



SKRIPSI

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA
YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

**ASADIAN PUJA ENGGITA
NRP 1411 100 015**

**Dosen Pembimbing
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**



SKRIPSI

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA
YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

**ASADIAN PUJA ENGGITA
NRP 1411 100 015**

**Dosen Pembimbing
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**



SCRIPT

**INFLUENCE OF COMPOSITION ON BEHAVIOUR
PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE
MEMBRANE CROSSLINKED TRI SODIUM CITRATE**

**ASADIAN PUJA ENGGITA
NRP 1411 100 015**

**Supervisor
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

SKRIPSI

Disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Program Studi S-1

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

Disusun oleh :

ASADIAN PUJA ENGGITA

NRP. 1411 100 015

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

LEMBAR PENGESAHAN

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

SKRIPSI

Disusun oleh :

ASADIAN PUJA ENGGITA
NRP. 1411 100 015

Surabaya, 25 Juni 2015

Disetujui oleh Pembimbing

SKRIPSI

Drs. Eko Santoso, M.Si
NIP. 19640115 1989101 1 001

Mengetahui
Ketua Jurusan Kimia,

Hamzah Fansuri, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

Nama : Asadian Puja Enggita
NRP : 1411 100 015
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Drs. Eko Santoso, M.Si

Abstrak

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida yang terikat silang trisodium sitrat telah disintesis. Membran PVA/Kitosan di buat dengan variasi komposisi (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1) diuji dengan TGA dan uji tarik. Membran komposit PVA/kitosan 5/1 menunjukkan hasil termal dan mekanik paling bagus sehingga dipakai sebagai komposisi pencampuran variasi grafिन oksida. Grafिन oksida yang dicampurkan dalam membran PVA/kitosan di variasi (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%) m/m. Membran PVA/kitosan/grafिन oksida di uji *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton pada suhu 20⁰C. Hasil *water uptake* menunjukkan membran komposit PVA/kitosan/grafिन oksida (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%) sebesar 78,18%, 84,13%, 101,25%, 125,61%, 131,45%. Hasil *methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan/grafिन oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%) sebesar 119,38%, 105,97%, 102,97%, 102,76%, 102,83%. Konduktivitas proton maksimal pada penambahan grafिन oksida sebanyak 1,5% sebesar $1,4025 \times 10^{-3}$ S/cm.

Kata kunci: poli vinil alkohol, kitosan, grafिन oksida, trisodium sitrat, membran komposit, *direct methanol fuel cell*.

INFLUENCE OF COMPOSITION ON BEHAVIOUR PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE MEMBRANE CROSSLINKED TRI SODIUM CITRATE

Name : Asadian Puja Enggita
NRP : 1411 100 015
Department : Chemistry ITS
Supervisor : Drs. Eko Santoso, M.Si

Abstract

Composite membrane PVA/chitosan/graphene oxide crosslinked trisodium citrate has been synthesized. Membrane PVA/Chitosan is made with a variety of compositions (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1) crosslinked trisodium citrate was tested by TGA and tensile strength. Composite membrane PVA /chitosan 5/1 shows the results of the most excellent thermal and mechanical composition that is used as a blending variations graphene oxide. Graphene oxide is mixed into the membrane PVA/chitosan in variation (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%) w/w. Membrane PVA/chitosan/graphene oxide in the test water uptake, methanol uptake, and proton conductivity at 20°C. Results showed water uptake composite membrane PVA/ chitosan/graphene oxide (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%) amounted to 78.18%, 84.13%, 101.25%, 125, 61%, 131.45%. Results methanol uptake composite membrane PVA/chitosan/graphene oxide (0, 0.5, 1, 1.5, 2%) amounted to 119.38%, 105.97%, 102.97%, 102.76%, 102, 83%. Proton conductivity maximum occurs at addition of 1.5% graphene oxide is 1.4025×10^{-3} S/cm.

keyword : polyvinyl alcohol, chitosan, graphene oxide, trisodium citrate, composite membrane, direct methanol fuel cell.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT atas curahan rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul **“Pengaruh Komposisi Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrat”**. Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan Skripsi ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

