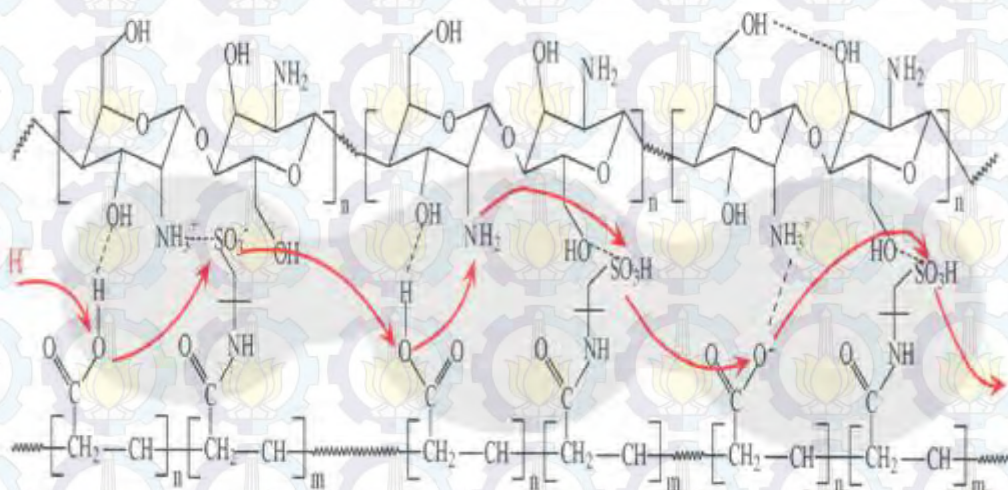
Penelitian lain tentang membran komposit organik-anorganik juga dilakukan oleh Gosalawita dkk pada tahun 2008. Gosalawita dkk mensintesis membran nanokomposit dari montmorillonit tersulfonasi /poly(eter eter keton) tersulfonasi (SMMT/SPEEK) dengan modifikasi silan. Hasil penelitian tersebut menunjukkan stabilitas mekanik membran meningkat dengan adanya SMMT dan

permeabilitas metanol menurun seiring dengan bertambahnya SMMT pada membran.

Transportasi proton pada membran poli elektrolit untuk *direct metanol fuel cell* (DMFC) telah dijelaskan Deluca dkk (2006). Deluca dkk (2006) menjelaskan bahwa terdapat dua mekanisme utama pada transportasi proton dalam matriks polimer, yaitu:

1. Mekanisme *Grotthus* atau *proton hopping*

Saat melalui membran, proton akan bergerak “melompat” seakan-akan ditarik oleh gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif pada rantai polimer. Semakin banyak gugus fungsi atau atom yang bermuatan negatif maka semakin banyak pula proton yang dapat melewati membran. Dalam mekanisme ini, *cluster* ion membengkak dengan adanya air dan membentuk mekanisme perkolasi untuk mentransfer proton.

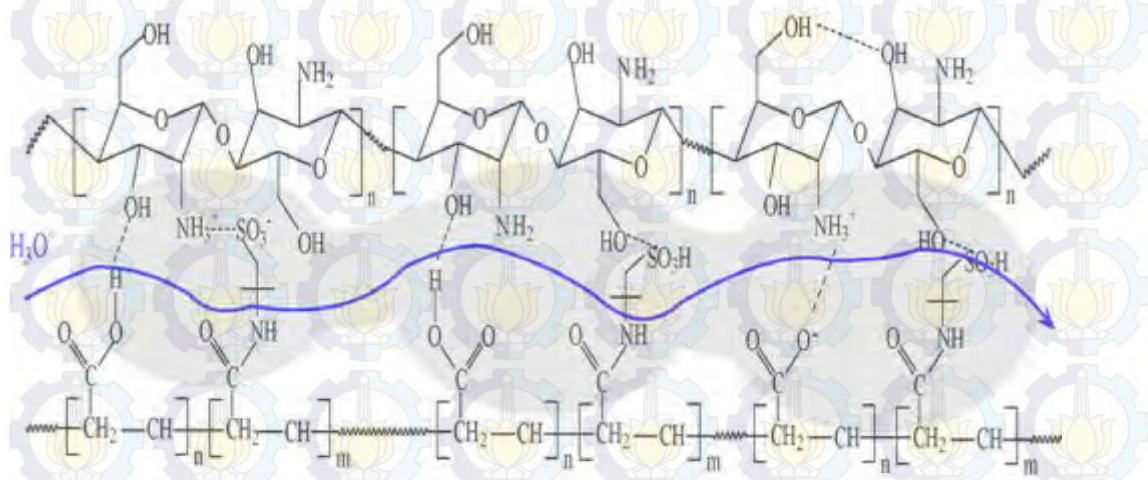


Gambar 2.2 Skema Sederhana Mekanisme *Hopping* (Ma dkk, 2013)

2. Mekanisme *vehicular* atau mekanisme difusi

Saat melewati membran, proton terhidrasi (H_3O^+) berdifusi melalui media berair karena adanya perbedaan elektrokimia. Air yang terhubung dengan proton ($H^+(H_2O)_x$) hasil dari hambatan elektroosmosis akan mentransfer satu atau lebih molekul air melalui membran. Fungsi utama dari pembentukan mekanisme

vehichular adalah adanya volume bebas dalam rantai polimer untuk proton terhidrasi melalui membran (Deluca dkk, 2006).

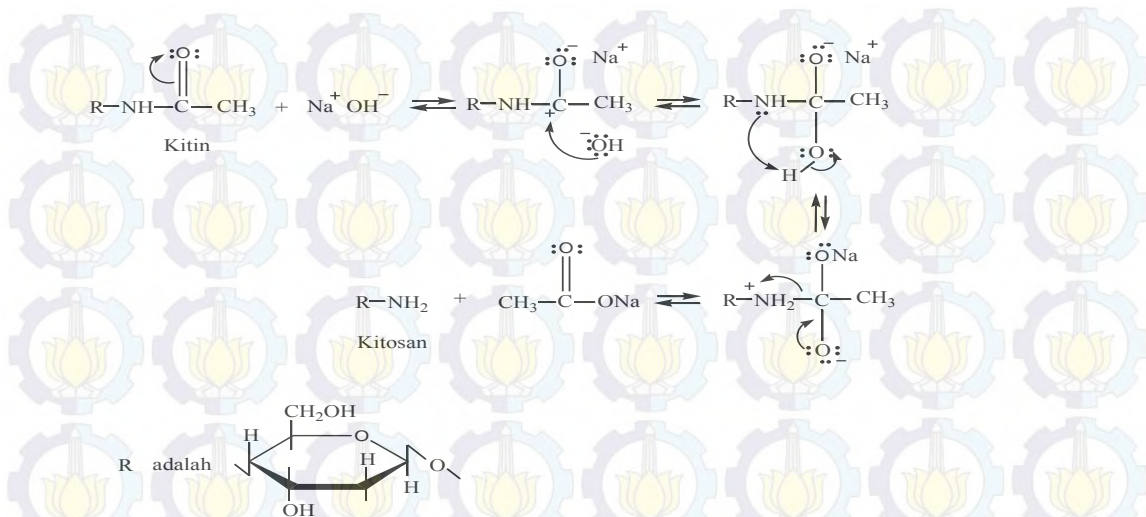


Gambar 2.3 Skema Sederhana Mekanisme *Vehichular* (Ma dkk, 2013)

2.4 Kitosan Sebagai Matriks Polimer Pada Membran Polielektrolit

Kitosan merupakan senyawa turunan dari kitin yang memiliki nama senyawa poli [β -(1,4)-2 amino-2 deoxy-D-glukopiranos]. Kitin adalah polisakarida alami kedua yang melimpah di alam dan umumnya ditemukan pada kulit filum *crustasea*, serangga, *mollusca*, dan jamur. Kitosan banyak digunakan untuk aplikasi di berbagai bidang karena sifatnya yang hidrofilik, tidak beracun, mudah didapatkan, dan ramah lingkungan (Ma dkk, 2013).

Kitosan diekstraksi melalui deasetilasi kitin dalam larutan basa kuat dan pemanasan. Deasetilasi kitin merupakan reaksi hidrolisis, dimana gugus asetil terhidrolisis dan terlepas dari molekul kitin sedangkan gugus amida menjadi amina, sesuai dengan mekanisme reaksi berikut (Yasin, 2010):



Gambar 2.4 Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan (Yasin, 2010)

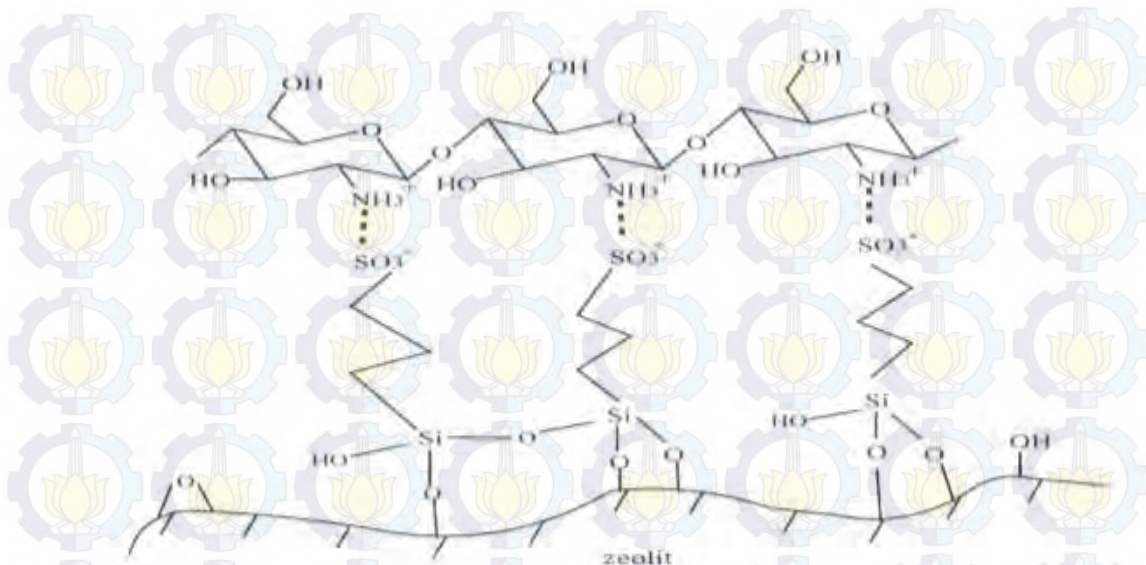
Saat ini kitosan merupakan salah satu alternatif membran polielektrolit untuk aplikasi DMFC. Hal tersebut dikarenakan kitosan merupakan bahan yang ramah lingkungan, murah, memiliki permeabilitas metanol yang rendah, bersifat hidrofilik yang merupakan sifat yang diperlukan untuk aplikasi pada suhu tinggi dan kelembaban lingkungan yang rendah, dan memiliki gugus fungsi pada *backbond* yang dapat dimodifikasi sesuai dengan karakteristik yang diinginkan (Ma dkk., 2013).

Untuk meningkatkan kinerja kitosan sebagai membran polielektrolit dalam aplikasi DMFC dilakukan dengan memodifikasi membran kitosan. Saat ini, modifikasi membran kitosan dikategorikan menjadi tiga yakni ikatan silang antar kitosan dan garam kompleks kitosan, campuran kitosan dengan polimer lain, dan membran komposit berbahan dasar kitosan. Dalam aplikasi DMFC, modifikasi membran kitosan yang banyak dikembangkan adalah membran komposit berbahan dasar kitosan. Membran komposit berbahan dasar kitosan dibagi menjadi dua macam, yaitu membran kitosan/komposit *filler* anorganik dan membran kitosan/komposit polimer. Pembuatan membran komposit berbahan dasar kitosan bertujuan untuk menyeimbangkan sifat hidrofilik dan hidrofobik pada kitosan, mengurangi lewatnya metanol sebagai bahan bakar pada DMFC, meningkatkan sifat mekanik dan termal dari membran, dan meningkatkan konduktivitas proton (Tripathi dan Shahi, 2011).

Beberapa hal yang mempengaruhi sifat membran kitosan/komposit *filler* anorganik antara lain interaksi komponen polimer dan *filler* anorganik, dispersi kehomogenan, ukuran dan jumlah *filler* (Dupuis, 2011). Komponen polimer dan *filler* anorganik berinteraksi melalui ikatan hydrogen, van der Waals dan gaya elektrostatik.

Filler anorganik yang telah digunakan sebagai komposit pada membran kitosan untuk aplikasi DMFC adalah oksida logam seperti $(\text{SiO}_2)_n$, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , dan CaO (Ramirez-Salgado, 2007). Selain oksida logam, telah digunakan juga abu layang sebagai *filler* anorganik (Rahmatulloh, 2013), zeolit-Y (Wu dkk, 2007), zeolit- β (Wang, Zheng dkk, 2008), Montmorillonit (Tohidian dkk, 2013).

Membran komposit kitosan/zeolit-Y termodifikasi 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) dan 3-merkaptopropil-trimetoksisilan (MPTMS) untuk aplikasi DMFC mempunyai konduktivitas proton yang lebih tinggi dan permeabilitas metanol tiga kali lebih rendah pada konsentrasi 12M daripada membran Nafion 117 (Wu dkk, 2007). Interaksi permukaan yang terjadi pada membran komposit kitosan/montmorillonit termodifikasi MPTMS ditunjukkan pada gambar 2.5. Wang dkk (2008) telah mensintesis membran komposit kitosan/zeolit- β tersulfonasi secara hidrotermal untuk aplikasi DMFC. Membran yang didapatkan mampu mengurangi permeasi metanol seiring dengan bertambahnya konsentrasi metanol. Penelitian lain mengenai membran polielektrolit untuk DMFC juga dilakukan oleh Rahmatulloh (2013), yaitu mensintesis membran komposit kitosan/abu layang yang dimodifikasi dengan 3-glikidiloksi-propil-trimetoksi silan sebagai agen pengkopling. Membran tersebut mampu meningkatkan konduktivitas proton dan dapat beroperasi pada suhu 60°C . Namun dengan meningkatnya konsentrasi silan $> 2\%$ dapat menurunkan konduktivitas proton.



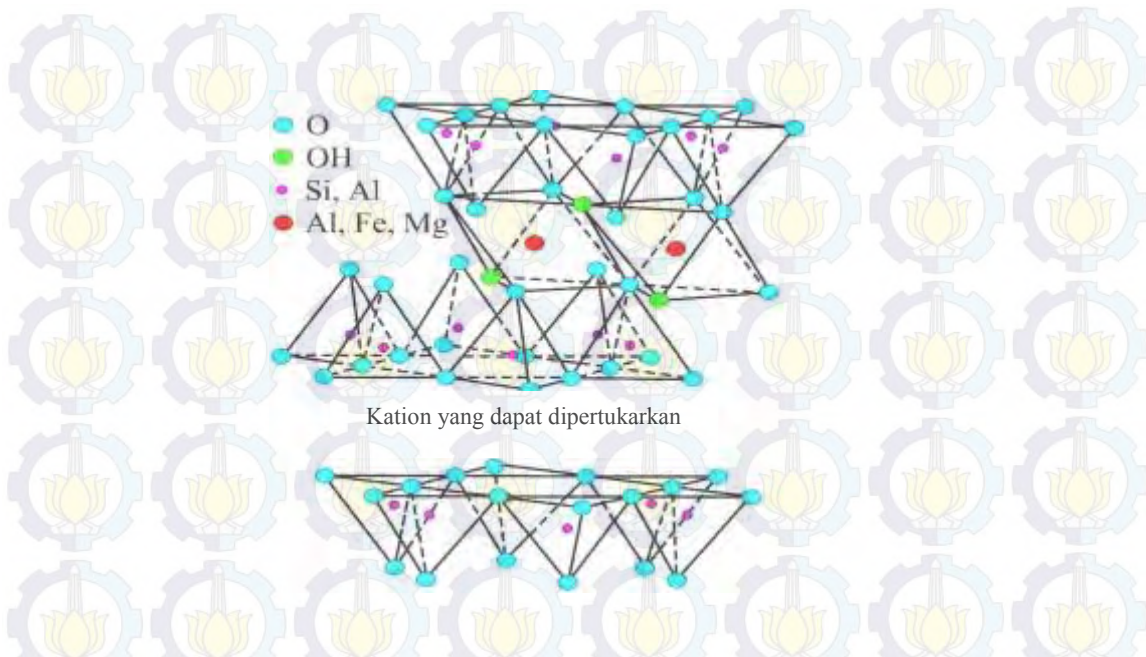
Gambar 2.5 Interaksi Permukaan Pada Membran Komposit Kitosan/Zeolit-MPTMS (Wu Dkk, 2007)

2.5 Montmorillonit Sebagai *Filler* Anorganik Pada Membran Polielektrolit

Montmorillonit (MMT) merupakan lempung mineral konstituen abu vulkanik yang disebut bentonit dan memiliki kandungan silika lebih tinggi daripada alumina. Montmorillonit memiliki rumus molekul umum $(\text{Na}, \text{Ca})\text{O} \cdot 3(\text{Al}, \text{Mg}) \cdot 2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aidah, 2013)

Lempung mineral tersusun dari dua kerangka dasar pembangun yaitu tetrahedral (T) Si-O dan oktahedral (O) Al-O. Kerangka dasar tetrahedral satu sama lain terhubung melalui penggunaan bersama tiga atom oksigen, sedangkan kerangka oktahedral dibentuk melalui atom Al atau Mg yang berkoordinasi dengan enam atom oksigen dan enam oksigen tersebut berikatan dengan atom hidrogen membentuk gugus hidroksida. Selanjutnya kerangka tetrahedral dan oktahedral berinteraksi melalui gaya Van der Waals, gaya elektrostatis dan ikatan hydrogen. Berdasarkan susunan kerangka tetrahedral dan oktahedral, montmorillonit tergolong lempung 1:2 yaitu lempung yang tersusun dari dua unit lapisan tetrahedral yang mengapit satu unit oktahedral secara berulang (Aidah, 2013).

Struktur berlapis yang dimiliki montmorillonit ditunjukkan pada Gambar 2.6, sedangkan komposisi dan karakteristik fisika kimia montmorillonit ditunjukkan pada Tabel 2.1



Gambar 2.6 Struktur Berlapis Monmorilonit (Silva dkk, 2012)

Tabel 2.1 Komposisi dan Karakteristik Fisika Kimia Monmorilonit

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

(Sumber : Khartikeyan dkk, 2005)

Saat ini, terdapat dua jenis montmorillonit yang banyak dijumpai, yaitu Na-montmorillonit dan Ca-montmorillonit. Na-montmorillonit merupakan jenis *swelling* montmorillonit. *Swelling* montmorillonit yaitu mineral montmorillonit yang mempunyai partikel lapisan air tunggal yang mengandung kation Na⁺ yang dapat dipertukarkan dan mampu mengembang hingga delapan kali apabila

dicelupkan ke dalam air dan tetap terdispersi beberapa waktu dalam air. Sedangkan Ca-montmorillonit termasuk dalam *Non Swelling Montmorillonite* (montmorillonit yang kurang dapat mengembang). *Non Swelling Montmorillonite* yaitu jenis mineral montmorillonit yang kurang dapat mengembang apabila dicelupkan di dalam air, namun dapat mengembang atau menyerap sedikit air jika diaktifkan dengan asam tetapi akan cepat mengendap tanpa membentuk suspensi (Silva, 2012).

Pada penelitian Hasani, Dashtimoghadam, dkk (2010) telah dilaporkan bahwa permeabilitas metanol dapat menurun secara signifikan jika memodifikasi saluran transportasi proton dan membuat jalur yang berliku-liku. Jalur berliku dapat dibuat dengan mendispersikan *filler* anorganik ke dalam matriks polimer dan salah satu *filler* anorganik yang dapat digunakan adalah montmorillonit.

Montmorillonit berpotensi untuk digunakan sebagai *filler* pada membran polielektrolit karena memiliki sifat hidrofilik yang atraktif terhadap matriks polimer dan mempunyai gugus silikat berlapis yang jika digabungkan dengan matriks polimer dapat menghambat permeasi metanol dan meningkatkan stabilitas termal membran (Hasani-Sadrabadi, Emami, dkk, 2008). Selain itu montmorillonit memiliki pori SiO_2 yang mampu menghantarkan proton (Li dkk, 2009) dan memiliki konduktivitas proton sebesar $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (Faheem, 2008). Tohidian dkk (2013) dengan memvariasikan berat dari berbagai jenis montmorillonit (MMT Na, MMT 15A, dan MMT 30B). Hasil yang diperoleh memperlihatkan peningkatan konduktivitas proton seiring dengan bertambahnya suhu pada penambahan montmorillonit 2%. Namun disisi lain, terjadi penurunan konduktivitas proton seiring dengan bertambahnya jumlah montmorillonit yang ditambahkan ($> 2\%$).

Beberapa penelitian yang telah menggunakan montmorillonit sebagai *filler* anorganik membran polielektrolit untuk aplikasi DMFC dirangkum pada Tabel 2.2 berikut:

Tabel 2.2 Montmorillonit Yang Telah Digunakan Sebagai *Filler* Pada Membran Polielektrolit Untuk Aplikasi DMFC

Matriks/<i>Filler</i>	Permeabilitas methanol ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Konduktivitas proton (S cm^{-1})	Referensi
Nafion/ Montmorillonit	$5.72 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (10% MMT)	0,085(2% MMT), namun menurun hingga <i>loading</i> 10% MMT	Hasani dkk, 2009
Nafion/MMT termodifikasi DOA	0,13 M (0% MMT) 0,045 M (7% MMT)	$8,9 \times 10^{-2}$ (0% MMT) $7,4 \times 10^{-2}$ (7% MMT)	Jung, D.H., dkk, 2003
Polybenzimidazole/MMT nanokomposit	$3,28 \times 10^{-8}$ (0% MMT) $6,2 \times 10^{-9}$ (5% MMT)	Konduktivitas menurun dengan meningkatnya kandungan MMT	Chuang, S.W., dkk, 2007
SPEEK/ Montmorillonit	$1,0 \times 10^{-9}$ (5% MMT) (semakin menurun dengan naiknya kandungan MMT)	0,109 S cm^{-1} (1%MMT tersulfonasi, 100°C) (sedikit dibawah nafion)	Gosalawit dkk, 2008

Dari beberapa paparan di atas, diketahui bahwa montmorillonit dapat digunakan sebagai *filler* anorganik pada membran untuk aplikasi DMFC. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan *filler* monmorilonit untuk mendapatkan membran dengan permeabilitas rendah dan konduktivitas proton yang tinggi. Untuk mendapatkan hasil tersebut dibutuhkan dispersi yang baik antara matriks polimer dengan lapisan montmorillonit. Namun hal tersebut sulit untuk dilakukan dengan metode pencampuran secara fisik dari kedua material karena monmorilonit memiliki sifat hidrofilik dan hidrofobik yang mengakibatkan monmorilonit dan matriks polimer menjadi kurang kompatibel, sehingga dapat menyebabkan lemahnya interaksi antarmuka antara kedua permukaannya (Olad, 2011). Untuk mengatasi permasalahan tersebut maka diperlukan modifikasi permukaan dari motmorillonit agar mendapatkan kompatibilitas yang baik dengan matriks polimer.

Modifikasi permukaan montmorillonit dapat dilakukan dengan dua metode, yakni :

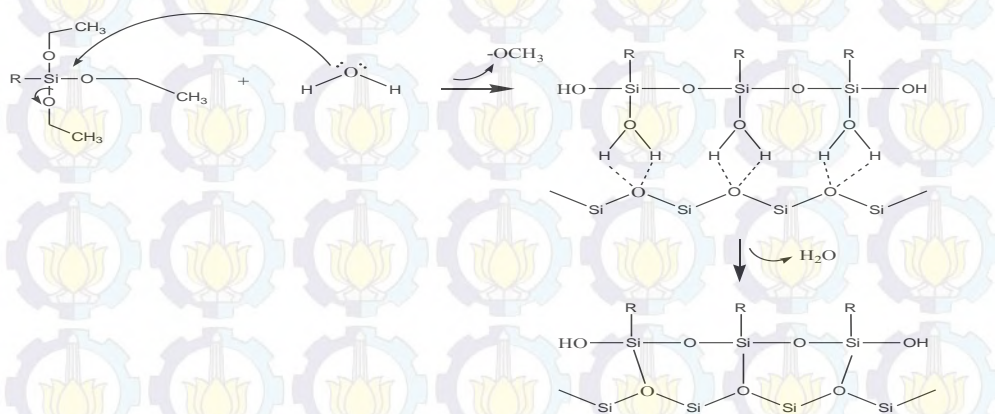
a. Pertukaran kation

Penggantian kation natrium dan kation kalsium yang terdapat dalam ruang antar lapisan pada montmorillonit. Modifikasi tersebut dapat dilakukan dengan menambahkan alkilamonium atau alkilfosfoniu. Modifikasi ini dapat meningkatkan sifat hidrofobik dari montmorillonit (Ahmad dkk., 2010) dan juga dapat meningkatkan jarak antar lapisan lempung sehingga mempermudah proses interkalasi ke dalam matriks polimer (Chigwada dkk., 2006).

b. Penambahan agen pengkopling

Penambahan agen pengkopling diketahui mampu meningkatkan kompatibilitas antara matriks polimer dengan *filler* anorganik. Agen pengkopling yang umum digunakan untuk modifikasi permukaan montmorillonit adalah senyawa organosilan. Struktur kimia umum dari silan adalah $(RO)_3SiCH_2CH_2CH_2-X_1$, dimana RO adalah gugus alkoksi seperti metoksi, etoksi, atau asetoksi, X adalah *organofunctional group* seperti amino, epoksi, dan metakriloksi, sedangkan $-CH_2CH_2CH_2-$ merupakan jembatan alkil yang menghubungkan Si dengan X (Arkles, 2006). Agen pengkopling mampu berinteraksi dengan baik dengan matriks polimer dan material anorganik. Interaksi agen pengkopling dengan material anorganik melalui empat tahap yaitu hidrolisis, kondensasi, *hydrogen bonding*, dan *bond formation* sebagaimana ditunjukkan pada Gambar

2.7.



Gambar 2.7 Mekanisme Reaksi Antara Silan dan Substrat Anorganik (Arkles, 2006)

Gugus alkoksi pada senyawa organosilan akan mengikat gugus hidroksil logam pada substrat anorganik dengan baik, terutama jika substrat anorganik mengandung aluminium, silikon, atau logam berat dalam strukturnya. Gugus alkoksi yang telah menempel pada silikon terhidrolisis menjadi silanol, baik dengan penambahan air atau sisa air pada permukaan substrat anorganik. Selanjutnya gugus silanol berkoordinasi dengan gugus hidroksil logam pada permukaan anorganik untuk membentuk ikatan *oxane* dan menghilangkan air.

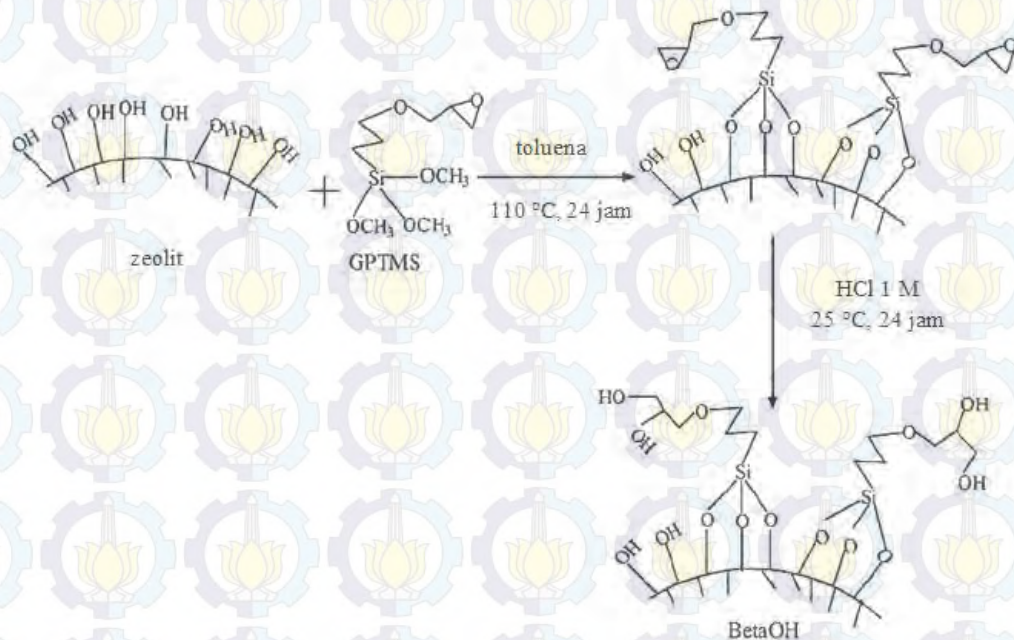
Beberapa senyawa organosilan yang telah digunakan sebagai agen pengkopling antara matriks polimer dan *filler* anorganik yaitu *3-mercaptopropyl trimethoxysilane* (MPTMS), *phenyl trimethoxysilane* (PTMS), *glycidoxypropyl trimethoxysilane* (GPTMS). Wang dkk (2008 dan 2010) telah melaporkan sintesis membran komposit kitosan/zeolit- β yang dimodifikasi dengan agen pengkopling silan jenis MPTMS, PTMS, GPTMS untuk aplikasi DMFC. Tabel 2.3 memperlihatkan nilai konduktivitas proton dan permeabilitas metanol dari membran-membran komposit kitosan/zeolit- β termodifikasi silan.

Tabel 2.3 Penggunaan Silan Sebagai Agen Pengkopling Pada Membran Komposit Kitosan/Zeolit- β

Membran	Permeabilitas Metanol 12M ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Konduktivitas Proton ($\times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$)
Kitosan	5,31	1,74
Kitosan/Zeolit- β 10%	3,2	1,40
Kitosan/Zeolit- β PTMS 10%	4,11	1,38
Kitosan/Zeolit- β MPTMS 10%	2,77	1,32
Kitosan/Zeolit- β GPTMS 10%	2,2	1,31

Berdasarkan Tabel 2.3 diatas, terlihat bahwa penggunaan agen pengkopling silan memberi pengaruh yang cukup signifikan terhadap sifat dan kinerja membran. Hal ini disebabkan peningkatan kompatibilitas dan interaksi antarmuka dari matriks polimer dan *filler* anorganik. Modifikasi zeolit dengan GPTMS melalui reaksi

hidrolisis, kondensasi, inkorporasi senyawa silan pada permukaan monmorilonit dan deformasi (pembukaan cincin) gugus epoksi ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Mekanisme Reaksi Modifikasi Zeolit-β Dengan Agen Pengkopling Silan (Wang dkk, 2010)

2.6 Pengaruh Ukuran Partikel *Filler* Pada Membran Komposit

Beberapa tahun terakhir ini telah banyak penelitian yang mengemukakan bahwa terjadi peningkatan ketahanan dan penurunan biaya produksi sel bahan bakar karena adanya penggabungan material *filler* berukuran kecil atau bahkan sampai berukuran nanometer. Penggunaan material *filler* anorganik dengan ukuran yang lebih kecil diketahui dapat meningkatkan performa dan kinerja membran untuk aplikasi sel bahan bakar. Hal ini disebabkan terjadinya peningkatan luas permukaan, daya dan kerapatan energi pada membran yang dihasilkan (Thiam, dkk., 2011).

Wang dkk (2008) telah membuat membran komposit kitosan / HZSM-5 dengan variasi ukuran partikel *filler* yaitu 5; 2; 0,4 μm dan dengan kandungan *filler* pada membran sebesar 10, 20 dan 30%. Data yang diperoleh menunjukkan bahwa ukuran *filler* berpengaruh terhadap peningkatan daya serap air dan

penurunan permeabilitas metanol. Tabel 2.4 memperlihatkan nilai daya serap air dari membran komposit kitosan/HZSM-5 dengan variasi ukuran partikel *filler*.

Tabel 2.4 Daya Serap Air Pada Membran Komposit Kitosan/HZSM-5 (%)

Kandungan <i>filler</i> HZSM-5 (%)	HZSM-5 5 μm	HZSM-5 2 μm	HZSM-5 0,4 μm
10	56,6	59,4	68,4
20	53,2	54,7	58,7
30	46,6	53,8	54,7

Berdasarkan Tabel 2.4 terlihat bahwa daya serap air meningkat dengan menurunnya ukuran partikel HZSM-5. Namun, daya serap air menurun seiring dengan meningkatnya kandungan HZSM-5 pada membran. Fenomena ini menunjukkan bahwa partikel dengan ukuran yang lebih kecil memiliki permukaan energi bebas yang tinggi dan menunjukkan perilaku aglomerasi yang serius sehingga memiliki lebih banyak kesempatan untuk membentuk rongga nonselektif. Namun, jika ukuran partikel *filler* pada membran terlalu besar akan ada halangan sterik yang lebih tinggi dan gangguan yang berlebih pada rantai polimer matriks dan menyebabkan lebih banyak kesempatan untuk menciptakan rongga nonselektif di sekitar partikel. Oleh karena itu perlu diketahui ukuran partikel *filler* yang optimum (Wang dkk., 2008).

Penelitian lain mengenai pengaruh ukuran partikel *filler* juga dilakukan oleh Wang dkk (2008). Wang dkk membuat membran komposit kitosan/zeolit- β dengan variasi ukuran partikel 0,2 - 5 μm . Pada penelitian tersebut, zeolit- β dengan ukuran 0,2-0,8 μm tidak menunjukkan aglomerasi yang nyata. Hal tersebut menunjukkan bahwa partikel zeolit- β dapat terdispersi dengan baik pada membran. Berikut adalah nilai konduktivitas pada membran komposit kitosan/zeolit- β dengan variasi ukuran partikel zeolit- β .

Tabel 2.5 Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan / Zeolit- β ($\times 10^{-2} \text{S.Cm}^{-1}$)

Kandungan zeolit- β (%)	zeolit- β (0,2-0,3 μm)	zeolit- β (0,5-0,8 μm)	zeolit- β (4-5 μm)
10	1,53	1,49	1,36
20	1,43	1,47	1,48
30	1,44	1,27	1,38
40	1,34	1,22	1,15
50	1,06	1,13	1,10

Tabel 2.5 menunjukkan bahwa kondisi optimal diperoleh pada kandungan zeolit- β 10% dengan ukuran partikel sekitar 0,2 μm dan konduktivitas proton membran kitosan/zeolit- β mengalami penurunan seiring meningkatnya ukuran partikel dan kandungan zeolit- β pada membran.

Secara umum, untuk memperkecil ukuran partikel suatu material dapat dilakukan dengan dua metode yakni secara mekanik dan kimia. Metode mekanik dapat dilakukan dengan menggerus, menumbuk atau menggiling material tersebut. Sedangkan metode kimia dapat dilakukan dengan mereaksikan material dengan senyawa kimia tertentu yang dapat memperkecil ukuran partikel. Wahyudi dkk (2010) telah berhasil memperkecil ukuran partikel zeolit alam ke ukuran nanopartikel menggunakan metode mekanik dengan alat *planetary ball mill*. Penggilingan dilakukan dengan menambahkan metanol dan ammonium cerium nitrat 5% sebagai *grinding agent* dan dilakukan dengan variasi waktu penggilingan. *Grinding agent* memberi peranan dalam pembentukan ukuran partikel. Penggilingan tanpa menggunakan *grinding agent*, ukuran partikel yang didapatkan yaitu sekitar 300nm. Namun penggilingan dengan menggunakan *grinding agent*, ukuran partikel yang didapatkan lebih kecil yakni 42,5 nm. Metode kimia dilakukan oleh Sonawane dkk (2008). Sonawane dkk mempersiapkan bentonit alam dengan menggunakan reagen garam alkil-amonia halida rantai panjang jenis *Tetrabutyl ammonium chloride* (TBAC), *N-acetyl-N,N,N trimethyl ammonium bromide* (CTAB) dan *hexadecyl trimethyl ammonium chloride* (HDTMA) dengan metode sonikasi pada suhu 80°C selama 30 menit. Metode

tersebut mampu mereduksi ukuran partikel bentonit alam yang semula berukuran sekitar 74 μ m menjadi partikel berukuran 30-50 nm.

Penggunaan reagen garam alkil-amonia halida rantai panjang terutama jenis *N-acetyl-N,N,N trimethyl ammonium bromide* (CTAB) untuk mereduksi ukuran partikel telah dilakukan pada beberapa penelitian. Rao dkk (2014) telah melakukan pengamatan mengenai pengaruh konsentrasi CTAB pada sintesis nanopartikel ZnO dan CuO. Variasi konsentrasi CTAB yang digunakan yaitu 5mM, 10mM, 15mM. dari penelitian tersebut didapatkan bahwa ukuran kristal dan ukuran partikel ZnO dan CuO menurun dengan seiring meningkatnya konsentrasi CTAB. Penelitian lain mengenai pengaruh konsentrasi CTAB juga dilakukan oleh Zaihua Wang (2011) pada sintesis *Sodium Beta-Alumina Nano-Powder* dengan variasi CTAB yang digunakan yaitu 0,1; 0,2; 0,4 M. Zaihua Wang menjelaskan bahwa semakin tinggi konsentrasi CTAB yang digunakan maka akan didapatkan partikel yang tersebar dan sangat kristalin.

2.7 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Monmorilonit Termodifikasi Silan Untuk *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

2.7.1 *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

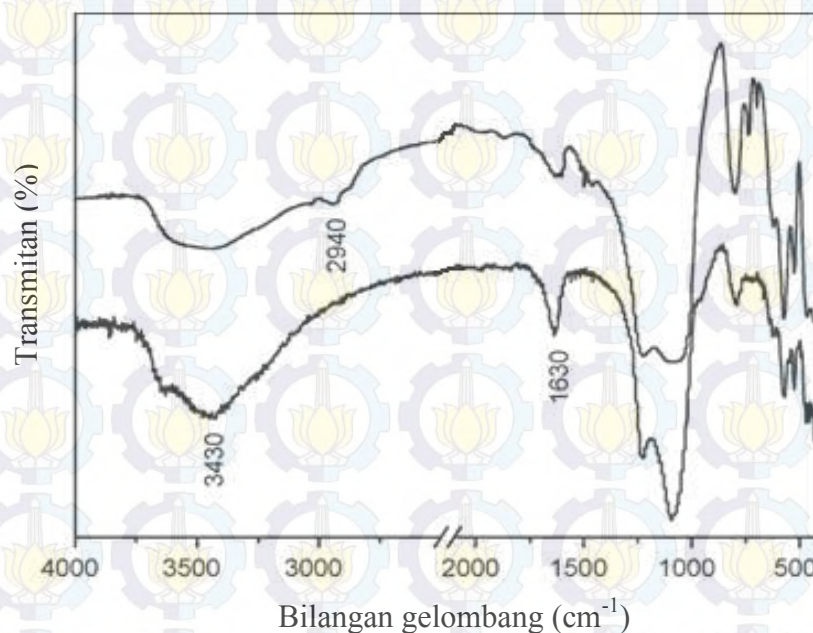
Spektroskopi *fourier transform infra red* (FTIR) merupakan suatu teknik spektroskopi yang berdasarkan vibrasi atom ketika dikenakan radiasi elektromagnetik pada sebuah molekul. Sampel yang telah dibuat dalam bentuk pelet akan dilewatkan radiasi inframerah sehingga sebagian radiasi tersebut akan diserap dan sebagian lagi diteruskan. Banyaknya radiasi yang diserap sebanding dengan jumlah energi yang dibutuhkan oleh suatu atom untuk bervibrasi. Energi pada berbagai puncak dalam spektrum absorpsi muncul sesuai dengan frekuensi vibrasi bagian molekul sampel.

Dalam spektrum IR posisi pita ditunjukkan sebagai bilangan gelombang atau panjang gelombang. Gugus fungsional dapat ditentukan dengan melihat bilangan gelombang atau panjang gelombangnya dimana bilangan gelombang yang lebih tinggi (4000 – 1300 cm^{-1}) disebut daerah gugus fungsional. Dalam daerah ini gugus-gugus fungsional yang penting seperti –OH, –NH, –C \equiv CH, dan =C=O menunjukkan puncak yang khas. Daerah (1300 – 400 cm^{-1}) yang disebut

sebagai daerah sidik jari (finger print region) (Sastrawijaya dkk., 1985).

Pada penelitian ini, sampel kitosan, monmorilonit termodifikasi silan dan membran komposit dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui perubahan struktur yang terjadi dengan melihat perubahan munculnya puncak-puncak spesifik untuk masing-masing sampel.

Gambar 2.9 menunjukkan spektra FTIR dari membran komposit kitosan-zeolit partikel beta yang dimodifikasi dengan agen pengkopleng silan jenis GMPTS.

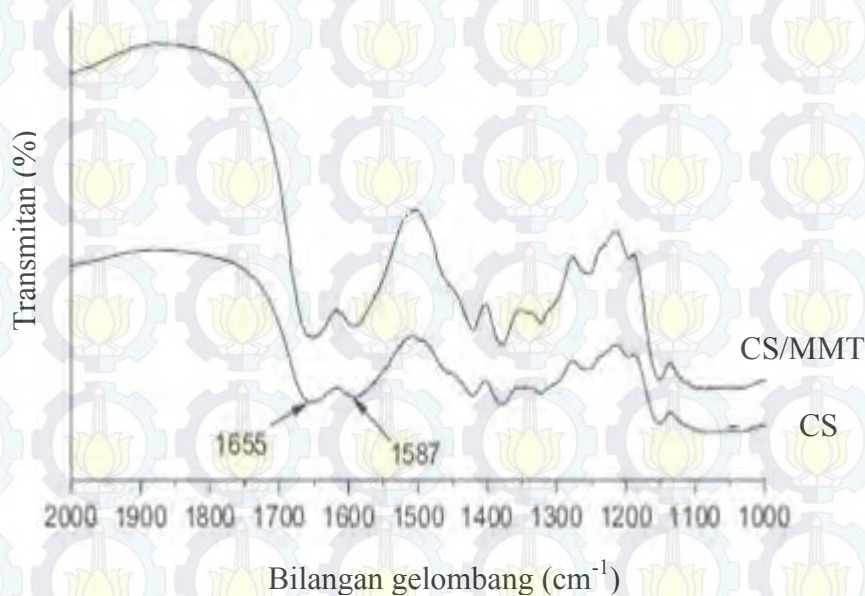


Gambar 2.9 Spektra FTIR dari zeolit- β dan zeolit- β -GMPTS (Wang dkk, 2010)

Pada gambar tersebut, puncak pada daerah serapan 3430-1630 secara jelas menunjukkan adanya vibrasi *stretching* -OH dan vibrasi *bending* H-O-H pada permukaan zeolit- β . Namun pada zeolit- β -GMPTS, puncak pada daerah tersebut menjadi lemah yang disebabkan karena adanya konsumsi gugus hidroksil pada permukaan zeolit melalui proses kondensasi gugus silanol pada GMPTS.