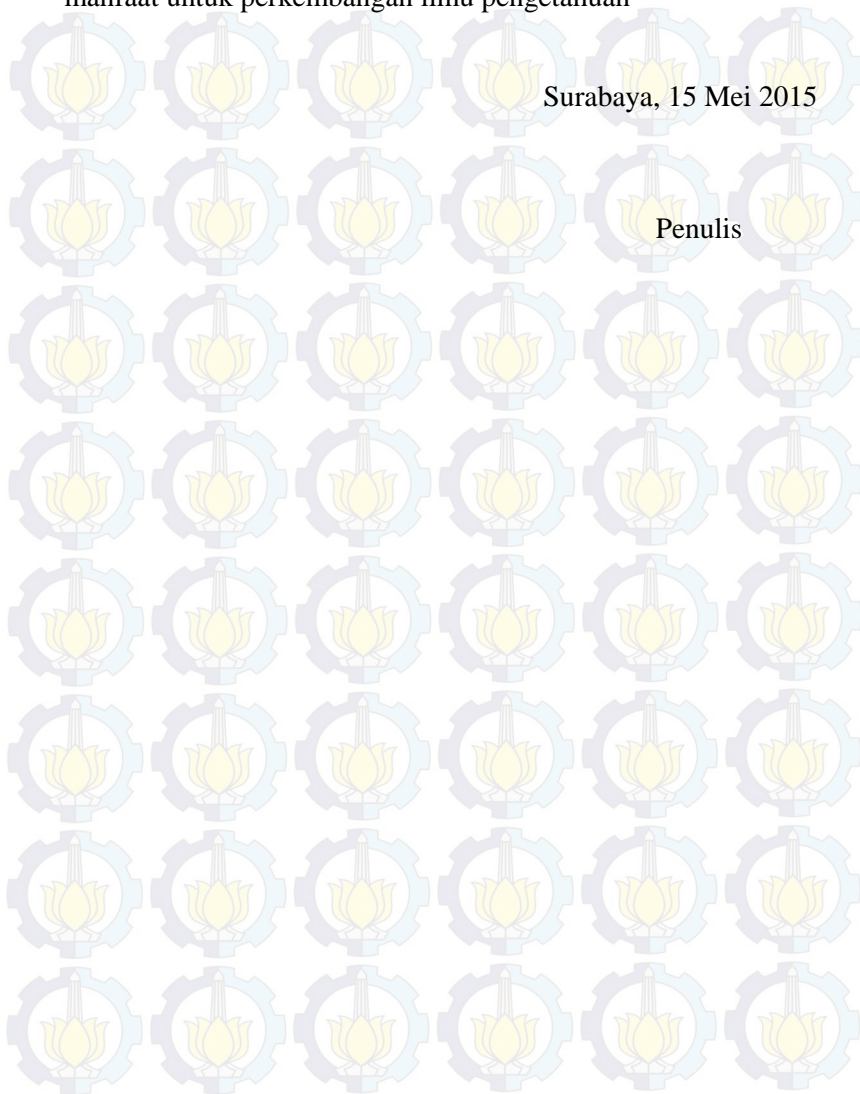
1. Drs. Eko Santoso, M.Si selaku dosen pembimbing dan dosen wali atas semua bimbingan, masukan, arahan, dan nasehat yang berharga dalam penyusunan Skripsi ini.
2. Lukman Atmaja Ph.D selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas arahan kerja dan masukan-masukannya.
3. Kedua orang tua dan semua keluargaku tercinta atas dukungan serta doanya selama ini
4. Selvy Malita atas kerjasamanya selama menjadi partner kerja sehingga Skripsi ini selesai.
5. Teman-teman B29 dan Kimia 2011 terutama yang tergabung dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi.
6. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu

Penulis menyadari bahwa dalam Skripsi ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu kritik dan saran yang membangun

sangat penulis harapkan. Semoga Skripsi ini dapat memberi manfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan

Surabaya, 15 Mei 2015

Penulis



DAFTAR ISI

ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan.....	4
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Manfaat.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	7
2.1 <i>Fuel Cell</i>	7
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)</i>	9
2.3 Membran Untuk DMFC	10
2.4 Membran Komposit.....	11
2.5 Kitosan	12
2.6 Poli Vinil Alkohol	13
2.7 Grafit Oksida	14
2.8 Karakterisasi Membran Dan Grafit Oksida	15
2.9 <i>Fourier Transform Infra Red (FTIR)</i>	15
2.10 Uji Tarik	16