Wang S.F dkk (2005) membuat membran nanokomposit kitosan/monmorilonit. Hasil spektra FTIR untuk membran kitosan murni dan membran nanokomposit kitosan/monmorilonit dapat dilihat pada Gambar 2.10. Pada membran kitosan terlihat puncak yang agak lebar pada daerah 1655 cm^{-1} dan 1587 cm^{-1} merupakan gugus karbonil (C=O) dan amina (NH_3). Proses interkalasi

kitosan ke dalam lembaran monmorilonit ditandai dengan terjadinya pergeseran pada bilangan gelombang 1587 cm^{-1} ke daerah 1589 cm^{-1} dengan puncak yang semakin tajam. Hal ini disebabkan oleh interaksi yang terjadi antara gugus amina $-\text{NH}_3^+$ dan permukaan monmorilonit yang bermuatan negatif.



Gambar 2.10 Spektre FTIR Membran Kitosan (CS) dan Nanokomposit Kitosan/Monmorilonit (CS/MMT) (Wang S.F dkk, 2005)

2.7.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan suatu instrumen yang digunakan sebagai pencitraan material berdasarkan prinsip kerja mikroskopi. Tidak seperti mikroskop optik, SEM menggunakan elektron beam berenergi tinggi sebagai sumber sinar dan kemudian difokuskan oleh medan elektromagnetik sebagai lensanya untuk kemudian ditumbukkan pada permukaan sampel dan menghasilkan berbagai sinyal pada permukaan spesimen padat. Sinyal yang berasal dari interaksi antara elektron dan sampel mengungkapkan informasi tentang sampel termasuk morfologi eksternal (tekstur), komposisi kimia, struktur kristal dan orientasi dari bahan yang membentuk sampel.

Salah satu aspek penting dalam melakukan karakterisasi menggunakan SEM yaitu penyiapan *specimen* dari sampel yang akan dianalisis. Hal penting

dalam penyiapan *specimen* seperti ketepatan ukuran *specimen*, kestabilan dalam kondisi vakum, dan sifat konduktif elektrik dari sampel. Beberapa sampel logam tidak membutuhkan preparasi terlebih dahulu, namun material lain seperti keramik, plastik, dan mineral membutuhkan proses pelapisan (*coating*) dengan logam yang bersifat konduktif. Hasil analisa SEM dengan resolusi yang baik merupakan sasaran utama yang diinginkan dari karakterisasi SEM. Resolusi dipengaruhi oleh kontaminasi yang dialami oleh *specimen*, kolom, dan *apertures* yang terjadi ketika berkas sinar berinteraksi dengan senyawa organik yang bersifat volatil sehingga menyebabkan terjadinya polimerisasi. Selain itu, resolusi juga dipengaruhi tingkat sinyal (*signal level*) dalam proses deteksi sampel. Masing-masing emisi dan efisiensi topograf sampel membutuhkan tingkat sinyal yang berbeda-beda. Beberapa material lebih efisien pada level sinyal *secondary electron* daripada yang lain, bergantung pada besarnya *depth of field* dari *specimen* (Dunlap, 1997).



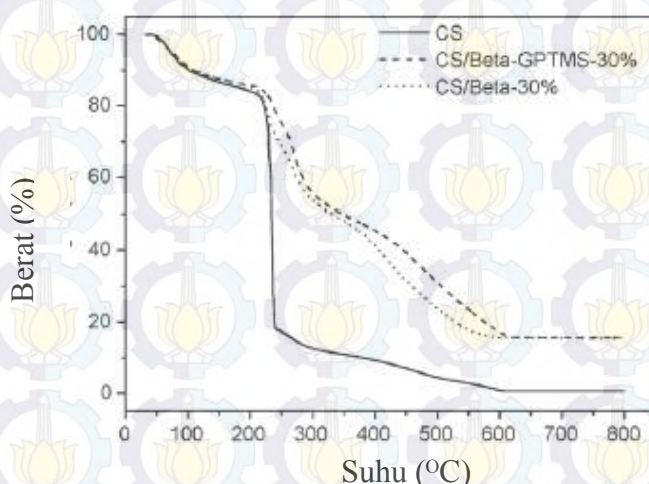
Gambar 2.11 Tipe Gambar SEM *cross-section* (a) Membran Kitosan Murni, (b) Membran Kitosan/Zeolit- β -10% dan (c) Membran Kitosan/Zeolit- β -GPTMS-10% (Wang dkk, 2010)

Gambar 2.11 memperlihatkan tipikal gambar SEM *cross-section* membran kitosan murni dan membran *hybrid* kitosan/zeolit- β . Pada semua membran memiliki ketebalan antara 35-45 μm . Berdasarkan gambar tersebut tidak ditemukannya aglomerasi partikel zeolit- β ditemukan pada membran kitosan/zeolit- β -10% dan kitosan/zeolit- β -GPTMS-10%. Hal ini mengindikasikan dispersi partikel zeolit- β pada membran *hybrid* (Wang dkk., 2010).

2.7.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) adalah analisis untuk mengetahui stabilitas dan perilaku dekomposisi termal dari suatu bahan (misalnya membran) menggunakan suatu alat analisis termogravimetri dalam gas nitrogen dengan laju pemanasan 10 °C/menit atau 20 °C/menit. Beberapa membran saat ini mulai terdekomposisi ketika suhu operasi melewati 100 °C. Pada sel bahan bakar, membran yang dapat bertahan dengan kondisi suhu yang ekstrim (> 100°C) merupakan salah satu membran yang baik (Ahmad dkk, 2010).

Analisis termal membran komposit yang digunakan untuk aplikasi DMFC perlu dilakukan terkait penggunaan membran pada suhu tinggi. Wang dkk (2010) melakukan sintesis membran komposit kitosan/zeolit- β termodifikasi silan GPTMS. Berdasarkan Gambar 2.12 terlihat bahwa membran kitosan memperlihatkan tiga tahap kehilangan berat yakni dibawah 150 °C disebabkan penguapan molekul air, sekitar 150-240 °C merupakan degradasi rantai utama kitosan dan pada suhu 240 °C merupakan penguraian gugus organik residu. Setelah penambahan zeolit- β maka membran mengalami peningkatan stabilitas termal dibandingkan membran kitosan murni. Stabilitas termal membran komposit yang dihasilkan semakin baik setelah dilakukan modifikasi zeolit- β dengan silan GPTMS.



Gambar 2.12 Kurva TGA Membran CS, CS/ β -30% dan CS/ β -GPTMS-30% (Wang dkk, 2010)

2.7.4 Analisa Daya Serap Air dan Metanol

Analisa daya serap air dan metanol 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 daya serap air dan metanol membran dapat digunakan untuk mengetahui sifat konduktivitas proton dan permeabilitas metanol membran. Besarnya persentase daya serap air dan metanol dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (2.1) berikut (Li Y.S dkk, 2010).

$$\text{Daya serap air (\%)} = \frac{M_{\text{basah}} - M_{\text{kering}}}{M_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (2.1)$$

2.7.5 Uji Konduktivitas Proton

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

Konduktivitas proton dapat diukur dengan beberapa metode seperti, *four-point alternating current impedance spectroscopy* (Ren dkk, 2013), *AC impedance* dengan pengukuran dua sel elektroda (Li dkk, 2007), metode *dua-probe* (Vona dkk, 2008), atau dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Rahmatulloh, 2013). Nilai R yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat digunakan untuk menentukan konduktivitas proton ditentukan dengan persamaan (2.2) :

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2.2)$$

dengan σ adalah konduktivitas proton ($S\ cm^{-1}$), L (cm) dan A (cm^2) masing-masing adalah ketebalan dan luas area membran yang diuji, dan R adalah tahanan membran pada keadaan khusus.

2.7.6 Uji Permeabilitas Metanol

Uji permeabilitas metanol dilakukan untuk dapat mengetahui pergerakan/difusi metanol melewati membran. Membran dengan kinerja yang baik pada sel bahan bakar adalah membran dengan nilai permeabilitas metanol yang rendah. Pengukuran permeabilitas metanol biasanya dilakukan dengan sel pengukuran permeasi yang memiliki dua kompartemen yang identik. Kompartemen A biasanya diisi dengan larutan metanol dalam air deionisasi, dan kompartemen B diisi dengan air deionisasi. Membran dipasang di antara dua kompartemen, dan diameter daerah difusi dicatat. Larutan pada kedua kompartemen diaduk dengan pengaduk magnetik. Konsentrasi metanol dalam kompartemen B diperiksa menggunakan detektor indeks bias (Fu et al., 2008), atau dengan spektrofotometer UV-Vis (Oktaviyanti, 2013) dan piknometer untuk mengetahui kerapatan larutan. Nilai permeabilitas metanol (P) diperoleh melalui persamaan (2.3) berikut :

$$\text{Permeabilitas metanol} = \frac{SV_B L}{AC_{AO}} \quad (2.3)$$

dengan S adalah kemiringan dari kurva konsentrasi metanol vs waktu dalam kompartemen B (air); V_B (mL) adalah volume dari kompartemen B (air); C_{AO} (mol/L) adalah konsentrasi awal metanol dalam kompartemen A (metanol); L (cm) dan A (cm^2) masing-masing adalah ketebalan dan luas area dari membran.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat Penelitian

3.1.1 Bahan-Bahan Penelitian

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah aqua demineralisasi, aqua destilasi, kulit udang, lempung jenis monmorilonit K-10, larutan dimetil formamida (DMF), larutan 3-glikidoksipropil-trimetoksi-silan (GPTMS), larutan asam asetat 2%, asetil-trimetil-ammonium bromida (CTAB), larutan H₂SO₄ 0,2 dan 2M, larutan NaOH 3,5% dan 50%, larutan HCl 0,04 M, 1N.

3.1.2 Alat-Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, *ball milling*, pemanas elektrik, oven, satu set alat pengukur permeabilitas, pengaduk ultrasonik, termometer, magnetik stirrer, ayakan 100 mesh, piknometer, indikator universal pH, kain katun, kertas saring *whatman*, kertas saring biasa, seperangkat alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium kimia seperti labu ukur, pipet tetes, pipet volum, corong *Buchner*, corong biasa, labu erlenmeyer, kaca arloji, cawan petri, dan *beaker glass*.

Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Thermogravimety Analysis* (TGA), dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitosan

3.2.1.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang

Membersihkan kotoran-kotoran yang masih menempel pada kulit udang yang telah dipisahkan dari dagingnya. Kemudian kulit udang tersebut dikeringkan di bawah sinar matahari, lalu digiling dengan *ball mill* sampai halus. Serbuk kulit udang yang telah halus diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 100 mesh.

3.2.1.2 Deproteinasi

Melarutkan serbuk kulit udang ukuran 100 mesh dalam larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan serbuk kulit udang dengan NaOH 3,5 % sebesar 1 : 10 (b/v). Serbuk kulit udang dalam larutan NaOH 3,5% tersebut diaduk menggunakan magnetik stirrer selama 2 jam pada suhu 65 °C. Selanjutnya endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain dan corong *Buchner*. Endapannya kemudian dicuci menggunakan aquades sampai pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C (Rahmatulloh, 2013). Endapan kering diuji menggunakan ninhidrin untuk mengetahui bahwa di dalam endapan tidak mengandung protein. Uji ninhidrin dilakukan dengan memberikan 10 tetes larutan ninhidrin 0,1% pada larutan sampel kemudian dipanaskan perlahan selama 1-2 menit dan didinginkan. Larutan akan berwarna ungu jika sampel masih mengandung protein.

3.2.1.3 Demineralisasi

Melarutkan endapan yang diperoleh dari tahap deproteinasi dalam larutan HCl 1 N dengan perbandingan sebesar 1:15 (b/v) dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 800 rpm selama 30 menit. Campuran yang diperoleh kemudian dibiarkan mengendap dan endapannya dipisahkan dari filtratnya dengan kertas saring dan corong *Buchner*. Endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C. Endapan akhir merupakan kitin, kemudian dianalisa menggunakan spektroskopi inframerah pada bilangan gelombang tertentu untuk melihat puncak khas untuk kitin.

3.2.1.4 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Melarutkan kitin yang dihasilkan dari proses demineralisasi dalam larutan NaOH 50 % dengan perbandingan 1 : 10 (b/v) sambil dipanaskan selama 4 jam pada suhu 120 °C. Selanjutnya endapan dipisahkan dari filtratnya menggunakan corong *Buchner* dan dicuci dengan aquades hingga pH netral. Endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan merupakan kitosan, dan dianalisa dengan spektroskopi FTIR pada bilangan gelombang tertentu untuk melihat puncak khas untuk kitosan.

3.2.2 Modifikasi Monmorilonit dengan Surfaktan Kationik

Melarutkan 3,64 gram CTAB dalam larutan HCl 0,4 M dengan pengaduk ultrasonik pada suhu 80 °C selama 30 menit. Selanjutnya ke dalam larutan tersebut ditambahkan 3,25 g monmorilonit K-10 dan sonikasi dilanjutkan sampai 90 menit. Endapan dipisahkan dari filtratnya dan dicuci dengan air panas sambil diaduk dengan magnetik stirrer selama 1 jam. Pencucian dengan air panas dilakukan sebanyak 2 kali. Endapan kemudian dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 6 jam. Endapan yang diperoleh, dianalisa dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan monmorilonit. Prosedur tersebut dilakukan juga pada variasi massa CTAB sebesar 7,28 g (Sonawane, 2008).

3.2.3 Modifikasi Monmorilonit dengan Agen Pengkopting Silan

Melarutkan 2,01 gram lempung jenis monmorilonit dan 0,2 gram 3-glikidoksi propil trimetoksi silan 10% ke dalam 20 ml Dimetil Formamida (DMF) pada suhu kamar, lalu diaduk menggunakan pengaduk magnetik 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. Kemudian dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam dan pada suhu 120 °C selama 2 jam. Serbuk yang diperoleh direndam dalam larutan HCl 1 M pada suhu 80 °C selama 24 jam hingga terjadi hidrolisis dan kondensasi pada larutan tersebut. Serbuk akhir yang dihasilkan merupakan *filler* monmorilonit yang telah dimodifikasi dengan agen pengkopting silan. (Rahmatulloh, 2013).

3.2.4 Pembuatan Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Sebanyak 1,5 g serbuk kering kitosan dilarutkan dalam 50 mL larutan asam asetat 2 % dalam gelas beaker dan dipanaskan pada suhu 80°C. Pada gelas beaker yang lain 0,2 g monmorilonit (MMT) termodifikasi silan dilarutkan dalam 25 mL larutan asam asetat 2% dan disonikasi selama 30 menit. Kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk dengan pengaduk magnetik pada suhu 80°C selama 30 menit, kemudian disonikasi selama 30 menit agar seluruh lapisan monmorilonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan. Campuran kemudian dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih, dan

dikeringkan pada suhu kamar selama empat hari untuk mendapatkan membran kering. Selanjutnya untuk menetralsasi membran, larutan NaOH 1 N ditambahkan ke dalam membran kering beberapa kali. Membran kering kemudian dicuci dengan air deionisasi dan direndam dalam larutan asam sulfat 2 M selama 24 jam. Setelah itu, membran dicuci dan direndam lagi dalam air deionisasi selama 24 jam untuk menghilangkan asam sulfat yang teradsorpsi secara fisik. Untuk tahap akhir, membran dikeringkan pada suhu kamar. Selanjutnya masing-masing membran dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan TGA/DSC untuk mengetahui stabilitas termal. Selain itu, juga dilakukan pengukuran daya serap air membran komposit, konduktivitas proton pada suhu 40, 60, dan 80 °C dan uji permeabilitas metanol menggunakan seperangkat alat uji permeabilitas (Gosalawit dkk, 2008, Tohidian dkk, 2013, Rahmatulloh, 2013).

3.2.5 Karakterisasi Membran dengan FTIR

Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan pada kitin, kitosan, monmorilonit, monmorilonit termodifikasi silan, dan membran komposit. Sejumlah sampel dicampur dengan sejumlah KBr dan digerus hingga homogen. Selanjutnya dicetak dalam bentuk pellet dan analisis FTIR dilakukan pada panjang gelombang 500-4000 cm^{-1} (Tohidian dkk, 2013).

3.2.6. Karakterisasi Membran dengan Thermogravimetry Analysis (TGA)

Analisis termal dari membran komposit kitosan-monmorilonit termodifikasi silan diamati dengan TGA. Membran diambil 10-20 mg selanjutnya dikarakterisasi dengan laju kenaikan suhu 10 °C per menit pada atmosfer udara (Rahmatulloh, 2013)

3.2.7 Pengukuran Daya Serap Air dan Metanol

Menimbang massa membran yang telah dikeringkan pada suhu kamar selama 24 jam. Membran kering tersebut selanjutnya direndam dalam akuades dan metanol 5 M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran yang telah direndam, dikeringkan dengan tisu dan kemudian ditimbang. Daya serap air dan metanol dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan :

$$\text{Daya serap air (\%)} = \frac{M_{\text{basah}} - M_{\text{kering}}}{M_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Daya serap metanol (\%)} = \frac{M_{\text{basah}} - M_{\text{kering}}}{M_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

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

3.2.8 Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol dapat ditentukan menggunakan alat sel difusi yang terdiri dari 2 kompartemen. Membran komposit berbentuk lingkaran dengan diameter 1 cm ditempatkan di antara kompartemen A yang berisi larutan metanol 5M dan kompartemen B yang berisi aquades. Selama proses pengujian kompartemen A dan B diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan konstan selama proses pengujian (Wu dkk, 2007). Setelah 10 menit, larutan pada kompartemen B diambil sebanyak 5 mL untuk mengetahui konsentrasi metanol yang telah terdifusi dari kompartemen A. Perlakuan tersebut juga dilakukan pada menit ke 30, 50, 70, dan 90. Uji permeabilitas untuk setiap membran dilakukan secara duplo. Penentuan konsentrasi metanol dilakukan menggunakan piknometer dengan kurva kalibrasi antara kerapatan dengan konsentrasi metanol. Kurva kalibrasi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi metanol yang lewat. Konsentrasi metanol pada kompartemen B sebagai fungsi waktu dihitung menggunakan persamaan 3.3 (Yang dkk, 2009).

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

dimana :

C = konsentrasi metanol (M)

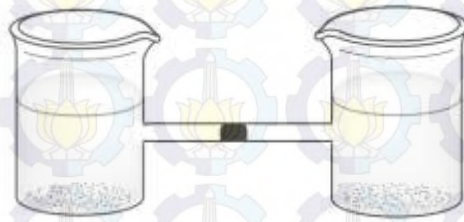
A = luas membran (cm²)

L = ketebalan membran (cm)

D = koefisien difusi antara membran dan larutan

K = koefisien partisi antara membran dan larutan

DK = permeabilitas membran (cm² s⁻¹)



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

3.2.9 Pengukuran Konduktivitas Proton

Membran yang akan diukur konduktivitas protonnya, terlebih dahulu direndam dengan larutan H_2SO_4 2 M selama 1 hari. Konduktivitas proton dari membran diukur dalam sel konduktivitas dengan Frequency Response Analyser dengan alat Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Pengukuran dilakukan dalam frekuensi sekitar 1-106 Hz dengan amplitudo 0,01 A (Ibrahim, 2012). Konduktivitas proton membran (σ , S cm^{-1}) dapat dihitung dengan persamaan 3.4

$$\text{Konduktivitas} = \frac{L}{AR} \quad (3.4)$$

di mana :

L = ketebalan membran (cm)

A = luas area membran (cm^2)

R = tahanan membran pada keadaan khusus yang diperoleh dari pengukuran EIS

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan membran komposit kitosan / monmorilonit termodifikasi silan untuk aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). Tahapan yang dilakukan adalah isolasi kitosan dari kulit udang, modifikasi monmorilonit dengan cetyl-trimetil-ammonium bromide (CTAB) sebagai surfaktan kationik, modifikasi monmorilonit dengan 3-glikidoksipropil-trimetoksi-silan, pembentukan membran komposit, dan karakterisasi membran komposit. Karakterisasi membran komposit terdiri dari dua macam :

(1) Karakterisasi untuk mengetahui sifat-sifat membran antara lain analisa gugus fungsi menggunakan FTIR, analisa morfologi permukaan monmorilonit dengan SEM untuk mengetahui permukaan dan ukuran monmorilonit setelah dimodifikasi dengan CTAB, analisa stabilitas termal menggunakan TGA, dan analisa sifat daya serap air. (2) Karakterisasi untuk mengetahui kinerja dari membran komposit untuk aplikasi DMFC meliputi konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.