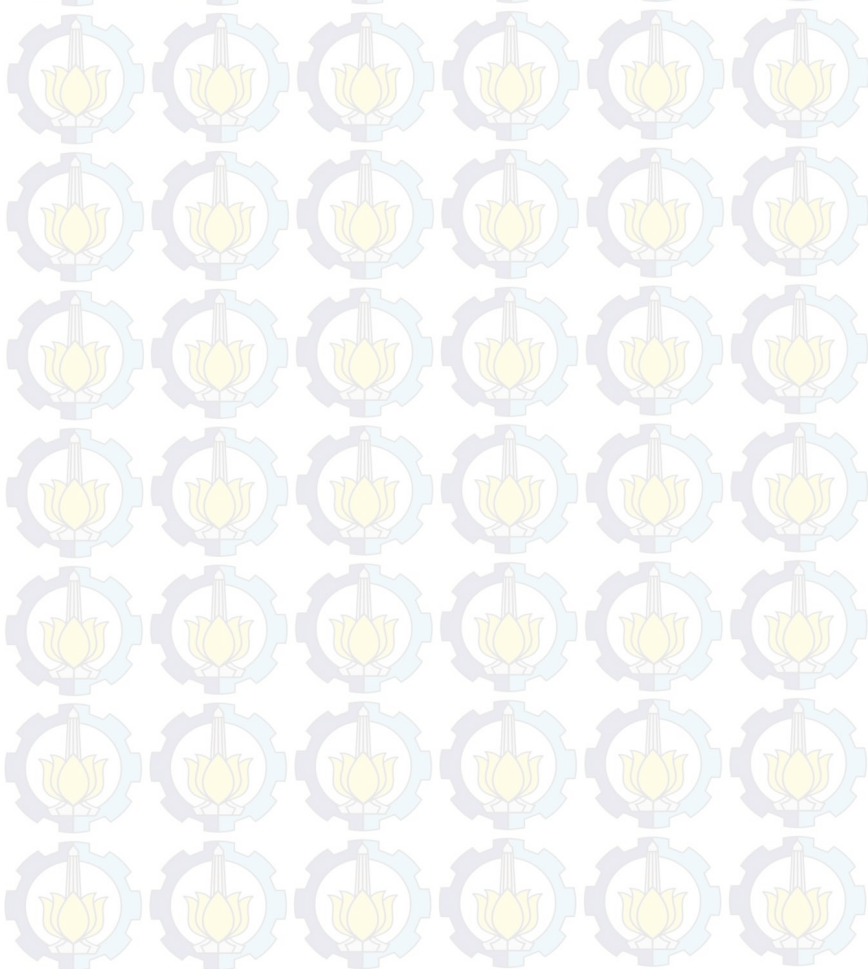
2.11	<i>Thermogravimetri Analysis (TGA)</i>	17
2.12	Konduktivitas Proton.....	19
2.13	<i>Water Uptake dan Methanol Uptake</i>	20
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....		21
3.1	Alat dan Bahan	21
3.1.1	Alat	21
3.1.2	Bahan.....	21
3.2	Sintesis Grafit oksida.....	21
3.3	Karakterisasi Grafit Oksida dengan FTIR.....	22
3.4	Penentuan komposisi PVA-kitosan	22
3.5	Karakterisasi membran dengan menggunakan uji tarik	22
3.6	Karakterisasi membran dengan TGA	23
3.7	Pembuatan membran PVA/kitosan/Grafin oksida.....	23
3.8	Uji <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i>	23
3.9	Pengukuran konduktivitas proton.....	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		25
4.1	Sintesis Grafit Oksida.....	25
4.1.1	FTIR Grafit dan Grafit Oksida	27
4.2	Variasi Komposisi PVA/kitosan.....	29
4.2.1	Uji Kuat Tarik Membran	31
4.2.2	Thermogravimetri Membran	34
4.3	Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin oksida	36
4.3.1.	Persentase <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i> membran komposit PVA/Kitosan/Grafit Oksida.....	38
4.3.2	Konduktivitas Membran PVA/kitosan/Grafin oksida	41
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		47

5.1 Kesimpulan..... 47

5.2 Saran..... 47

DAFTAR PUSTAKA..... 49

LAMPIRAN..... 57



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Hasil Tensile Strength membran	17
Tabel 4.1	Data Hasil Uji tarik Membran PVA/Kitosan	31
Tabel 4.2	Presentase <i>Weight Loss</i> Membran PVA/kitosan	35
Tabel 4.3	Presentase <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> Membran PVA/Kitosan dengan Variasi Grafir Oksida	39
Tabel 4.4	Konduktivitas Proton Membran Komposit PVA/Kitosan (5/1) dengan Penambahan Grafir Oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%)	43