4.1 Isolasi Kitosan Dari Limbah Kulit Udang

4.1.1 Ekstraksi Kitin

Ekstraksi kitin dari limbah kulit udang dilakukan melalui dua tahap yakni deproteinasi dan demineralisasi. Pertama sekali limbah kulit udang dicuci hingga bersih kemudian dikeringkan. Kulit udang yang telah kering dihaluskan dan kemudian dilakukan deproteinasi. Tahap deproteinasi bertujuan untuk menghilangkan protein yang terkandung pada limbah kulit udang. Serbuk kulit udang direaksikan dengan larutan NaOH dengan konsentrasi 3,5% (b/v) pada suhu 65°C selama dua jam. Menurut No dkk (2003), kulit udang memiliki kandungan protein yang cukup besar, yaitu sekitar 21-24% dari berat keringnya. Penambahan NaOH 3,5% bertujuan untuk melepas protein dalam kulit udang dan membentuk Na-proteinat yang dapat larut (Kurniasih dan Kartika, 2011). Dari tahap deproteinasi didapatkan filtrat berwarna merah jingga dan endapan berwarna putih kecoklatan (Gambar 4.1).



(a)

(b)

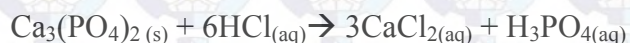
Gambar 4.1 (a) Serbuk Udang Tanpa Protein dan (b) Filtrat

Serbuk kulit udang tanpa protein yang diperoleh sebesar 26,67 g dari berat awal 53,5 g. Penurunan massa serbuk udang sebesar 50,15% mengindikasikan bahwa protein yang telah terdegradasi cukup tinggi. Hal tersebut juga telah dilaporkan oleh Zulfikar dan Ratnadewi (2006), proses deproteinasi kulit udang yang diperoleh mengalami penurunan massa sebesar 52,39%.

Hilangnya protein pada proses deproteinasi juga dianalisa dengan uji ninhidrin. Uji ninhidrin digunakan untuk mengidentifikasi asam amino bebas pada sampel. Ninhidrin merupakan hidrat dari triketon siklik dan bila bereaksi dengan asam amino pada sampel akan menghasilkan zat warna ungu. Senyawa ninhidrin bereaksi dengan gugus karbonil dari asam amino membentuk senyawa hidrindantin. Selanjutnya, hidrindantin akan bereaksi dengan molekul ninhidrin lain membentuk *Rheumann's Purple* yang berwarna ungu jika dipanaskan dan asam karboksilat. Berdasarkan uji yang dilakukan bahwa kitin yang dihasilkan sudah tidak mengandung protein lagi. Hal ini dilihat dari kitin yang tidak menghasilkan warna ungu jika dipanaskan.

Kulit udang selain mengandung protein juga mengandung mineral. Mineral yang banyak terkandung dalam kulit udang adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Mineral yang terkandung dalam kulit udang dapat dihilangkan dengan cara demineralisasi yaitu mereaksikan kulit udang tanpa protein dengan HCl 1N dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama dua jam pada suhu kamar. Pada proses tersebut, mineral yang terkandung dalam kulit udang (CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) akan

bereaksi dengan HCl dan menghasilkan CaCl₂ yang larut air dan gas CO₂ yang ditandai dengan timbulnya gelembung udara, sesuai dengan persamaan reaksi berikut (Kusumaningsih dkk, 2004):



Hasil yang diperoleh dari proses deproteinasi dan demineralisasi adalah serbuk kulit udang tanpa protein dan mineral atau lebih dikenal sebagai senyawa kitin yang berwarna putih kecoklatan. Kitin yang diperoleh sebesar 14,4 g dengan penurunan massa sebesar 46% yang mengindikasikan bahwa kandungan mineral dalam kulit udang cukup tinggi.

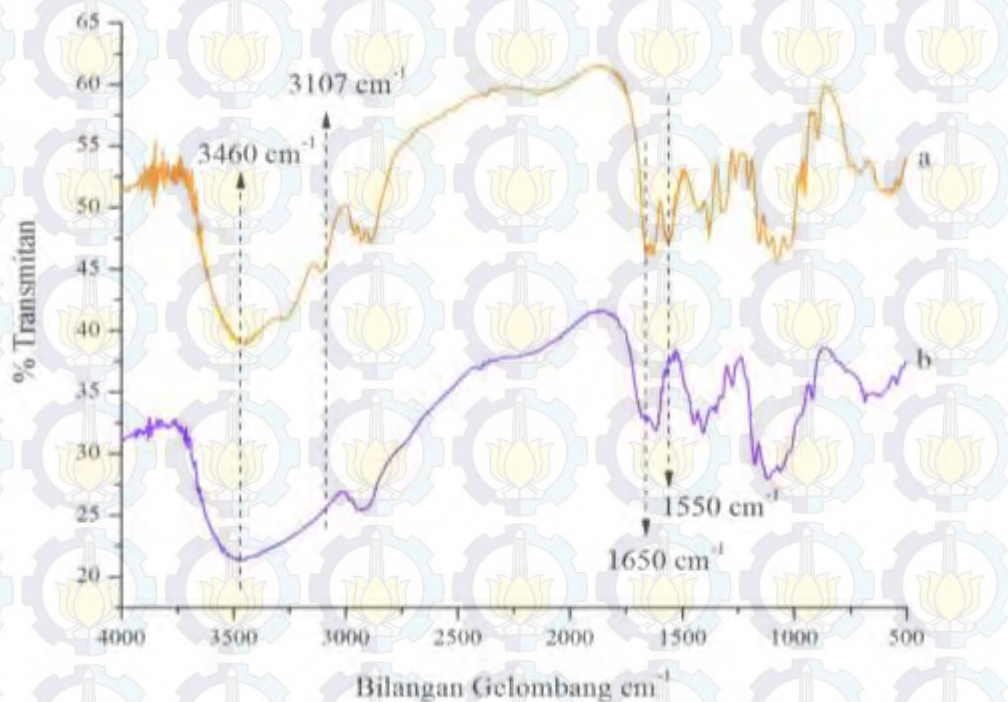


Gambar 4.2 Kitin

4.1.2 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan

Tahapan yang akan dilakukan setelah diperoleh serbuk kitin yaitu transformasi kitin menjadi kitosan melalui proses deasetilasi. Pada proses deasetilasi terjadi pemutusan ikatan antara karbon pada gugus asetil dengan nitrogen pada kitin menjadi gugus amina melalui reaksi hidrolisis menggunakan basa kuat yaitu NaOH. Kitin direaksikan dengan NaOH 50% (b/v) dengan perbandingan massa kitin dan volume NaOH sebesar 1:10. Campuran tersebut diaduk selama 4 jam pada suhu 120 °C. Konsentrasi NaOH dan suhu saat proses deasetilasi sangat mempengaruhi derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan. Zulfikar dan Ratnadewi (2006) telah melakukan deasetilasi kitin dengan variasi konsentrasi NaOH sebesar 10, 11 dan 12,5 N dan variasi suhu sebesar 100, 120 dan 140 °C. Dari penelitian tersebut didapatkan bahwa derajat deasetilasi tertinggi

yang merupakan ikatan amida dan adanya gugus amina dari spektra FTIR (Domszy dan Robert, 1985).



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

Senyawa kitin mengandung gugus amida ($-\text{NHCOCH}_3$) dan hidroksil ($-\text{OH}$). Hal tersebut dibuktikan dengan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3460 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* O-H (Rahmatulloh, 2013). Vibrasi *stretching* N-H asimetrik terjadi pada bilangan gelombang 3107 cm^{-1} . Serapan lain juga muncul pada bilangan gelombang 2939 cm^{-1} dan 2884 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* C-H alifatik dari alkana. Puncak khas lain dari kitin juga muncul pada bilangan gelombang 1643 cm^{-1} yang merupakan puncak serapan vibrasi *stretching* C=O (Rahmatulloh dkk, 2013). Serapan pada daerah 1159 cm^{-1} (*asymmetric stretching* C-O-C) dan pada daerah 1029 cm^{-1} (vibrasi *stretching* C-O) adalah karakteristik dari struktur senyawa golongan sakarida (Ramadhan dkk, 2012).

Spektra FTIR kitosan ditunjukkan pada Gambar 4.5b. Ada beberapa perbedaan antara spektra FTIR kitin dengan kitosan yaitu terjadi pergeseran dan munculnya puncak baru pada beberapa bilangan gelombang akibat pelepasan

gugus asetil pada rendamen kitin. Pada daerah bilangan gelombang 3450 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* -OH bergeser ke arah bilangan gelombang lebih kecil dan terjadi penurunan intensitas serapan. Puncak serapan vibrasi *stretching* N-H pada daerah $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ tumpang tindih dengan vibrasi *stretching* O-H. Hal tersebut ditandai dengan semakin lebar puncak pada daerah $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Puncak serapan vibrasi *stretching* C=O pada bilangan gelombang 1650 cm^{-1} tetap muncul, namun mengalami penurunan intensitas. Hal tersebut menandakan bahwa sebagian besar gugus asetil telah dihilangkan pada proses deasetilasi (Kumar dkk, 2010). Puncak pada daerah 1550 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *bending* N-H dari gugus -NH₂ semakin tajam yang menandakan gugus -NH₂ telah terbentuk dari proses deasetilasi.

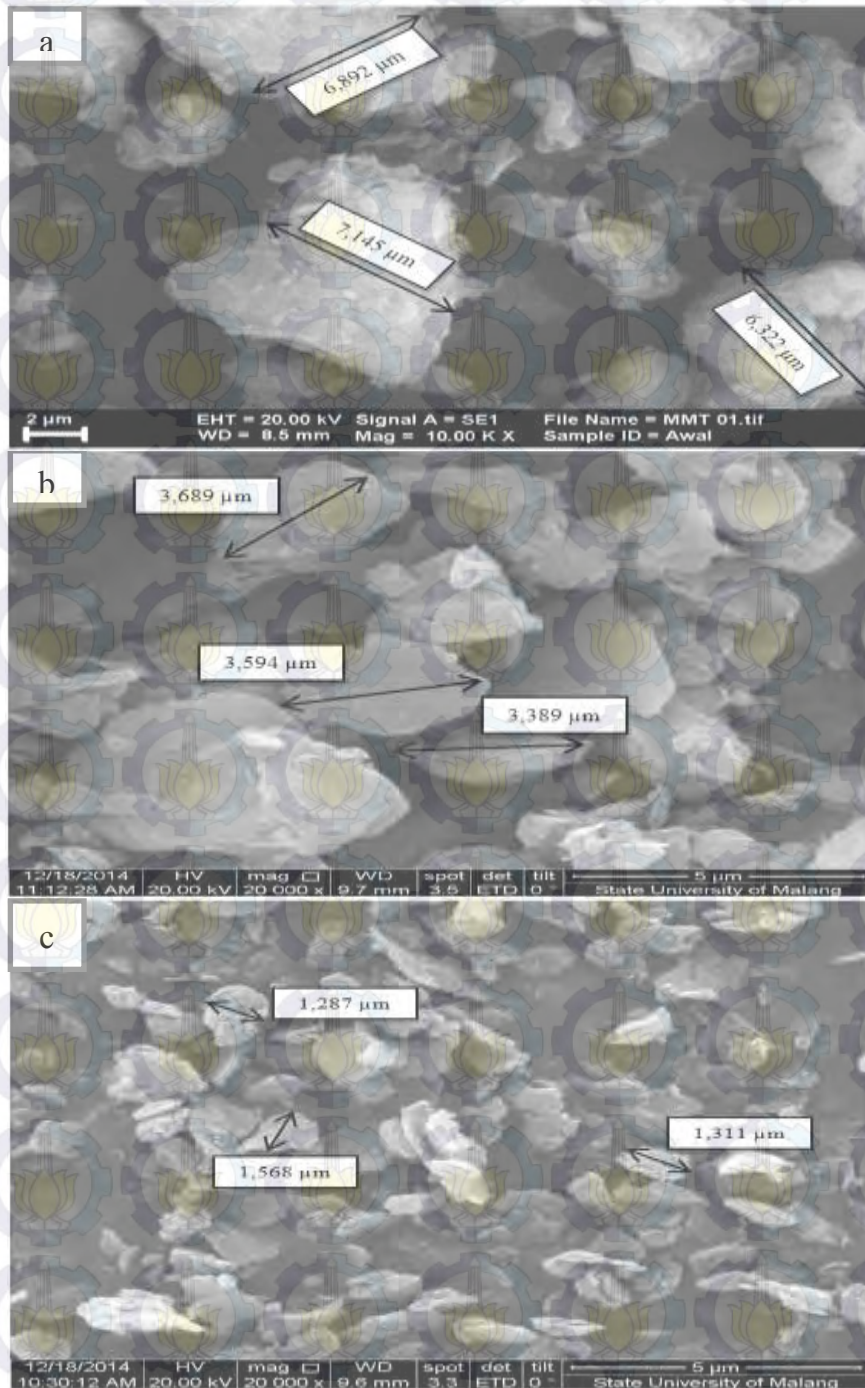
Kualitas kitosan juga ditentukan dari besarnya derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi merupakan besar persentasi gugus asetil yang hilang pada proses deasetilasi kitin. Semakin besar derajat deasetilasi, semakin baik pula kualitas kitosan yang terbentuk. Derajat deasetilasi dapat dihitung dengan metode *baseline* pada spektra FTIR kitosan (Lampiran 3). Pada penelitian ini kitosan yang diperoleh memiliki derajat deasetilasi 74%. Hussain dkk (2013) juga menggunakan metode *baseline* dalam menentukan derajat deasetilasi kitosan dan derajat deasetilasi yang diperoleh dari penelitian tersebut sebesar 61,30%.

4.2 Modifikasi Monmorilonit

4.2.1 Modifikasi Monmorilonit dengan Surfaktan Kationik

Modifikasi monmorilonit menggunakan CTAB sebagai surfaktan kationik dilakukan dengan metode sonikasi. Surfaktan kationik yang digunakan pada penelitian ini adalah CTAB dengan variasi massa 3,64 dan 7,28 g. CTAB dilarutkan dalam larutan HCl 0,04 M pada suhu $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kemudian disonikasi selama 30 menit. Sonikasi dilakukan untuk mempercepat pelarutan CTAB dalam larutan HCl. Larutan CTAB yang diperoleh kemudian ditambahkan monmorilonit dan dilakukan sonikasi selama 90 menit. Setelah proses sonikasi selesai, padatan dipisahkan dari filtratnya dengan cara dekantasi. Residu dicuci sebanyak dua kali dengan air panas selama 1 jam untuk menghilangkan sisa HCl. Residu yang diperoleh selanjutnya dikalsinasi pada suhu $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam, hal ini bertujuan

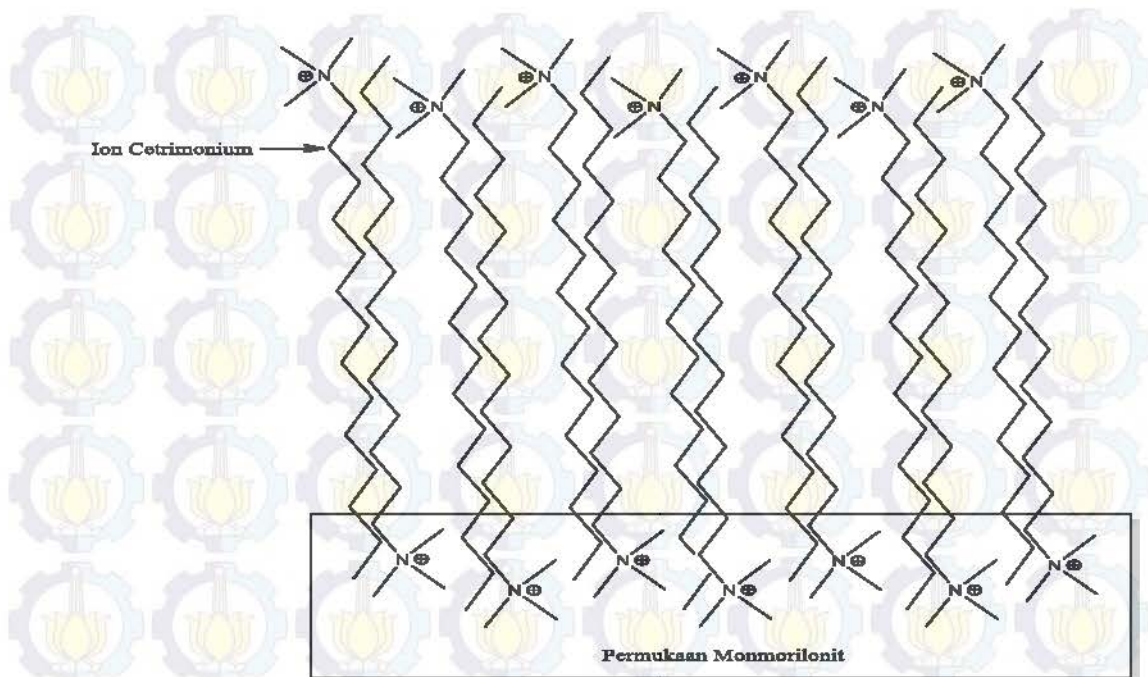
untuk menghilangkan CTAB pada monmorilonit. Monmorilonit setelah kalsinasi dikarakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan monmorilonit.



Gambar 4.6 Morfologi Permukaan Monmorilonit (a) Tanpa Penambahan CTAB, (b) Penambahan 3,64 g CTAB, (c) Penambahan 7,28 g CTAB

Berdasarkan Gambar 4.6 dapat diketahui bahwa penambahan CTAB dapat mempengaruhi ukuran partikel monmorilonit. Monmorilonit tanpa penambahan CTAB memiliki ukuran partikel 6-7 μm , sedangkan monmorilonit yang telah dimodifikasi menggunakan CTAB memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan monmorilonit tanpa modifikasi. Monmorilonit dengan penambahan CTAB sebanyak 3,64 g (Gambar 4.6b) memiliki ukuran partikel dua kali lebih kecil jika dibandingkan dengan monmorilonit tanpa penambahan CTAB yakni 3-4 μm . Perubahan ukuran partikel juga ditunjukkan pada penambahan CTAB dengan massa yang lebih besar yakni 7,28 g (Gambar 4.6c). Gambar 4.6c menunjukkan bahwa penambahan CTAB sebanyak 7,28 g dapat memperkecil ukuran partikel hingga empat kali lebih kecil dari semula. Partikel monmorilonit dengan penambahan 7,28 g CTAB memiliki ukuran partikel 1-1,5 μm . Hasil karakterisasi SEM memperlihatkan bahwa penambahan surfaktan kationik dapat mempengaruhi ukuran partikel monmorilonit. Semakin besar massa CTAB yang ditambahkan maka ukuran partikel monmorilonit akan semakin kecil. Penelitian serupa telah dilakukan Sonawane (2008) yaitu memodifikasi bentonit alam dengan beberapa surfaktan kationik yakni CTAB dan HDTMA. Dari penelitian tersebut diperoleh bahwa penambahan surfaktan kationik dapat mereduksi ukuran partikel bentonit.

CTAB (Heksadesil-trimetil-amonium bromida) merupakan surfaktan kationik yang bersifat *amphiphilic* yaitu mempunyai gugus hidrofobik atau tak suka air dan gugus hidrofilik atau suka air. CTAB dalam larutan akan membentuk ion *cetrimonium* yang bermuatan positif dan ion bromida yang bermuatan negatif (Wardiyati dkk, 2007). Ion *cetrimonium* akan berinteraksi dengan monmorilonit yang bermuatan negatif. Jika CTAB yang ditambahkan melebihi konsentrasi kritis misel (1mmol/L) maka ion *cetrimonium* akan terorientasi membentuk dua lapisan (bilayer) pada permukaan lempung melalui interaksi hidrofob dari rantai alkil sehingga membentuk rongga misel yang lebih kecil (Taffarel dan Rubio, 2010). Jika CTAB yang ditambahkan semakin banyak maka akan terbentuk monmorilonit dengan ukuran yang lebih kecil.



Gambar 4.7 Interaksi Monmorilonit dengan CTAB Membentuk Bilayer (Taffarel dan Rubio, 2010)

4.2.2 Modifikasi Permukaan Monmorilonit dengan Agen Pengkoping Silan

Pencampuran matriks kitosan dengan monmorilonit tidak bisa dilakukan hanya dengan pencampuran secara fisik. Pencampuran secara fisik menyebabkan dispersi monmorilonit pada matriks kitosan menjadi kurang merata dan lemahnya interaksi antarmuka dari kedua permukaan material tersebut. Untuk meningkatkan kompatibilitas dari kedua material tersebut dibutuhkan suatu agen pengkoping (Olad, 2011). Pada penelitian ini agen pengkoping yang digunakan adalah 3-glikidoksipropil trimetoksi silan (GPTMS) 10%. Agen pengkoping berguna untuk meningkatkan interaksi antara monmorilonit dengan matriks kitosan.

Modifikasi permukaan monmorilonit dengan GPTMS 10% dilakukan melalui proses sililasi. Menurut Arkles (2006), proses sililasi *filler* monmorilonit dengan agen pengkoping silan terdiri dari empat tahap reaksi yaitu reaksi hidrolisis, reaksi kondensasi, reaksi penempelan atau inkorporasi dan reaksi deformasi gugus epoksi.