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema kerja sel bahan bakar	8
Gambar 2.2	Skema Kerja DMFC (Üçtuğ dan Holmes, 2011)	10
Gambar 2.3	(a) kitin (b) kitosan	12
Gambar 2.4	Struktur Poli Vinil Alkohol	13
Gambar 2.5	Struktur Grafit Oksida	14
Gambar 2.6	Spektra FTIR Grafit Oksida	16
Gambar 2.7	Hasil TGA (a) PVA (b) PCS91 (c) kitosan (Yang dan Chiu, 2012)	18
Gambar 2.8	Kurva TGA (a) PCS91 (b) PCS91-G 1h (c) PCS91-G 2h (d) PCS91-G 3h (e) PCS91-G 4h	19
Gambar 4.1	Grafit Menjadi Grafit Oksida	26
Gambar 4.2	Reaksi Oksidasi Grafit (Zou dkk, 2013)	27
Gambar 4.3	Spektra FTIR Grafit dan Grafit Oksida	28
Gambar 4.4	Campuran PVA/Kitosan(Zhang dkk, 2009)	30
Gambar 4.5	Ikatan Silang Membran Komposit PVA/Kitosan dengan Trisodium Sitrat (Pierong dkk, 2009)	30
Gambar 4.6	Membran PVA/Kitosan a)5/1, b)4/2, c)3/3, d)2/4, e)1/5	31
Gambar 4.7	<i>Break Elongation</i> Membran PVA/Kitosan a)1/5, b)2/4, c)3/3, d)4/2, e)5/1	33
Gambar 4.8	<i>Max Stress</i> Membran PVA/Kitosan a)1/5, b)2/4, c)3/3, d)4/2, e)5/1	34

Gambar 4.9	Grafik Hasil TGA Membran PVA/Kitosan	36
Gambar 4.10	Campuran PVA/Kitosan/Grafin Oksida	37
Gambar 4.11	Membran PVA/Kitosan (5/1) dengan Penambahan GO (0, 0,5, 1, 1,5, dan 2%)	38
Gambar 4.12	Dispersi Grafit Oksida Menjadi Grafin Oksida	38
Gambar 4.13	<i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> membran komposit PVA/Kitosan dengan Kadar Grafin Oksida a) 0%, b)0,5%, c)1%, d)1,5%, e)2%	40
Gambar 4.14	Plot Nyquist membran PVA/Kitosan dengan Variasi Penambahan Grafin Oksida	42
Gambar 4.15	Kurva Pengaruh Kadar Grafin Oksida dalam Membran Terhadap Konduktivitas Proton dan <i>Water Uptake</i> a)0%, b)0,5%, c)1%, d)1,5%, e)2%	44
Gambar 4.16	Skema Mekanisme <i>Vichile</i>	45
Gambar 4.17	Skema Mekanisme <i>hopping</i>	46

BIOGRAFI



Penulis dilahirkan di Tulungagung, 10 Januari 1993, merupakan anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SD Negeri 1 Ngentrong, SMP Negeri 1 Campurdarat dan SMA Negeri 1 Boyolangu.

Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur SMNPTN Undangan dan terdaftar dengan NRP 1411 100 015. Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Drs. Eko Santoso, M.Si. Selama kuliah penulis pernah mengikuti Pelatihan Keselamatan dan Keamanan Kimia di Laboratorium. Penulis juga pernah melakukan kerja praktek di LIPI Tangerang. Penulis dapat dihubungi melalui email asadian_15@yahoo.com

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan bakar fosil merupakan bahan bakar yang sampai saat ini banyak digunakan oleh manusia sebagai sumber energi. Meliputi kendaraan bermotor, pembangkit listrik, pabrik, rumah tangga, dan lain-lain. Selain menghasilkan energi yang tinggi bahan bakar fosil juga mempunyai kekurangan, gas buang dari proses pembakaran dapat mencemari lingkungan dalam jangka panjang menyebabkan pemanasan global, selain itu bahan bakar fosil merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui.

Permasalahan tersebut telah mendorong manusia untuk mencari sumber energi alternatif, antara lain adalah *fuel cell*. *Fuel cell* mempunyai kelebihan yaitu ramah lingkungan, murah, dan dapat diperbarui (Grove, 1836 dan Srinivasan, 2005). Beberapa jenis *fuel cell* yang sudah umum yaitu *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)*, *Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)*, *Alkaline Fuel Cells (AFC)*, *Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)*, *Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)*, *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*. (Zaidi dkk, 2009).