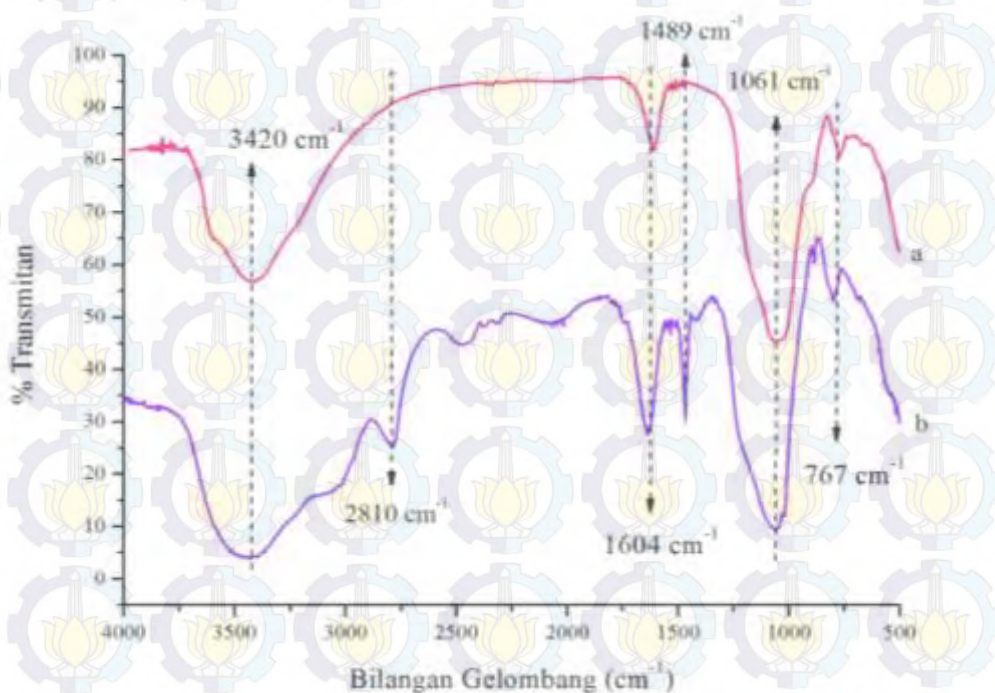
Tahapan pertama modifikasi permukaan monmorilonit yang dilakukan adalah mencampurkan 0,18 mL larutan 3-glikidoksipropil trimetoksi silan 10% dengan 20 mL larutan dimetil formamida, selanjutnya ke dalam campuran larutan

tersebut ditambahkan monmorilonit sebanyak 2,01 g. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 2 jam, kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam. Pada tahapan pertama terjadi reaksi hidrolisis antara silan dengan air yang berasal dari monmorilonit. Kandungan air pada monmorilonit dapat memungkinkan terbentuknya gugus silanol (-Si-OH), dimana gugus silanol tersebut akan menjadi gugus aktif pada tahapan reaksi sililasi berikutnya. Gugus silanol yang terbentuk mengalami kondensasi membentuk jaringan polisilan melalui ikatan oksan (Si-O-Si) dengan gugus silanol lain.

Tahapan kedua modifikasi monmorilonit yaitu suhu pemanasan dinaikkan menjadi 100 °C selama 1 jam dan suhu dinaikkan lagi menjadi 120 °C selama 2 jam. Tahapan ini merupakan tahapan inti dari proses sililasi. Pada tahapan ini terjadi reaksi penempelan atau inkorporasi senyawa silan pada permukaan monmorilonit. Gugus hidroksil (-OH) dari polisilan akan berinteraksi dengan gugus silanol dari monmorilonit melalui ikatan hidrogen, kemudian ikatan hidrogen terdeformasi menjadi ikatan siloksan dan diikuti dengan pelepasan molekul air. Pada proses ini, besar suhu reaksi sangat berperan penting karena pada suhu 100-120 °C gugus hidroksil dari polisilan dapat berdifusi lebih mudah dan menempel dengan sempurna pada permukaan monmorilonit (Irwan dkk, 2008).

Tahapan selanjutnya dari proses sililasi adalah deformasi gugus epoksi (pembukaan cincin) dari rantai ujung *organofunctional group* silan membentuk dua buah gugus hidroksil (-OH) yang dapat berinteraksi dengan matriks kitosan sehingga dapat terbentuk interaksi antarmuka yang baik dari matriks kitosan dengan permukaan monmorilonit (Wang dkk, 2010). Pada tahap ini, monmorilonit yang telah dipanaskan pada suhu 120 °C, ditambahkan larutan HCl 1 N dan dipanaskan kembali pada suhu 80 °C selama 24 jam. Reaksi hidrolisis, kondensasi, inkorporasi senyawa silan pada permukaan monmorilonit dan deformasi (pembukaan cincin) gugus epoksi ditunjukkan pada Gambar 2.8 pada sub bab 2.5 bab 2.

Spektra FTIR dari monmorilonit sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan agen pengkoping silan ditunjukkan pada Gambar 4.8. Gambar 4.8a merupakan spektra FTIR dari monmorilonit tanpa modifikasi silan. Spektra tersebut menunjukkan puncak-puncak spesifik dari monmorilonit pada bilangan gelombang 3420 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} dan 767 cm^{-1} yang berturut-turut merupakan serapan vibrasi *stretching* –OH, *bending* H-O-H, *stretching* Si-O dan *bending* Al-O pada kerangka T-O-T (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) pada struktur monmorilonit (Park dkk, 2009).



Gambar 4.8 Spektra FTIR (a) Monmorilonit Murni dan (b) Monmorilonit Termodifikasi Silan

Spektra FTIR monmorilonit termodifikasi silan 10% ditunjukkan pada Gambar 4.8b. Pada spektra tersebut dapat diketahui bahwa terdapat beberapa perbedaan dengan spektra monmorilonit murni. Puncak pada bilangan gelombang 3420 cm^{-1} yang merupakan puncak serapan vibrasi *stretching* –OH mengalami penurunan intensitas. Penurunan intensitas tersebut mengindikasikan bahwa adanya gugus –OH pada monmorilonit yang telah mengalami reaksi kondensasi menjadi gugus –Si-OH. Penurunan intensitas juga terjadi pada bilangan

gelombang 1093 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *stretching* Si-O. Hal tersebut menandakan bahwa sebagian gugus Si-O pada monmorilonit telah berinteraksi dengan silan membentuk jaringan polisiloksan. Selain itu, terdapat puncak baru pada daerah 2810 cm^{-1} dan 1489 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* dan *bending* dari gugus $-\text{CH}_2$ yang berasal dari gugus organik silan (Wang dkk, 2010).

4.3 Pembentukan Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Pembuatan membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Pada penelitian ini, kitosan bertindak sebagai matriks dan monmorilonit yang telah dimodifikasi dengan CTAB dan agen pengkopling silan bertindak sebagai *filler*. Tahapan pertama pembuatan membran yaitu dengan melarutkan kitosan dan monmorilonit dalam larutan asam asetat 2% dengan massa kitosan sebesar 1,5 g dan massa monmorilonit sebesar 0,2 g untuk masing-masing modifikasi monmorilonit (0 g; 3,64 g dan 7,28 g CTAB). Komposisi tersebut berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Tohidian dkk (2013) yang mensintesis membran komposit kitosan dengan monmorilonit berukuran nano. Berdasarkan penelitian tersebut diketahui bahwa membran dengan komposisi tersebut memiliki kinerja terbaik. Pelarutan kitosan dalam larutan asam asetat 2% dilakukan pada suhu $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit. Pada gelas beaker yang lain, monmorilonit dicampurkan ke dalam asam asetat dan disonikasi selama 30 menit. Proses sonikasi campuran tersebut bertujuan untuk meningkatkan homogenitas campuran. Selanjutnya, larutan monmorilonit dicampurkan ke dalam larutan kitosan dan diaduk pada suhu $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit. Pada proses pencampuran ini terjadi interkalasi molekul kitosan ke dalam lembaran monmorilonit. Larutan kitosan/monmorilonit yang terbentuk kemudian disonikasi selama 2×30 menit. Proses sonikasi ini bertujuan untuk memaksimalkan proses pencampuran agar terbentuk interkasi yang kuat antara matriks kitosan dengan *filler* monmorilonit. Campuran yang dihasilkan berbentuk gel kemudian dituangkan pada *plastic dish* dan dikeringkan pada suhu kamar

selama \pm 4 hari. Membran yang telah kering selanjutnya direndam dengan H_2SO_4 2 M. Hal tersebut bertujuan untuk menstabilkan partikel monmorilonit yang telah terkomposit dalam matriks kitosan (Wang dkk, 2008). Membran yang telah kering ditunjukkan pada Gambar 4.9.

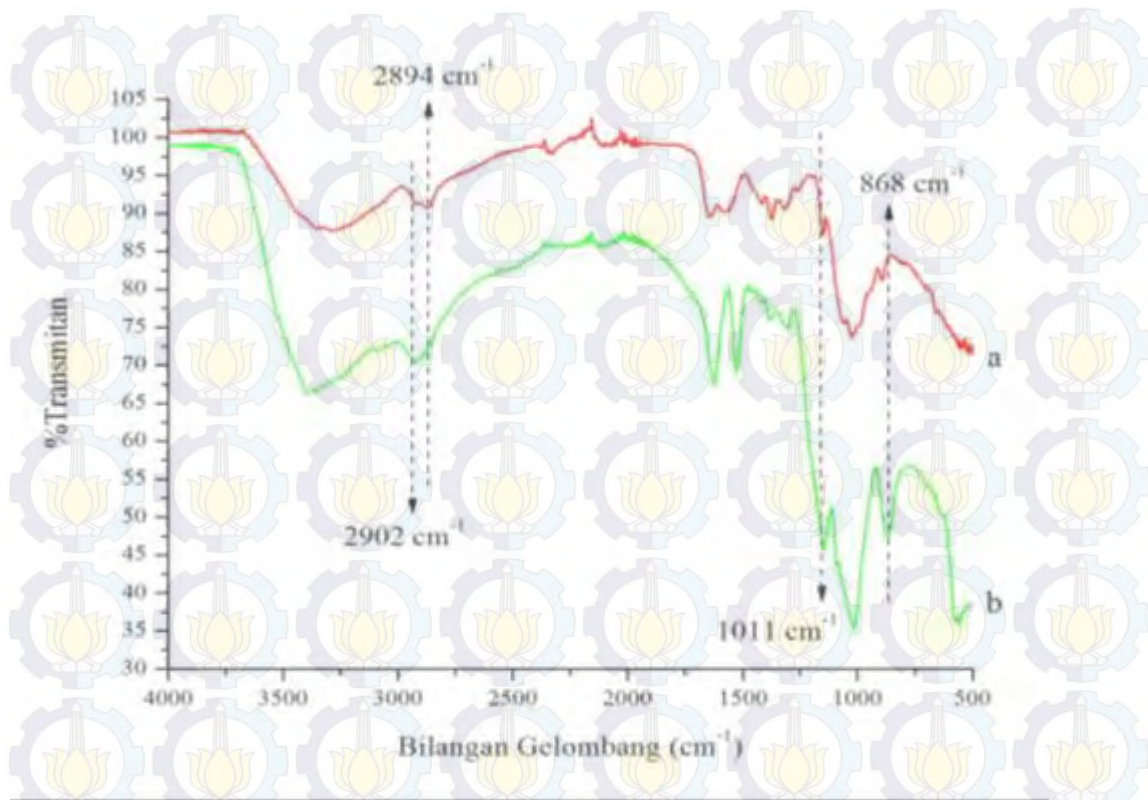


Gambar 4.9 Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan (a) Tanpa Modifikasi CTAB, (b) Modifikasi 3,64 g CTAB dan (c) Modifikasi 7,28 g CTAB

4.4 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

4.4.1 Analisa Gugus Fungsi dengan Spektrofotometer FTIR

Keberhasilan sintesis membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR. Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk mengetahui perubahan serapan gugus fungsi yang terdapat pada membran kitosan/monmorilonit, kitosan/monmorilonit termodifikasi silan yang ditunjukkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.10 Spektra FTIR (a) Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit (Alam, 2014) dan (b) Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit-CTAB 3,64 Termodifikasi Silan

Pada Gambar 4.10 dapat dilihat beberapa puncak karakteristik dari kitosan, monmorilonit dan silan, ketiga bahan tersebut merupakan komponen pembentuk membran komposit. Puncak karakteristik dari kitosan berada pada daerah bilangan gelombang 3382 cm^{-1} , 2909 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} dan 1526 cm^{-1} yang masing-masing merupakan puncak vibrasi *stretching* gugus -OH , vibrasi *stretching* -CH_2 , vibrasi *stretching* C=O dan vibrasi *bending* -NH_2 . Adapun puncak karakteristik dari monmorilonit berada pada daerah bilangan gelombang 1011 cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi *stretching* gugus Si-O dan pada daerah gelombang 868 cm^{-1} yang merupakan serapan *bending* Al-O (Tohidian dkk, 2013).

Pada Gambar 4.10 dapat dilihat perbedaan serapan pada beberapa puncak karakteristik monmorilonit dan kitosan. Pada Gambar 4.10b puncak di daerah 3382 cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi *stretching* gugus -OH semakin lebar jika dibandingkan dengan Gambar 4.10a. Hal tersebut menunjukkan bahwa ikatan hidrogen antara matriks kitosan dan *filler* monmorilonit termodifikasi silan lebih

mudah terbentuk daripada monmorilonit tanpa modifikasi. Menurut Wang dkk (2010), gugus amina pada kitosan lebih mudah membentuk ikatan hidrogen dengan gugus epoksi pada silan. Selain itu, perubahan juga ditunjukkan pada daerah bilang gelombang 2800-2900 cm^{-1} . Puncak serapan vibrasi *stretching* gugus $-\text{CH}_2$ mengalami pergeseran dari 2894 cm^{-1} ke 2902 cm^{-1} . Menurut Wang dkk (2010), serapan pada bilangan gelombang 2902 cm^{-1} merupakan serapan gugus $-\text{CH}_2$ dari senyawa silan bukan berasal dari kitosan. Pada Gambar 4.10b terdapat puncak baru pada daerah 1011 dan 868 cm^{-1} yang merupakan puncak spesifik dari vibrasi *stretching* gugus Si-O dan vibrasi *bending* Al-O. Adanya pergeseran puncak serapan dan munculnya puncak serapan baru tersebut mengindikasikan bahwa monmorilonit telah berhasil dikompositkan pada matriks kitosan. Struktur dan ikatan yang terjadi antara kitosan dan monmorilonit termodifikasi silan dapat disesuaikan dengan penelitian Wu dkk (2007) pada Gambar 2.5 sub bab 2.4 bab 2.

4.4.2 Penyerapan Air dan Metanol pada Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Penyerapan air dan metanol pada membran sangat mempengaruhi kinerja membran pada sistem *fuel cell*. Daya serap air pada membran berkaitan dengan konduktivitas, sedangkan daya serap metanol pada membran berkaitan dengan permeabilitas metanol. Data presentase penyerapan air dan metanol ditampilkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Presentase Penyerapan Air dan Metanol Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Membran	Daya Serap Air (%)	Daya Serap Metanol (%)
Kitosan/MMT/Silan 10%	30.46	26.14
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	24.17	17.58
Kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	15.92	12.59

Dari Tabel 4.1 dapat diketahui bahwa daya serap air dan metanol menurun seiring dengan meningkatnya massa CTAB yang ditambahkan. Berdasarkan pembahasan sebelumnya telah diketahui bahwa penambahan CTAB dapat memperkecil ukuran partikel. Ukuran partikel *filler* monmorilonit dapat mempengaruhi daya serap air dan metanol pada membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan. Semakin kecil ukuran *filler* monmorilonit pada membran, daya serap air dan metanol membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan juga semakin menurun. Jalani dkk (2005) telah melakukan penelitian serupa yaitu sintesis membran komposit Nafion dengan *filler* anorganik. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa ukuran partikel *filler* yang kecil dapat terdispersi secara homogen pada matriks Nafion, sehingga dapat meningkatkan kekakuan membran dan menurunkan daya serap air dan metanol pada membran.

Nilai daya serap air dan metanol pada membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan selain dipengaruhi ukuran partikel *filler* monmorilonit juga dipengaruhi adanya penambahan agen pengkoping silan. Penambahan silan dapat meningkatkan sifat adhesi dan interaksi antarmuka antara matriks kitosan dengan *filler* monmorilonit (Wang dkk, 2010). Agen pengkoping silan juga mempunyai sifat alami dapat menyeimbangkan sifat hidrofilik dan hidrofobik suatu material organik atau anorganik, sehingga dapat menurunkan sifat hidrofilisitas pada membran serta menurunkan daya serap air dan metanol membran (Butt dkk, 2003).

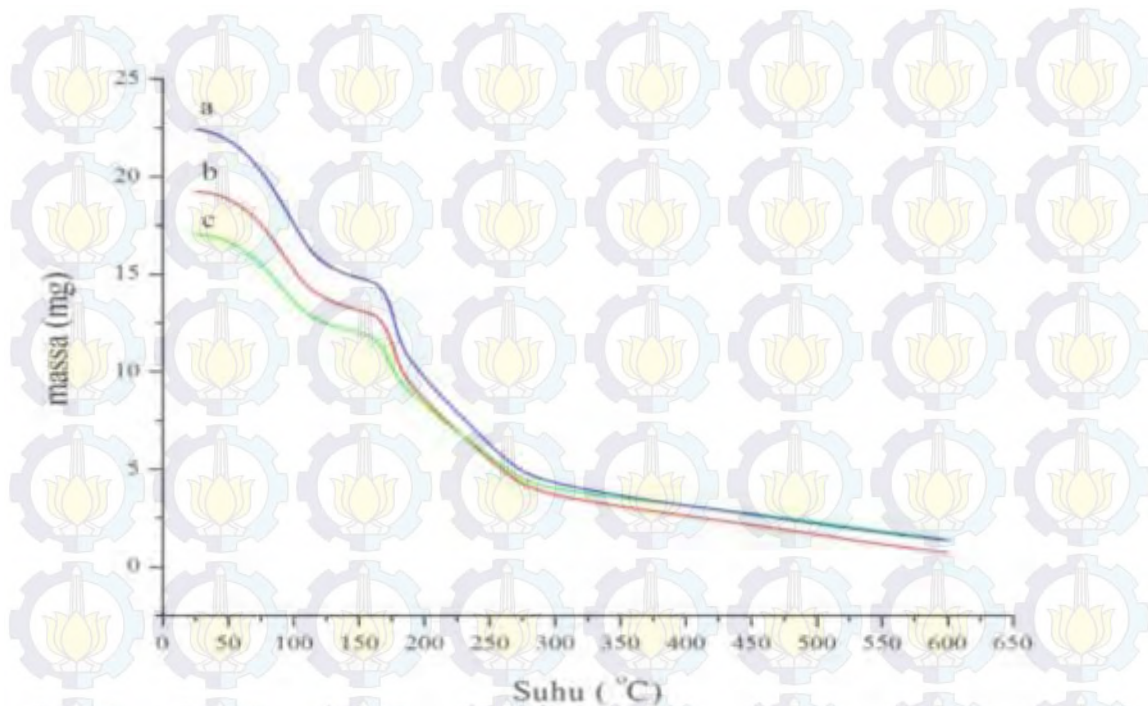
Dari Tabel 4.1 dapat diketahui pula bahwa nilai daya serap metanol membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan lebih rendah dibandingkan nilai daya serap airnya. Menurut Wu dkk (2007), bila nilai daya serap metanol lebih rendah daripada nilai daya serap air, maka hal tersebut mengindikasikan bahwa penyerapan air pada membran lebih prioritas daripada metanol.

4.4.3 Analisa Tahanan Termal Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan dengan TGA (*Thermogravimetric Analysis*)

Karakterisasi menggunakan TGA (*Thermogravimetric Analysis*) pada membran bertujuan untuk mengetahui stabilitas dan perilaku dekomposisi termal dari komponen-komponen penyusun pada membran. Pengukuran stabilitas dan dekomposisi termal pada membran menggunakan alat analisis termogravimetri dalam gas nitrogen dengan laju pemanasan 10 °C atau 20 °C tiap menit. Termogram TGA dan presentase total massa yang hilang dari membran komposit kitosan/MMT/Silan 10%, membran komposit kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10% dan membran komposit kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10% ditunjukkan pada Gambar 4.11 dan Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Presentase Massa yang Berkurang Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Membran	Massa yang berkurang (%berat)			Total massa yang berkurang (%berat)
	40-100 °C	180-205 °C	213-300 °C	
Kitosan/MMT/Silan 10%	29,14	21,78	22,74	73,66
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	26,58	19,58	21,55	67,71
Kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	31,86	21,88	14,58	68,32



Gambar 4.11 Kurva TGA pada (a) Membran Komposit Kitosan/MMT/Silan, (b) Membran Komposit Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan dan (c) Membran Komposit Kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan

Dari Gambar 4.11 menunjukkan bahwa membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan mengalami 3 tahap dekomposisi termal. Tahap pertama dekomposisi termal terjadi pada suhu 40-100°C yang menunjukkan terjadinya penguapan molekul air pada membran. Tahap kedua dekomposisi termal terjadi pada suhu 178-205°C yang menunjukkan degradasi ikatan kitosan dengan silan pada membran dan degradasi ikatan kitosan dengan permukaan monmorilonit. Pada tahap tersebut membran kitosan/MMT-CTAB 3,64/silan 10% memiliki presentase massa yang berkurang paling rendah. Hal tersebut menunjukkan bahwa membran kitosan/MMT-CTAB 3,64/silan 10% memiliki stabilitas termal yang lebih baik jika dibandingkan dengan membran kitosan/MMT/silan 10% dan kitosan/MMT-CTAB 7,28/silan 10%. Tahap terakhir pada dekomposisi termal berlangsung pada suhu 213-300 °C dimana pada tahap ini terjadi dekomposisi sisa gugus organik pada senyawa silan dan degradasi rantai polimer kitosan. Dari 3 tahap proses dekomposisi termal membran tersebut diketahui bahwa presentase total massa yang berkurang terbesar ada pada membran komposit Kitosan/MMT/Silan 10%.

4.4.4 Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Permeabilitas metanol merupakan salah satu parameter penting pada aplikasi DMFC. Hal tersebut dikarenakan penggunaan metanol sebagai bahan bakar langsung pada sistem DMFC. Permeabilitas metanol berhubungan dengan banyaknya metanol yang dapat melalui membran. Permeabilitas metanol yang tinggi dapat menyebabkan adanya metanol pada sisi katoda yang dapat bereaksi dengan oksigen dan menghasilkan air sehingga pada katoda. Jika molekul air pada sisi katoda semakin banyak maka dapat memungkinkan terjadi *flooding* pada sisi katoda yang dapat menurunkan efisiensi voltase sel (Handayani, 2008). Membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan yang telah disintesis diharapkan memiliki nilai permeabilitas metanol yang rendah. Nilai permeabilitas metanol dari membran komposit kitosan/monmorilonit termodifikasi silan ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Permeabilitas Membran Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Membran	A (cm ²)	L (cm)	P (x10 ⁻⁷ cm ² .s ⁻¹)
Kitosan/MMT/Silan 10%	3,14	0,016	5,09
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	3,14	0,009	2,87
Kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	3,14	0,019	1.21

Dari Tabel 4.3 dapat diketahui bahwa nilai permeabilitas metanol terendah diperoleh pada membran kitosan/MMT-CTAB7,28/Silan 10% yakni sebesar $2,52 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹ sedangkan nilai permeabilitas metanol tertinggi diperoleh pada membran kitosan/MMT/Silan 10% yakni sebesar $5,09 \times 10^{-7}$ cm².s⁻¹. Pada Tabel 4.3 menunjukkan adanya penurunan permeabilitas metanol yang cukup signifikan akibat adanya penambahan CTAB pada *filler* monmorilonit.

Pada pembahasan sebelumnya telah diketahui bahwa monmorilonit yang dimodifikasi dengan CTAB memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan monmorilonit tanpa modifikasi CTAB. Turunnya nilai permeabilitas metanol yang cukup signifikan ini dipengaruhi oleh ukuran partikel *filler* yang semakin kecil. Ukuran partikel *filler* yang kecil dapat terdistribusi secara merata pada membran sehingga dapat meningkatkan interaksi antarmuka antara matriks biopolimer kitosan dengan *filler* monmorilonit dan kekakuan pada membran juga meningkat pula (Anilkumar dkk, 2006). Selain itu, semakin kecil ukuran partikel *filler* yang kecil dapat menciptakan rongga yang selektif dan berliku sehingga dapat mempengaruhi pergerakan metanol melewati membran (Wang dkk, 2008)

Selain interaksi antarmuka dan kekakuan pada membran, nilai permeabilitas metanol juga berhubungan dengan nilai daya serap metanol. Menurut Marita (2011), membran yang memiliki presentase daya serap metanol yang tinggi dapat menyebabkan metanol akan semakin mudah bergerak melalui membran. Hal tersebut juga ditunjukkan pada penelitian ini bahwa membran komposit kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10% mempunyai nilai presentasi daya serap metanol dan permeabilitas metanol terendah sedangkan membran komposit kitosan/MMT/Silan 10% mempunyai nilai presentasi daya serap metanol dan permeabilitas metanol tertinggi.

4.4.5 Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Pengukuran konduktivitas proton bertujuan untuk mengetahui kemampuan membran dalam menghantarkan proton dari anoda ke katoda pada sistem DMFC. Membran yang digunakan pada pengukuran konduktivitas proton berukuran 3 cm². Sebelum dilakukan pengukuran konduktivitas proton, membran direndam dengan H₂SO₄ 0,2 M selama 24 jam. Perlakuan tersebut bertujuan agar membran berada dalam keadaan terhidrasi. Membran yang telah direndam selama 24 jam dapat langsung diukur dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* pada suhu kamar. Pada saat pengukuran, membran seluas 1 cm² dicelup dengan H₂SO₄ 0,2M. Larutan H₂SO₄ 0,2M berfungsi sebagai sumber proton. Nilai konduktivitas

proton dari semua membran komposit yang telah disintesis pada penelitian ini ditampilkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan/Monmorilonit Termodifikasi Silan

Membran	Konduktivitas Proton ($\times 10^{-4}$ S/cm)
Kitosan/MMT/Silan 10%	0,352
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	0,152
Kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	0,013

Pada Tabel 4.4 dapat diketahui bahwa membran Kitosan/MMT/Silan 10% memiliki nilai konduktivitas proton tertinggi yakni $0,352 \times 10^{-4}$ S/cm. Monmorilonit termodifikasi silan mampu memfasilitasi pergerakan proton. Hal tersebut dikarenakan monmorilonit termodifikasi silan memiliki rantai belakang dari *framework* polisiloksan yang terbentuk dari gugus silanol pada silan dengan substrat monmorilonit. Ikatan tersebut dapat berinteraksi dengan air membentuk lapisan terikat air yang dapat digunakan sebagai media pergerakan proton (Haidan dkk, 2010).

Dari penelitian yang telah dilakukan Alam (2014) sebelumnya diketahui bahwa konsentrasi optimum silan yang digunakan untuk modifikasi monmorilonit sebesar 10%. Konsentrasi silan 10% merupakan komposisi yang sesuai agar gugus amina pada kitosan dapat terikat kuat pada monmorilonit membentuk jaringan polisiloksan yang berperan penting dalam menghantarkan proton.

Nilai konduktivitas proton pada umumnya berhubungan dengan nilai daya serap air pada membran. Semakin besar daya serap air pada membran, konduktivitas proton akan semakin tinggi. Hal itu dikarenakan air yang digunakan untuk menghantarkan proton semakin banyak. Pada sub bab daya serap air pada membran komposit terjadi penurunan daya serap air pada membran seiring dengan meningkatnya massa CTAB yang ditambahkan. Hasil yang diperoleh memperlihatkan adanya penurunan konduktivitas proton seiring dengan meningkatnya massa CTAB yang ditambahkan. Konduktivitas proton tertinggi

terdapat pada membran komposit kitosan/MMT/Silan 10% yakni sebesar $0,352 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ dan berturut-turut menurun menjadi $0,152 \times 10^{-4}$ dan $0,013 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ untuk monmorilonit yang telah dimodifikasi dengan 3,64 g dan 7,28 g CTAB. Hasil yang serupa juga ditunjukkan pada penelitian Wang dkk (2008) yang mensintesis membran komposit kitosan/zeolit. Dari hasil penelitian tersebut didapatkan bahwa membran yang memiliki presentase daya serap air yang rendah juga memiliki konduktivitas yang rendah.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

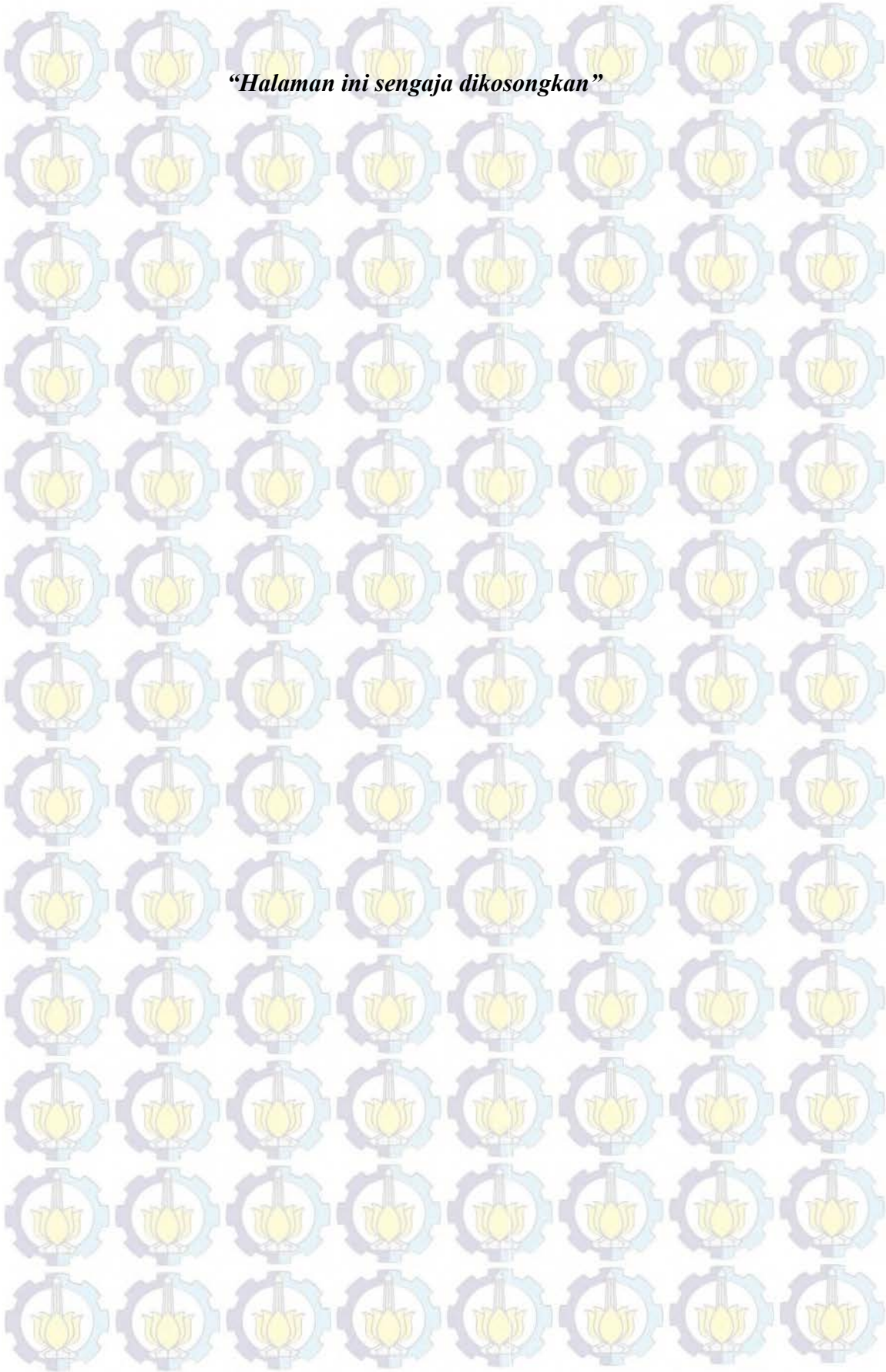
5.1 Kesimpulan

1. Penambahan surfaktan kationik (CTAB) pada monmorilonit mampu memperkecil ukuran partikel monmorilonit. Ukuran partikel monmorilonit menurun seiring dengan bertambahnya massa surfaktan kationik yang ditambahkan. Monmorilonit K-10 mempunyai ukuran partikel 6-7 μm . monmorilonit yang telah ditambahkan 3,64 g dan 7,26 g CTAB berturut-turut mempunyai ukuran partikel 3-4 μm dan 1-1,5 μm .
2. Ukuran partikel *filler* berpengaruh terhadap daya serap air, permeabilitas metanol dan konduktivitas proton membran.
3. Daya serap air pada membran menurun seiring dengan menurunnya ukuran partikel *filler*. Presentase daya serap air terendah pada membran komposit kitosan/monmorilonit-CTAB 7,28/silan, yakni sebesar 15,92%.
4. Permeabilitas metanol menurun seiring dengan menurunnya ukuran partikel *filler*. Permeabilitas metanol terendah pada membran komposit kitosan/monmorilonit-CTAB 7,28/silan, yakni sebesar $1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
5. Konduktivitas proton menurun seiring dengan menurunnya ukuran partikel *filler*. Konduktivitas proton tertinggi pada membran komposit kitosan/monmorilonit/silan, yakni sebesar $0,352 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui metode modifikasi ukuran partikel monmorilonit menggunakan surfaktan kationik yang lebih presisi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR PUSTAKA

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

Aidah, F. (2013), *Sintesis dan Karakterisasi Membran Biokomposit dengan Organoclay Terinterkalasi Surfaktan ODTMABr Sebagai Nanofiller*, Skripsi, Universitas Indonesia, Depok.

Alam, M. N. (2014), *Pengaruh Modifikasi Silan Terhadap Sifat Konduktivitas Proton dan Permeabilitas Metanol Dari Membran Komposit Kitosan-Monmorilonit Pada Direct Methanol Fuel Cell*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Anilkumar, G.M., Nakazawa, S., Okubo, T., Yamaguchi, T. 2006, "Proton conducting phosphated zirconia-sulfonated polyether sulfone nanohybrid electrolyte for low humidity, wide-temperature PEMFC operation. *Electrochemistry Communications*", *Electrochemistry Communications*, Vol. 8, hal. 133-136.

Arico, A.S., Baglio, V., Di Blasi A., Creti, P., Antonucci, V. 2003, "Influence of the Acid-Base Characteristics of Inorganic Filler on the High Temperature Performance of Composite Membranes in Direct Methanol Fuel Cells, *Solid State Ionics*, Vol. 161, hal. 251-265.

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

Ariyanti, D. (2013), *Peran Filler Abu layang Termodifikasi terhadap Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Fuel Cell*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

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

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

Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U. 2001. "Fuel Cells – Fundamentals and Applications", *Fuel Cells*, Vol. 1, Hal 5-39.

- Chigwada, G., Wang, D., Jiang, D.D. & Wilkie C.A. (2006), “Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl-containing modified clay”. *Polym. Degrad. Stab*, Vol. 91, hal. 755-762.
- Cui Z., Liu C., Lu T., Xing W. (2007), “Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *J Power Sources*, Vol. 167, hal. 94–9.
- Costamagna, P., Srinivasan, S. (2001). “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects”, *Journal of Power Sources*, Vol. 102, hal. 242-252.
- Deluca N.W. & Elabd Y.A. (2006). “Polymer Electrolyte Membranes for The Direct Methanol Fuel Cell; a Review”. *Journal Polymer Science, Part B Polymer Physics*, Vol. 44, hal. 2201-2213.
- Dunlap, M. (1997). “**Introduction to the Scanning Electron Microscope Theory, Practice, & Procedures**”. Facility for Advanced Instrumentation, U. C. Davis.
- Dupuis A. (2011). “Proton Exchange Membranes for Fuel Cells Operated at Medium Temperatures: Materials and Experimental Techniques”. *Progress in Materials Science*, Vol. 56, hal. 289-327.
- Domszy, J.G., Roberts, G.A.F. (1985). “Evaluation of Infrared Spectroscopic Techniques For Analysing Chitosan”. *Makromol. Chem*, Vol. 186, hal 1671-1677.
- Faheem, U. (2008), “Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals”, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, Vol. 39A, hal. 2804-2814.
- Fu, T., Zhiming, C., Shuangling, Z., Yuhua, S., Chengji, Z., Gang, Z., 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*, Vol. 185, hal. 32–39.
- Gosalawita, R., Suwabun, C., Sergey, S., Suzana, P. Nunes. (2008). “Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether-ether- ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs)”. *Journal of Membrane Science*, Vol. 323, hal. 337–346.
- Haidan, L., Chengji, Z., Wenjia, M., Shao, Hongtao, L., Yang, Z., & Hui, N. (2010), “Novel hybrid polymer electrolyte membranes prepared by a silane-cross-linking technique for DMFC”, **Journal of Power Sources**, 195, 762-768.

Handayani, S. (2008), *Membran Elektrolit Berbasis Polieter-Eter Keton Tersulfonasi Untuk Direct Methanol Fuel Cell Suhu Tinggi*, Disertasi, Universitas Indonesia, Depok.

Hasani-Sadrabadi, M.M., Dashtimoghadam, E., Majedi, F. S., Kabiri, K., Hashjin, M. S., Moaddel, H. (2010), "Novel nanocomposite proton exchange membranes based on Nafion® and AMPS-modified montmorillonite for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, Vol. 365, hal. 286-293.

Hasani-Sadrabadi, M.M., Emami, S.H., Moaddel, H. (2008), "Preparation and characterization of nanocomposite membranes made of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and montmorillonite for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 183, hal. 551-556.

Hussain, M.R., Imam, M., Maji, T.K. (2013), "Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan and Their effect on the Release Behavior of Essential Oil from Chitosan and Chitosan-Gelatin Complex Microcapsules", *International Journal of Advanced Engineering Applications*, Vol.6, hal. 4-12.

Ibrahim, C, M. (2013). *Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

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

Jalani, N.H., Dunn, K., Datt, R. 2005, "Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (M= Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, hal. 553-560.

Karthikeyan, G., Pius, A. & Alaghumutu, G. (2005). "Flouride Asorption studies of montmorillonite clay", *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 12, hal. 263-272.

Kim, J.Y., Choi, W.C., Woo, S.I., Hong, W.H. (2004). "Proton conductivity and methanol permeation in Nafion™/ORMOSIL prepared with various organic silanes". *Journal of Membrane Science*, 238, 213–222.

Kusumaningsih, T., Masykur, A., Arief, U. (2004), "Pembuatan Kitosan dari Kitin Cangkang Bekicot (*Achatina fulica*)", **Biofarmasi** 2, 2, 64-68, ISSN 1693-2242.

- Jung, D.H., Cho, S.Y., Peck, D.H., Shin, D., Kim, J.S. (2003), "Preparation and performance of a Nafion1/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell". *Journal of Power Sources*, Vol. 118, hal. 205–211.
- Karthikeyan, G., Pius, A., Alaghumutu, G. (2005). "Flouride Asorption studies of montmorillonite clay". *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 12, hal. 263-272.
- Kerres J., Zhang W., Cui W. (1998), "New sulfonated engineering polymers via the metalation route. II. Sulfinated/sulfonated poly(ether sulfone) PSU Udel and its crosslinking", *Journal of Polymer Science*, Vol. 36, hal. 1441–1448.
- Kjeang, E. (2004), *Numerical simulation of methanol crossover in a Flowing Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell*, Tesis, Umeå University, Sweden.
- Kumar, S., Nigam, N., Ghosh, T., Dutta, P.K., Singh, S.P., Datta, P.K., An, L., Shi, T.F. 2010, "Preparation, characterization and optical properties of a novel azo-based chitosan biopolymer", *Material Chemsitry and Physics*, Vol. 120, hal. 361-370 .
- Kurniasih M., Kartika D. (2011). "Sintesis Dan Karakterisasi Fisika-Kimia Kitosan", *Jurnal Inovasi*, Vol. 5, No. 1, hal. 42-48.
- Li, Q., Jensen, J. O., Savinell, R. F., Bjerrum, N. J. (2009). *Prog. Polym. Sci*, Vol. 34. hal 449-477.
- Li, Tao. Yang, Yong. (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*, Vol. 187, hal. 332-340.
- Li Y.S., Zhao T.S. & Yang W.W. (2010). "Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, hal. 5656-5665.
- Ma, J. dan Sahai, Y. (2013). "Chitosan biopolymer for fuel cell applications". *Carbohydrate Polymers*, Vol. 92, hal. 955– 975.
- Mahatmanti , F W. (2001), *Studi Adsorben Logam Seng (II) dan Timbal (II) pada KItosan dan Kitosan Sulfat dari Cangkang Udang Windu (Phenaus monodon)*, Tesis. Program Pascasarjana UGM. Yogyakarta.
- Marita. (2011). "**Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**". Tesis. Jurusan Teknik Kimia Universitas Dipenogoro. Semarang.

Mikhailenko S.D., Zaidi J., Kaliaguine S. (2001). "Sulfonated Polyether Ether Ketone Based on Composite Polymer Electrolyte Membranes". *Catalysis Today*, Vol. 67, hal. 225-236.

Mukoma P., Jooste B.R., Vosloo H.C.M. (2004), "A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations", *Journal of Membrane Science*, Vol. 243, hal. 293-299.

No, H.K., Nah, J. W., Meyers, S.P. (2003), "Effect of Time/Temperature Treatment Parameters on Depolymerization of Chitosan", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, hal 1890-1894.

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

Olad, A. (2011). "Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites". **Intech Open Science, ISBN : 9, 978-953**

Park, S.J., Kim, B.J., Seo, D., Rhee, K.Y., & Lyu, Y.Y. (2009), "Effect of Silane Treatment on The Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposite, **Material Science and Engineering**, 526, 74-78.

Rikukawa, M., Sanui, K. (2000), "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci*, Vol. 25, hal. 1463-1502.

Rahmatulloh, A, (2013), *Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu layang Termodifikasi*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Ramadhan, L.O.A.N., C.L. Radiman., V. Suendo., D. Wahyuningrum. & S. Valiyaveetil. (2012). "Synthesis and characterization of Polyelectrolyte Complex N-Succinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membrane". **Procedia Chemistry**, 114-122.

Ramirez, Salgado J. (2007). "Study Basic of Biopolymer as Proton Membrane for Fuel Cell Systems". *Electrochimica Acta*, Vol. 52, hal. 3766-3778.

Rao, A.N.S. Venkatarangaiah, V.T. (2014). "The effect of cetyltrimethylammonium bromide on size and morphology of ZnO and CuO". **J. Electrochem. Sci. Eng., ISSN : 1847-9286.**

Ren, J., Shuling, Z., Yang, L., Yan, W., Jinhui, P., Qinhong, W., Guibin, W. (2013). "A novel crosslinking organic-inorganic hybrid proton exchange membrane". *Journal of Membrane Science*, Vol. 434, hal. 161–170.