Salah satu jenis *fuel cell* yang sedang dikembangkan sampai saat ini adalah *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* karena dapat menghasilkan energi yang tinggi, rangkaiannya sederhana, dan kualitasnya yang menjajikan (Heo dan Kim, 2013). Selain itu DMFC rendah emisi dan cenderung dioperasikan pada suhu rendah. Dalam DMFC metanol dioksidasi pada anoda dengan penambahan H_2O untuk membentuk proton, elektron dan karbon dioksida. Elektron yang dihasilkan akan mengalir melalui sirkuit sehingga menghasilkan listrik, sedangkan proton akan dilewatkan pada *proton electrolite membrane (PEM)* menuju katoda yang kemudian akan tereduksi dengan adanya oksigen dan membentuk H_2O .

Saat ini PEM yang paling banyak digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran Nafion, karena mempunyai konduktifitas proton dan kestabilan kimia yang baik. Nafion memiliki rantai

poly tetra fluoro ethylen (PTFE) sebagai rantai utama dan sebagai sampingnya *perfluoro poly alkyl eter* (PFPAE) yang mempunyai gugus sulfonat diakhir sehingga dapat digunakan sebagai penukar proton. Namun produksi membran Nafion untuk DMFC dalam skala besar membutuhkan biaya yang sangat mahal selain itu konduktivitas akan menurun dan permeabilitas metanol akan meningkat pada suhu 80°C, hal tersebut akan menurunkan kinerja pada *fuel cell* (Xue dan Yin, 2006). Sifat-sifat yang dibutuhkan dalam membran penukar proton untuk DMFC yaitu mempunyai konduktivitas proton tinggi, permeabilitas metanol rendah, kestabilan termal dan kimia yang tinggi serta biaya produksi rendah. Dari masalah tersebut, dalam penelitian ini akan dikembangkan membran yang mempunyai konduktivitas proton tinggi, kekuatan mekanik tinggi, kestabilan termal dan kimia tinggi serta biaya produksinya rendah.

Kitosan adalah polisakarida kation yang diperoleh dari reaksi kitin dengan basa kuat, dengan cara deasetilasi. Kitosan merupakan bahan tidak beracun, dan *biodegredeble*. Kitosan telah banyak diteliti terutama untuk aplikasi membran, karena mempunyai sifat mekanik yang tinggi sehingga cocok digunakan untuk aplikasi sel bahan bakar (Smitha dkk, 2006). Adanya sifat ionik pada membran kitosan, menjadikan membran ini dapat digunakan sebagai konduktor ion, seperti ion hidrogen. Sifat konduktor tersebut menjadikan membran kitosan dapat bertindak sebagai membran penukar proton, selain itu transfer proton juga dapat terjadi karena adanya gugus $-NH_2$ pada kitosan (Wan dkk, 2003). Adanya gugus hidroksil dan amino dalam kitosan, menjadikan kitosan bersifat hidrofilik dan untuk aplikasi DMFC membran kitosan harus dimodifikasi karena masih mempunyai permeabilitas metanol yang tinggi dan konduktivitas yang rendah (Wan dkk, 2003).

Poly vinil alkohol (PVA) adalah polimer semi kristalin yang memiliki kuat tarik dan fleksibilitas yang tinggi. PVA merupakan bahan membran yang cocok digunakan dalam DMFC karena mempunyai stabilitas kimia yang baik, biaya produksi rendah dan permeabilitas selektif terhadap air, selain itu PVA adalah bahan

yang *biodegredeble*, tidak berbahaya dan ramah lingkungan (Maiti dkk, 2011). Membran komposit berbasis PVA merupakan alternatif masalah konduktivitas proton untuk DMFC (Maiti dkk, 2011).

Baru-baru ini telah dikembangkan membran komposit Kitosan/PVA meningkatkan kestabilan kimia, konduktivitas proton, dan menurunkan permeabilitas metanol. (Ming Yang dan Chih Chiu, 2013). Pada pencampuran PVA/kitosan dengan perbandingan 9:1 yang diikat silang dengan glutaraldehid selama 1 jam didapatkan konduktivitas proton sebesar $20 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $16,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ hasil ini menunjukkan campuran PVA/kitosan yang terikat silang dengan glutaraldehid lebih bagus dibandingkan dengan Nafion® 115 yang memiliki konduktivitas proton sebesar $14 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $18 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Ming Yang dan Chih Chiu, 2013).