Shahi VK., Binsu VV, Nagarale RK. (2005). "Phosphonic Acid Functionalized Aminopropyl Triethoxysilane–PVA Composite Material: Organic–Inorganic Hybrid Proton-Exchange Membranes in Aqueous Media". *Journal Material Chemistry*, Vol. 15, hal. 4823–4831.

Silva, S. M. L., Carla, R.C., Braga, Marcus V.L., Fook., Claudia, M.O., Raposo, Laura H., Carvalho and Eduardo L., Canedo. (2012). "Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites, Infrared Spectroscopy". **Materials Science, Engineering and Technology**, ISBN 51, 978-953.

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

Sonawane, S. Chaudari, P. Ghodke, S. Ambade, S. Gulig, S. Mirikar, A. Bane, A. (2008), "Combined effect of ultrasound and nanoclay on adsorption of phenol", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 15, hal. 1033–1037.

Taffarel, S.R., Rubio, J. (2010), "Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB", *Minerals Engineering*, Vol. 23, hal. 771-779.

Thiam, H.S., Daud, W.R.W., Kamarudin, S.K., Mohammad, A.B., Kadhum, A.A.H., Loh, K.S., Majlan, E.H. 2011, "Overview on Nanostructured Membrane In Fuel Cell Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, hal. 3187-3205

Tohidian, M., Ghaffarian, S, R., Seyed Emadodin, Shakeri., Erfan Dashtimoghadam., Mahdi, M., Hasani, S. (2013). "Organically modified montmorillonite and chitosan–phosphotungstic acid complex nanocomposites as high performance membranes for fuel cell applications". *J Solid State Electrochem*, Vol. 17, hal. 2123–2137.

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

Wahyudi, A. Amalia, D. Sariman. Rochani, S. (2010), "Sintesis Nanopartikel Zeolit Secara Top Down Menggunakan *Planetary Ball Mill* dan Ultrasonikator", *Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara*, Vol. 8, No. 1, hal 32-36.

Wang, J. Zheng, X. Wu, H. Zheng, B. Jiang, Z. Hao, X. Wang, B. (2008), "Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 2008, hal. 9-19.

Wang, Y. Yang, D. Zheng, X. Jiang, Z. Li, J. (2008), "Zeolite beta-filled chitosan membrane with low methanol permeability for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 183, hal. 454-463.

Wang, Y. Jiang, Z. Li, H. Yang, D. (2010), "Chitosan membranes filled by GPTMS-modified zeolite beta particles with low methanol permeability for DMFC", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 49, hal. 278-285.

Wang, Z. Li, X. Feng, Z. (2011), "The Effect of CTAB on the Citrate Sol-gel Process for the Synthesis of Sodium Beta-Alumina Nano-Powders", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 32, No. 4, hal 1310-1314

Wardiyati, S., Yusuf, S., Handayani, A. (2007), "Sintesis Nano Partikel Oksida Besi Dengan Metode Emulsi Menggunakan Surfaktan *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)*", **PTBIN-BATAN**, Akreditasi LIPI No: 536/D/2007, 151-155, ISSN 1411-1098.

Wei Chuang, Shih., Steve Lien-Chung Hsu., Chiao-Ling Hsu. (2007). "Synthesis and properties of fluorine - containing polybenzimidazole / montmorillonite nanocomposite membranes for direct methanol fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 168, 172-177.

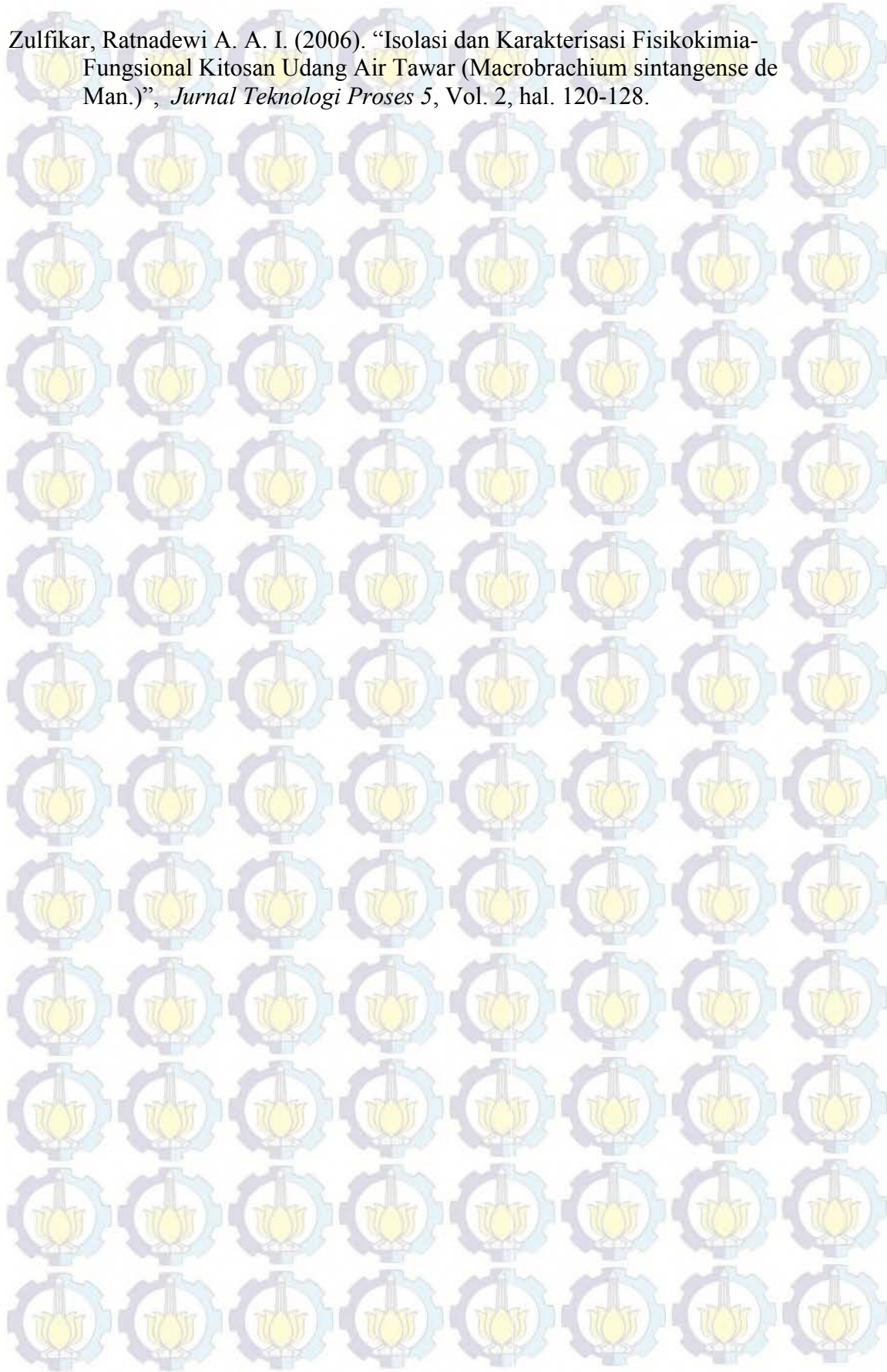
Wu C.M., Xu T.W., Liu J.S. (2006). "Charged Hybrid Membranes by Sol-Gel Approach; Present State and Future Perspectives In: Newman AM, editor. Focus on solid state chemistry, charged hybrid membranes by the sol-gel approach: present states and future perspectives. NY, USA: **Nova Science Publishers Inc.**; p. 1-44.

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*, Vol. 173, hal. 842-852.

Yasin, M. (2010), *Sintesis dan Karakterisasi Membran Kitosan Crosslink Malonat dari Cangkang Rajungan (Portunus pelagicus)*. Skripsi, Universitas Haluoleo, Kendari.

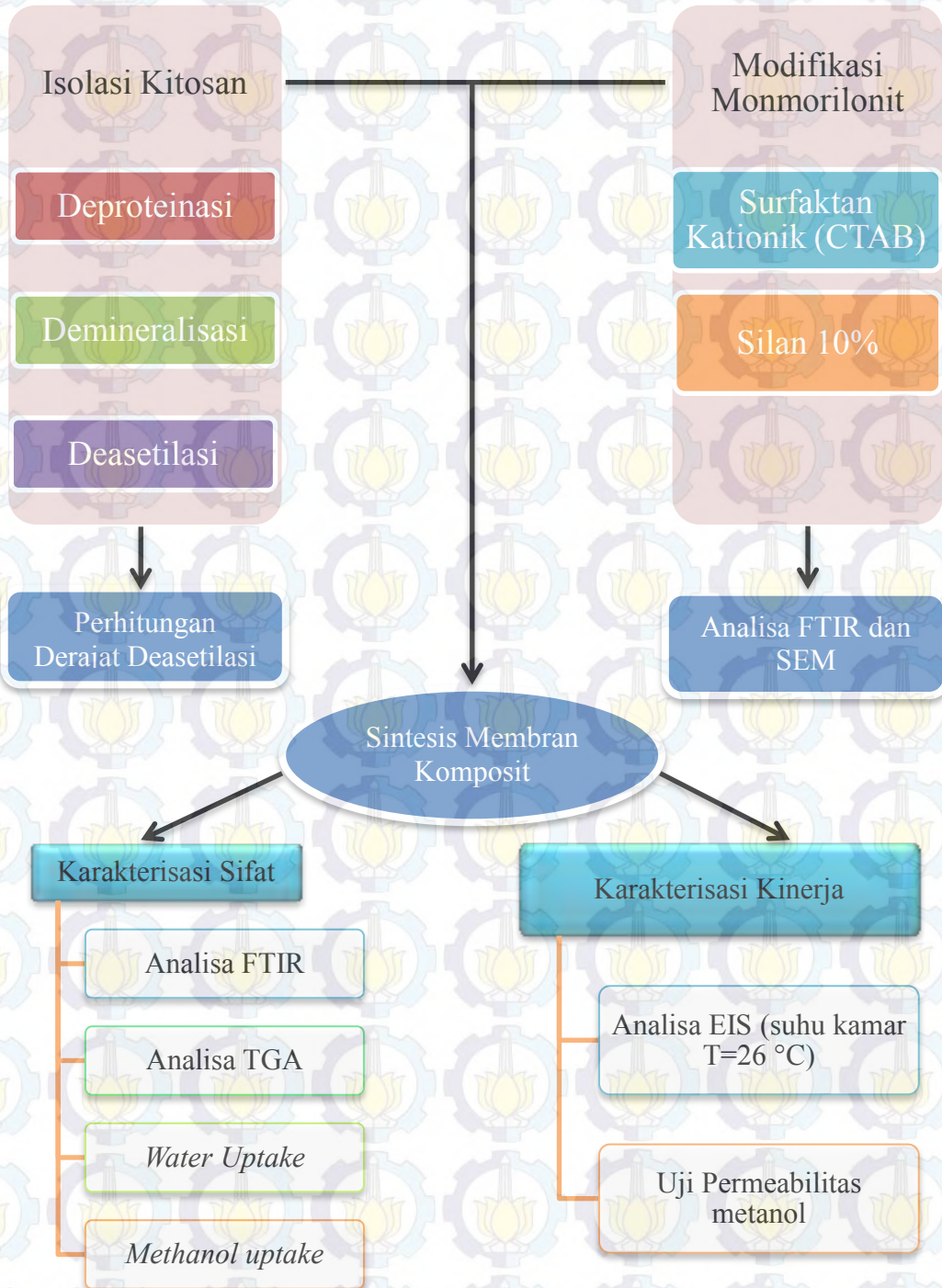
Valandro, S.R., Lombardo, P.C., Poli, A.L., Sakoda, C.E., Cavalheiro, C.C.S. (2013), "Effect of Hydrocarbon Chain Length Surfactants on Particle Size SWy-1 Montmorillonite Suspensions", *International Journal of Basic and Applied Sciences IJBAS-IJENS*, Vol. 13, hal. 1-6.

Zulfikar, Ratnadewi A. A. I. (2006). “Isolasi dan Karakterisasi Fisikokimia-Fungsional Kitosan Udang Air Tawar (*Macrobrachium sintangense* de Man.)”, *Jurnal Teknologi Proses* 5, Vol. 2, hal. 120-128.



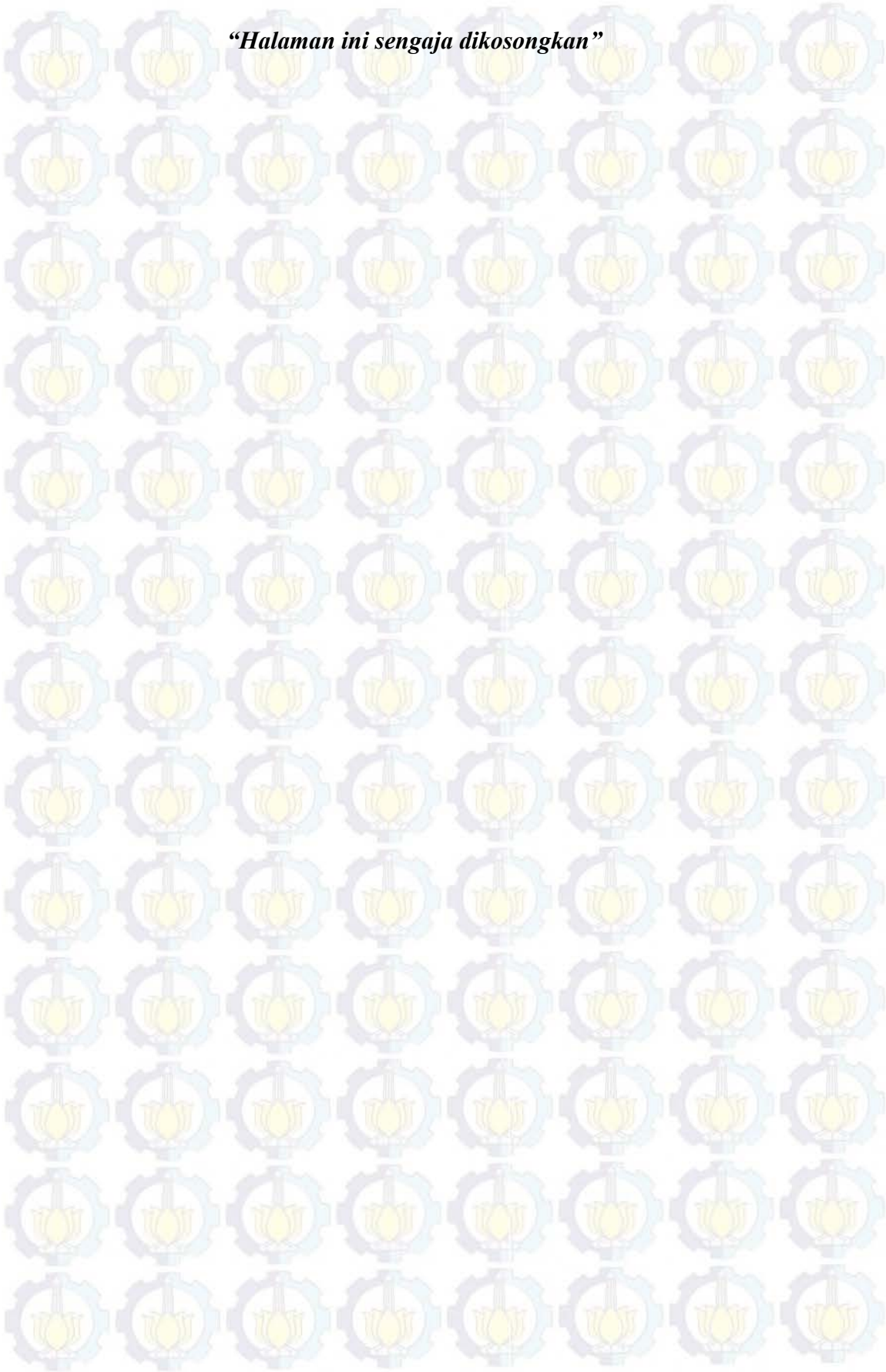
LAMPIRAN

LAMPIRAN A



Gambar A.1 Skema Penelitian

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



LAMPIRAN B

PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan larutan NaOH 3,5%

Pembuatan larutan NaOH 3,5% dengan perhitungan sebagai berikut :

$$3,5\% = \frac{3,5}{100}$$
$$\frac{3,5 \text{ gram}}{100 \text{ ml}} = \frac{x \text{ gram}}{500 \text{ ml}}$$
$$\text{massa} = 17,5 \text{ gram}$$

Sehingga untuk membuat larutan NaOH 3,5% dengan melarutkan 17,5009 gram NaOH dengan akuades sampai volume total larutan 500 ml dalam gelas beaker sampai larut.

2. Pembuatan larutan NaOH 50%

Pembuatan larutan NaOH 50% dengan perhitungan sebagai berikut :

$$50\% = \frac{50}{100}$$
$$\frac{50 \text{ gram}}{100 \text{ ml}} = \frac{x \text{ gram}}{250 \text{ ml}}$$
$$\text{massa} = 125 \text{ gram}$$

Sehingga untuk membuat larutan NaOH 50% dengan melarutkan 125,0033 gram NaOH dengan akuades sampai volume total larutan 250 ml dalam gelas beaker sampai larut.

3. Pembuatan larutan HCl 1N dan 0,04 M

Molaritas larutan HCl 37%

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$
$$M = \frac{1,19 \times 37 \times 10}{36,5} = 12,063 \text{ M}$$

Pembuatan larutan HCl 1N, dengan perhitungan sebagai berikut :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$
$$12,063 \text{ N} \cdot V_1 = 1 \text{ N} \cdot 500 \text{ ml}$$
$$V_1 = 41,45 \text{ ml}$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$12,063 M \cdot V_1 = 0,04 M \cdot 250ml$$

$$V_1 = 0,83 ml$$

Sehingga dalam pembuatan larutan HCl 1N diambil larutan HCl 37% sebanyak 41,45 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 ml dan ditambahkan akuades sampai tanda batas sedangkan untuk membuat larutan HCl 0,04 M dapat dilakukan dengan mengambil larutan HCl 37% sebanyak 0,83 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan akuades sampai tanda batas.

4. Pembuatan larutan CH₃COOH 2%

Pembuatan larutan CH₃COOH 2% menggunakan larutan CH₃COOH 100% dengan perhitungan sebagai berikut :

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100\% \cdot V_1 = 2\% \cdot 500ml$$

$$V_1 = 10 ml$$

Sehingga dalam pembuatan larutan CH₃COOH 2% diambil larutan CH₃COOH 100% sebanyak 10 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 ml dan ditambahkan akuades sampai tanda batas.

5. Pembuatan larutan H₂SO₄ 2 M dan 0,2 M

Pembuatan larutan H₂SO₄ 2 M menggunakan larutan H₂SO₄ 98% dengan perhitungan sebagai berikut :

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{1,84 \times 98 \times 10}{98} = 18,4 M$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$18,4 M \cdot V_1 = 2 M \cdot 250ml$$

$$V_1 = 27,2 ml$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$18,4 M \cdot V_1 = 0,2 M \cdot 250ml$$

$$V_1 = 2,72 \text{ ml}$$

Sehingga dalam pembuatan larutan H_2SO_4 2M diambil larutan H_2SO_4 18 M sebanyak 27,2 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan akuades sampai tanda batas.

Sedangkan pembuatan larutan H_2SO_4 0,2 M data dilakukan dengan mengambil larutan H_2SO_4 18 M sebanyak 2,72 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan akuades sampai tanda batas.