Banyak penelitian mengembangkan material baru untuk meningkatkan kinerja membran dalam menukar proton. Di antara bahan-bahan tersebut yaitu grafir oksida (GO). Grafir oksida baru-baru ini dikembangkan untuk aplikasi membran penukar proton. Grafir oksida merupakan lembar grafir yang diderivatisasi dengan asam karboksilat pada ujung fenol hidroksil dan gugus epoksida (Kim dkk., 2010). Grafir oksida dapat larut dalam pelarut polar. Baru-baru ini grafir oksida digunakan sebagai campuran untuk membran PVA dapat meningkatkan konduktivitas ion dan menurunkan permeabilitas metanol dibandingkan dengan PVA murni. Penambahan GO dengan kadar 0,7% berat PVA menunjukkan hasil yang paling baik. Konduktivitas ion 0,7% penambahan GO sebesar $11,7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dan permeabilitas metanol sebesar $1,91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tapi konduktivitas menurun dengan penambahan GO lebih dari 0,7%. Hal tersebut ditunjukkan dari data penambahan GO dengan kadar 1% dan 1,4% mempunyai nilai konduktivitas $10,3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dan $8,6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dengan permeabilitas metanol $1,71 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan $1,59 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Ye dkk, 2013).

Pada penelitian ini akan dibuat membran komposit berdasar PVA/kitosan dengan penambahan grafin oksida dengan pengikat silang trisodium sitrat. Komposisi PVA/kitosan dicari dengan variasi 1/5, 2/4, 3/3, 4/2, dan 5/1 untuk menentukan komposisi membran yang baik untuk diuji tarik dan TGA. Setelah diketahui komposisi yang menunjukkan sifat termal dan mekanik yang baik, membran dibuat dengan menambahkan grafin oksida dengan variasi (0, 0,5, 1, 1,5, dan 2%) dengan diikat silang menggunakan trisodium sitrat. Untuk mengetahui komposisi penambahan grafit oksida yang paling bagus dilakukan uji konduktivitas proton serta tingkat serapan air dan metanol untuk aplikasi lebih lanjut dalam DMFC.

1.2 Permasalahan

Permasalahan dari penelitian ini adalah bagaimana pengaruh dari grafin oksida yang ditambahkan pada membran komposit PVA/kitosan yang diikat silang dengan trisodium sitrat terhadap *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton, serta mengetahui pengaruh komposisi PVA/kitosan terhadap kekuatan mekanik dan kestabilan termal membran.

1.3 Tujuan

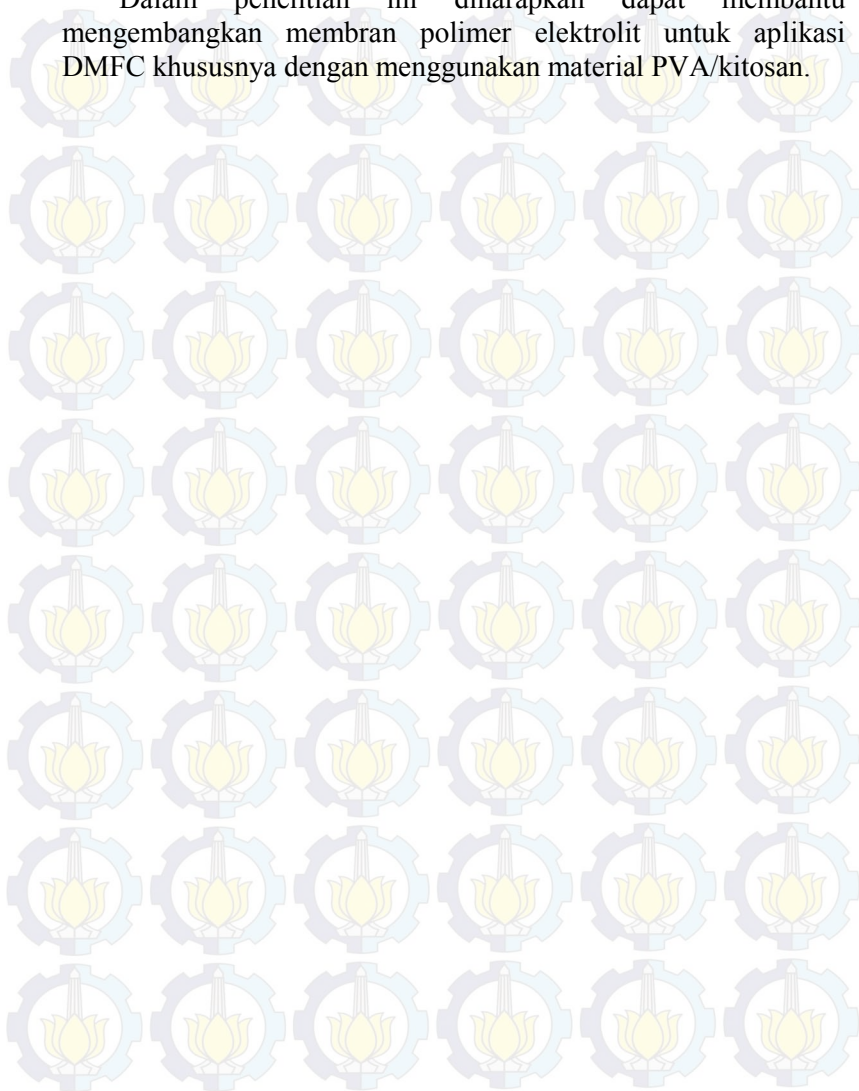
Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui pengaruh dari grafin oksida yang ditambahkan pada membran komposit PVA/kitosan yang diikat silang dengan trisodium sitrat terhadap *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton, serta mengetahui komposisi PVA/kitosan terhadap kekuatan mekanik dan kestabilan termal membran.

1.4 Batasan Masalah

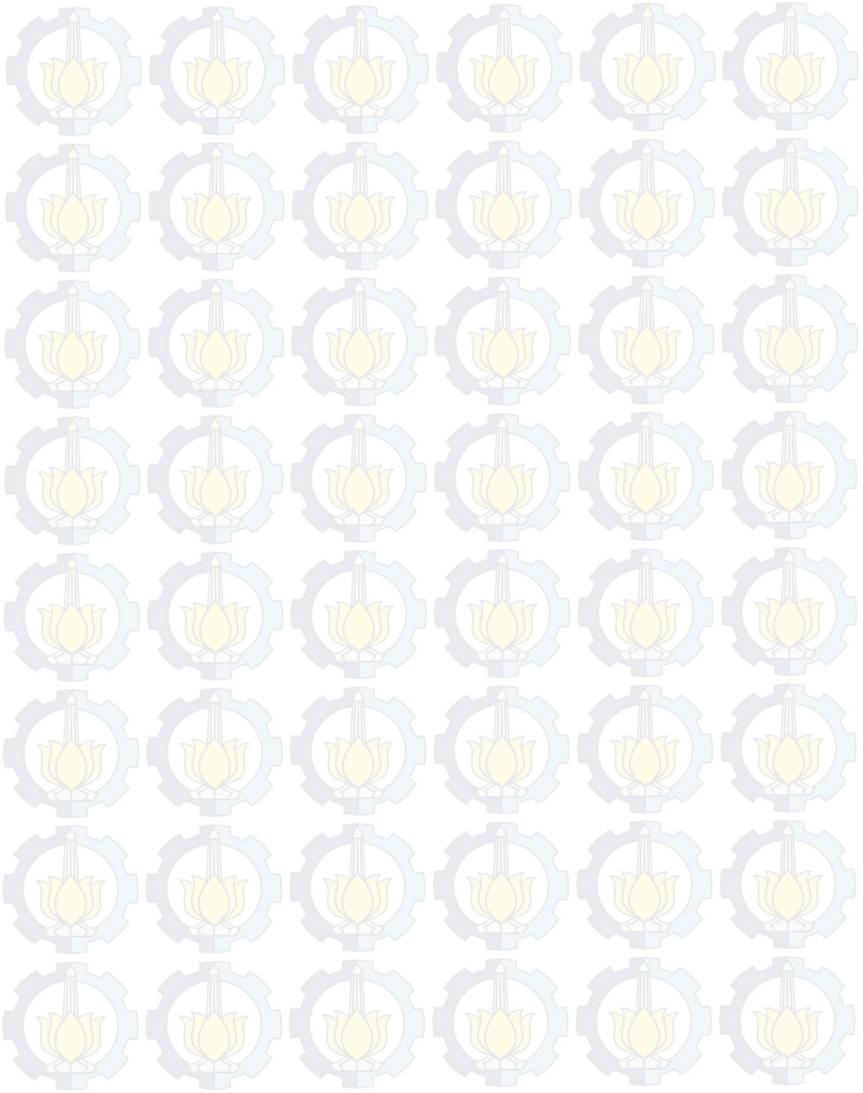
Dalam pembuatan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan pengikat silang trisodium sitrat dibatasi karakterisasi *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton pada suhu 20°C.