6. Pembuatan larutan CH_3OH 5 M

Pembuatan larutan CH_3OH 5 M menggunakan larutan CH_3OH 99,5% dengan perhitungan sebagai berikut :

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{0,7918 \times 99,5 \times 10}{32} = 24,62 \text{ M}$$

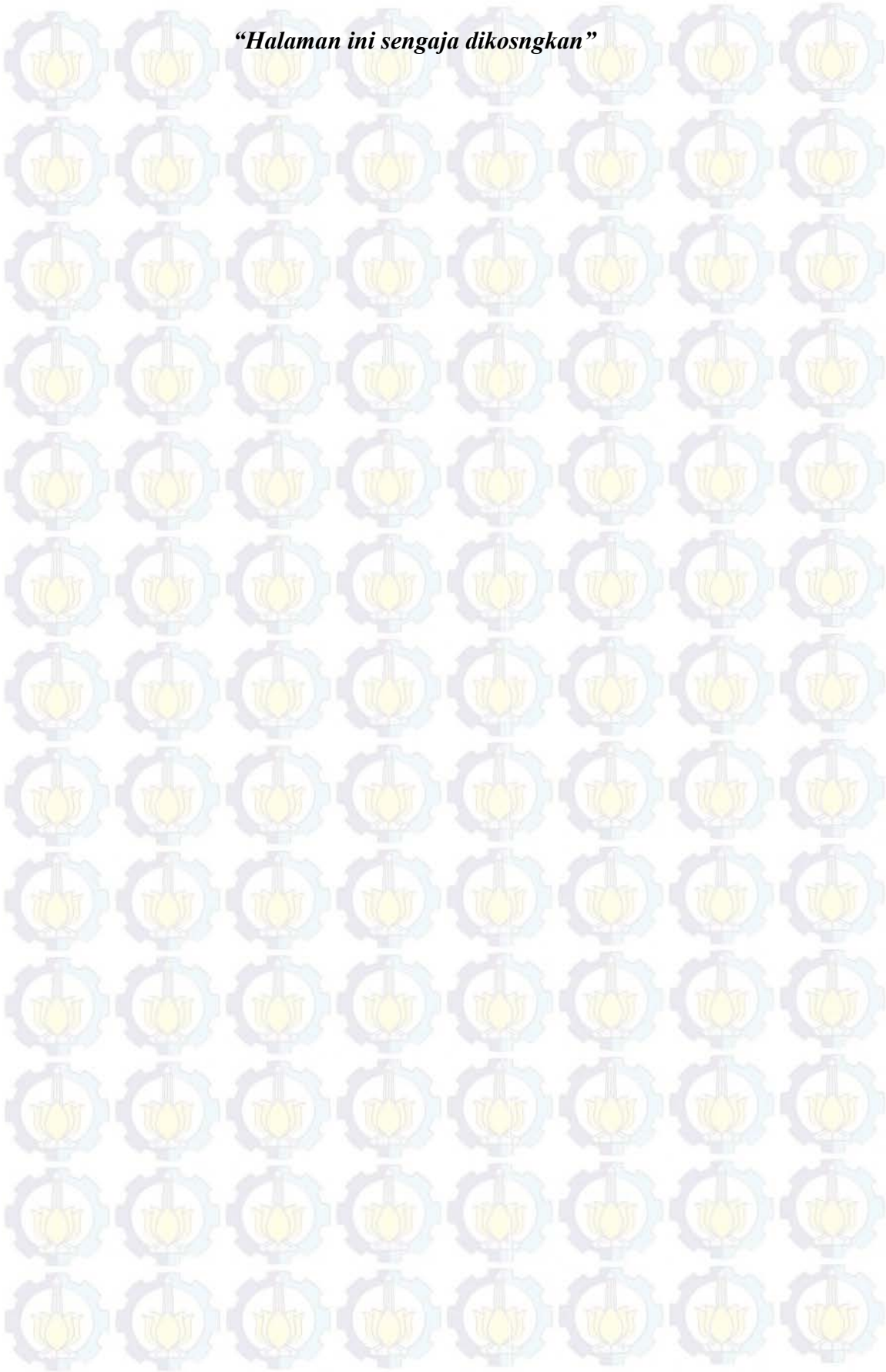
$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

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

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

Sehingga dalam pembuatan larutan CH_3OH 5M diambil larutan CH_3OH 24,62 M sebanyak 20,31 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 ml dan ditambahkan akuades sampai tanda batas.

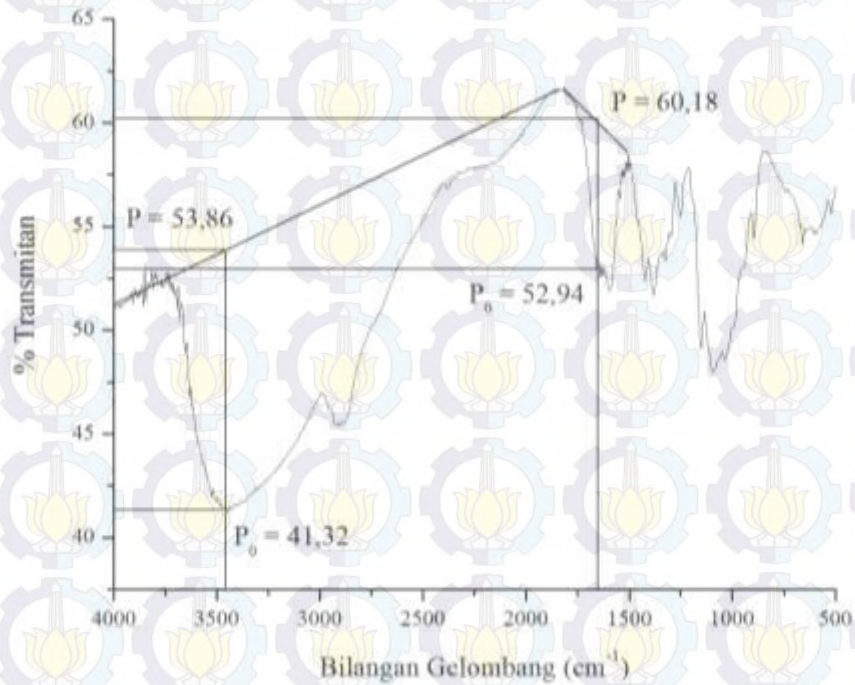
“Halaman ini sengaja dikosngkan”



LAMPIRAN C

PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN

Berdasarkan spektra FTIR kitosan, maka dapat dihitung derajat deasetilasi menggunakan metode *baseline* sesuai dengan gambar berikut :



Gambar C.1 Spektra FTIR Kitosan

Rumus penentuan derajat deasetilasi :

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{C.1}$$

dimana,

A = absorbansi

P_0 = % Transmittan pada garis dasar

P = % Transmittan pada puncak maksimum

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

C.2

dimana :

A_{1650} = serapan dari gugus amida

A_{3549} = serapan gugus hidroksil

1,33 = konstanta untuk kitin yang terdeasetilasi sempurna

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

$$A_{3549} = \log \frac{53,86}{41,32} = 0,115$$

$$A_{1650} = \log \frac{60,18}{52,94} = 0,055$$

$$N \text{ deasetilasi} = 1 - \left[\frac{0,055}{0,155} \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

$$= [1 - (0,35 \times 0,75)] \times 100\%$$

$$= [1 - 0,26] \times 100\%$$

$$= 74\%$$

LAMPIRAN D

PERHITUNGAN DAYA SERAP AIR DAN METANOL

1. Daya Serap Air

Persentase daya serap air dihitung menggunakan persamaan berikut ini :

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

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

Contoh perhitungan :

$$\text{Daya serap air (\%)} = \frac{0,0257 - 0,0197}{0,0197} \times 100\% = 30,46\%$$

Hasil lengkap presentase daya serap air dapat dilihat pada Tabel berikut :

Tabel D.1 Presentase daya serap air membran komposit kitosan/MMT

Membran	M_{kering} (gr)	M_{basah} (gr)	Daya serap air (%)
Kitosan/MMT/Silan 10%	0.0197	0.0257	30.45685279
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	0.012	0.0149	24.16666667
CS/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	0.027	0.0313	15.92592593

2. Daya Serap Metanol

Persentase daya serap metanol dihitung menggunakan persamaan berikut ini :

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

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

Contoh perhitungan :

$$\text{Daya serap metanol (\%)} = \frac{0,0163 - 0,0193}{0,0153} \times 100\% = 26,14\%$$

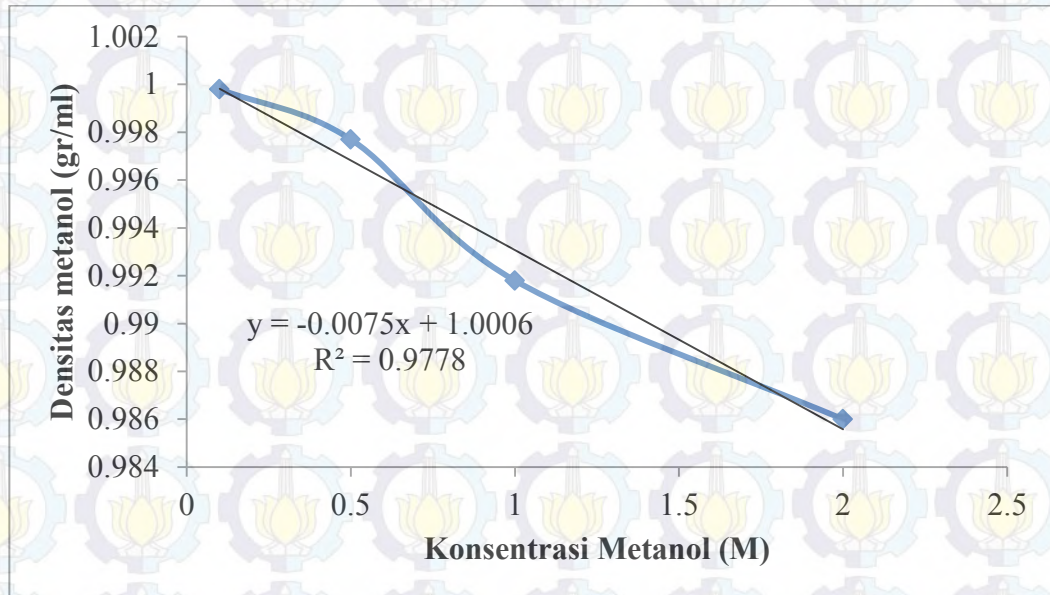
Hasil lengkap presentase daya serap air dapat dilihat pada Tabel berikut :

Tabel D.2 Presentase daya serap air membran komposit kitosan/MMT

Membran	M_{kering} (gr)	M_{basah} (gr)	Daya serap metanol (%)
Kitosan/MMT/Silan 10%	0.0153	0.0193	26.14379085
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	0.0165	0.0194	17.57575758
CS/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	0.0143	0.0161	12.58741259

LAMPIRAN E

PERHITUNGAN PERMEABILITAS METANOL



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

2. Perhitungan densitas metanol (kompartemen B)

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

Diperoleh :

Tabel E.1 Tabel perhitungan densitas metanol

Membran	Waktu (menit)	Berat piknometer (gram)	Berat total (gram)	Densitas (gr/ml)
Kitosan/MMT/Silan 10%	10	16.8998	27.1769	0.99142389
	30	16.8998	27.1758	0.99131777
	50	16.8998	27.1742	0.99116342
	70	16.8998	27.1733	0.99107660
	90	16.8998	27.1726	0.99100907

Membran	Waktu (menit)	Berat piknometer (gram)	Berat total (gram)	Densitas (gr/ml)
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	10	16.8998	27.1678	0.99054602
	30	16.8998	27.1669	0.99045919
	50	16.8998	27.1650	0.99027590
	70	16.8998	27.1641	0.99018908
	90	16.8998	27.1629	0.99007332
Kitosan/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	10	16.8998	27.1685	0.99061354
	30	16.8998	27.1679	0.99055566
	50	16.8998	27.1663	0.99040131
	70	16.8998	27.1659	0.99036272
	90	16.8998	27.1623	0.99001544

Volume piknometer = 10,366 ml

3. Perhitungan konsentrasi metanol (kompartemen B)

Konsentrasi diperoleh melalui interpolasi densitas pada persamaan garis :

$y = -0,0075x + 1,0006$, dimana, y = densitas dan x = konsentrasi

contoh :

Densitas = 0.99142389 maka,

$$0.9914 = -0,0075x + 1,0006$$

$$0.9914 - 1,0006 = -0,0075x$$

$$-0,0092 = -0,0075x$$

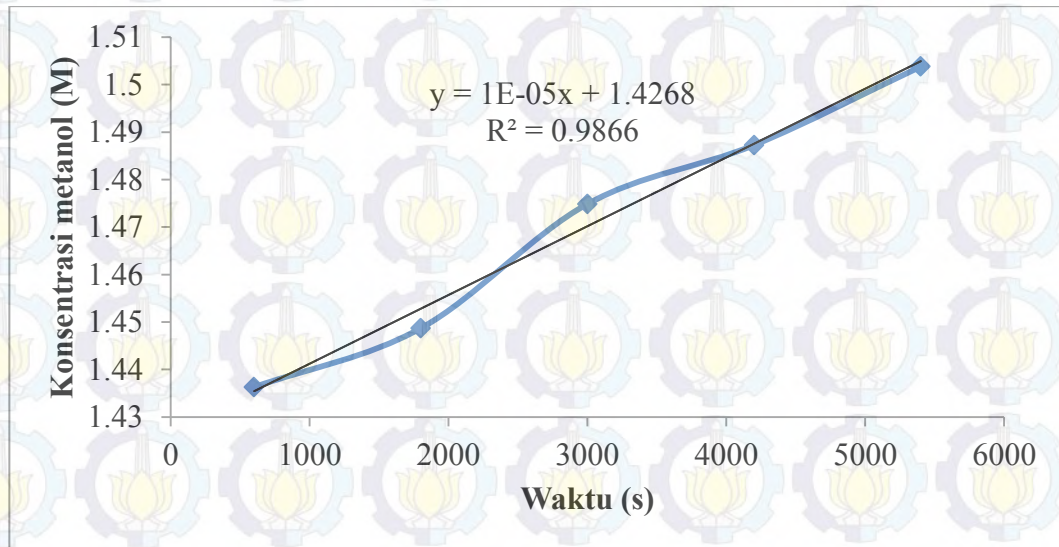
$$x = -0,0092 / -0,0075$$

$$x = 1,3109$$

Jadi konsentrasi metanol = 1,3109 M

4. Perhitungan Permeabilitas metanol

Contoh pada membran CS/MMT-CTAB 3,64/Silan 10% :



Gambar E.2 Kurva konsentrasi metanol vs waktu

Konsentrasi di kompartemen B merupakan fungsi waktu :

$$C_b(t) = \frac{AxDK}{VL} Ca(t-t_0) \quad \text{E.2}$$

Sehingga :

$$\text{Slope}(S) = \frac{AxDK}{VL} Ca(t-t_0) \quad \text{E.3}$$

Maka :

$$\text{DK (Permeabilitas)} = \frac{SxVxL}{AxCa(t-t_0)} \quad \text{E.4}$$

dimana,

V (ml) = volume metanol (A), L (cm) = tebal membran, A (cm²) = luas area membran, Ca (M) = konsentrasi awal metanol, t (s) = waktu awal, t₀ (s) = waktu akhir.

Sehingga untuk membran Kitosan/MMT/Silan 10% :

$$DK = \frac{0.00001 \text{ M.s}^2 \times 50 \text{ cm}^3 \times 0,009}{3,14 \text{ cm}^2 \times 5 \text{ M}}$$

$$= 2,866 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Melalui langkah-langkah tersebut maka diperoleh :

Tabel E.2 Tabel perhitungan permeabilitas metanol

Membran	Waktu (menit)	Densitas (gr/ml)	Konsentrasi metanol (M)	Slope	Tebal (cm)	Permeabilitas metanol (cm ² /s)
Kitosan/ MMT/ Silan 10%	10	0.9914	1.3109	1x10 ⁻⁵	0,016	5.10 x 10 ⁻⁷
	30	0.9913	1.3260			
	50	0.9912	1.3481			
	70	0.9911	1.3605			
	90	0.9910	1.3701			
Kitosan/ MMT- CTAB 3,64/ Silan 10%	10	0.9905	1.4363	1x10 ⁻⁵	0,009	2.87 x 10 ⁻⁷
	30	0.9904	1.4487			
	50	0.9903	1.4749			
	70	0.9902	1.4873			
	90	0.9900	1.5038			
Kitosan/ MMT- CTAB 3,64/ Silan 10%	10	0.9906	1.4266	2x10 ⁻⁶	0,019	1,21 x 10 ⁻⁷
	30	0.9905	1.4349			
	50	0.9904	1.4569			
	70	0.9903	1.4624			
	90	0.9900	1.5121			

LAMPIRAN F

PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON

Konduktivitas proton dapat diukur dengan rumus :

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad \text{F.1}$$

dimana :

σ = konduktivitas proton (S.cm^{-1})

L = Tebal membran (cm)

A = Luar penampang membran (cm^2)

R = Hambatan (ohm)

Contoh :

Perhitungan konduktivitas proton pada membran komposit kitosan/MMT/10%

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad \text{F.2}$$

$$\sigma = \frac{0,064}{1 \times 1816,487}$$

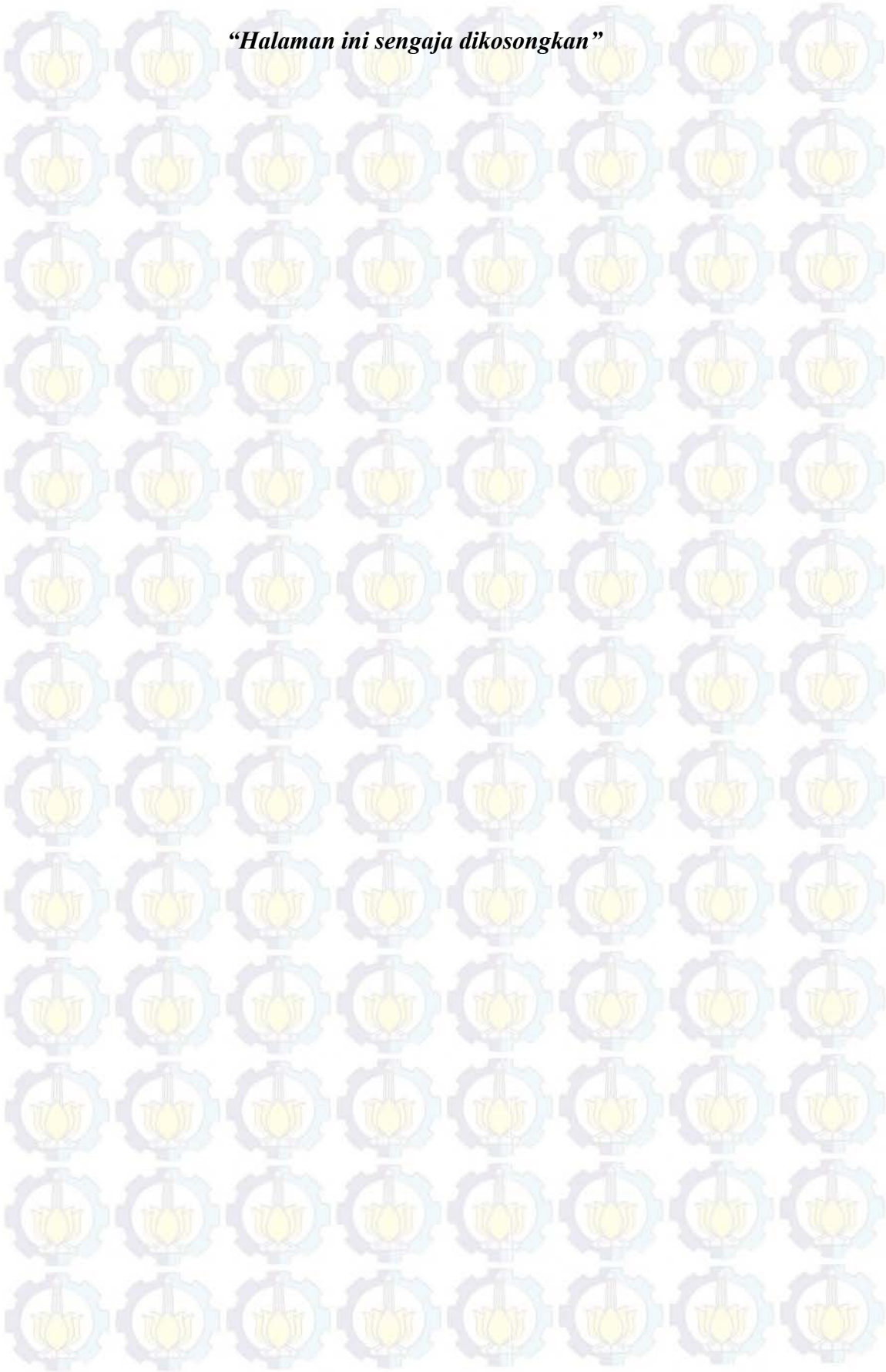
$$\sigma = \frac{0,064}{1816,487}$$

$$\sigma = 0,352 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$$

Tabel F.1 Perhitungan konduktivitas proton pada membran

Membran	L (cm)	A (cm^2)	R (ohm)	σ ($\times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$)
Kitosan/MMT/Silan 10%	0,064	1	1816,487	0,352
Kitosan/MMT-CTAB 3,64/Silan 10%	0,014	1	917,62	0,187
CS/MMT-CTAB 7,28/Silan 10%	0,016	1	14096	0,013

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Ratih Kusuma Wardani, dilahirkan di Surabaya pada tanggal 19 April 1990. Penulis adalah anak kedua dari Bapak Suriadi dan Ibu Enny Darwati. Penulis mengawali pendidikan informal berupa bacaan kalimat syahadat dan tata cara sholat dari kedua orang tua. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Gayungan II Surabaya, SMPN 12 Surabaya, SMAN 15 Surabaya. Pada tahun 2008 penulis diterima sebagai mahasiswa kimia Universitas Airlangga melalui jalur PMDK Prestasi. Selama menempuh pendidikan sarjana di Universitas Airlangga, penulis pernah menjabat sebagai bendahara Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMAKI) Universitas Airlangga periode tahun 2010 dan aktif ikut serta dalam kepanitian beberapa acara di kampus. Penulis juga pernah dipercaya untuk menjadi asisten dosen praktikum kimia dasar dan kimia fisik. Setelah menyelesaikan pendidikan S1 pada tahun 2012, penulis melanjutkan pendidikan pascasarjana di jurusan kimia FMIPA ITS. Selama menjadi mahasiswa pascasarjana, penulis mendapat ilmu pengetahuan dan wawasan dari Bapak dan Ibu dosen yang telah tulus memberikan ilmu bermanfaat yang dimilikinya serta dapat menjalin hubungan kekeluargaan dengan seluruh civitas akademika ITS Surabaya. Penulis mengambil topik penelitian tesis di bidang membran komposit untuk aplikasi DMFC dengan bimbingan dan arahan dari Bapak Lukman Atmaja, Ph. D.