1.5 Manfaat

Dalam penelitian ini diharapkan dapat membantu mengembangkan membran polimer elektrolit untuk aplikasi DMFC khususnya dengan menggunakan material PVA/kitosan.



Halaman ini sengaja dikosongkan



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Fuel Cell

Fuel cell merupakan metoda elektrokimia yang memiliki efisiensi energi yang tinggi dan bebas polusi (Smitha, 2005). *Fuel cell* telah banyak dikembangkan oleh banyak peneliti sejak beberapa tahun silam.

Prinsip kerja dari *fuel cell* adalah mengubah reaksi kimia menjadi energi listrik dan panas. *Fuel cell* tidak mengikuti siklus Carnot, sehingga cukup sederhana dan lebih efisien dibandingkan dengan pembakaran bahan bakar pada mesin. *Fuel cell* dapat diaplikasikan dalam berbagai peralatan diantaranya, kendaraan, pembangkit listrik, dan lain-lain (Zaidi dkk, 2009).

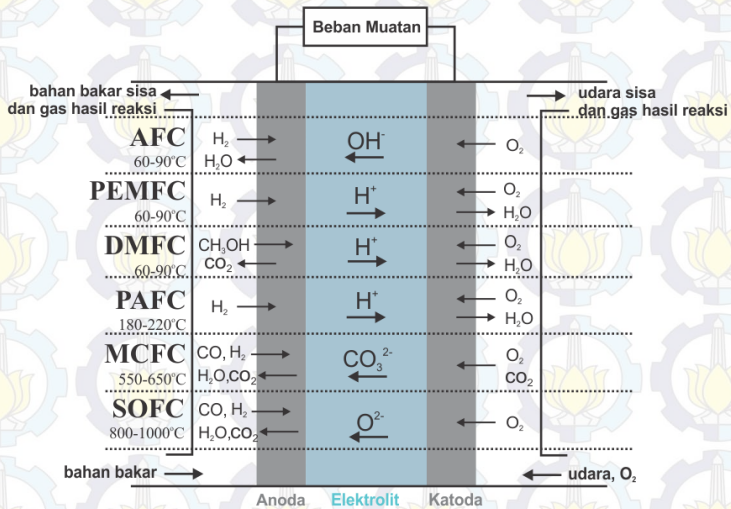
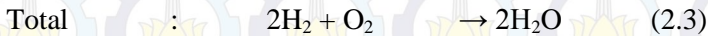
Fuel cell terdiri dari dua elektroda, anoda berfungsi sebagai tempat masuknya bahan bakar, sedangkan katoda berfungsi sebagai penuplai oksigen. Selain itu pada *fuel cell* terdapat elektrolit yang berfungsi sebagai penggerak ion-ion yang akan mengalir dari anoda ke katoda (Zaidi dkk, 2009).

Fuel cell umumnya diklasifikasikan berdasarkan operasi kondisi (misal suhu), bentuk dan ukuran *fuel cell* (misal skala sistem dan kegunaan), dan jenis elektrolit polimer yang digunakan. Berikut ini adalah ada enam jenis *fuel cell* yang sering digunakan, diantaranya:

1. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC)
2. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)
3. Alkaline Fuel Cells (AFC)
4. Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)
5. Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)
6. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) (Zaidi dkk, 2009).

Fuel cell menghasilkan energi listrik dari reaksi redoks antara oksigen dengan hidrogen. Energi listrik yang dihasilkan dalam sistem PEMFC yaitu reaksi elektrokimia yang melibatkan gas

seperti hidrogen, metanol, dan etanol. Reaksi yang terjadi di *fuel cell* dijelaskan sebagai berikut:



Gambar 2.1 Skema kerja sel bahan bakar

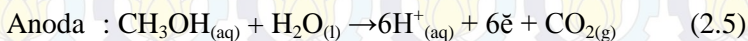
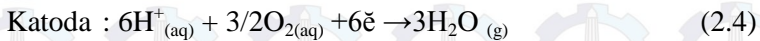
Ion-ion hidrogen mengalir dari anoda ke katoda dengan perantara membran elektrolit yang menghasilkan energi listrik dan hasil samping berupa air (H.J. Kim dkk, 2004). Dari keenam jenis fuel cell yang paling banyak diaplikasikan yaitu DMFC dan PEMFC. Terlihat bahwa penggunaan PEMFC meningkat dari tahun 2008 sampai 2012. Pada tahun 2012 mencapai 70,9 unit dengan daya sebesar 73,8 MW yang di gunakan mayoritas dalam bidang industri *portable* (Carter dkk, 2012).

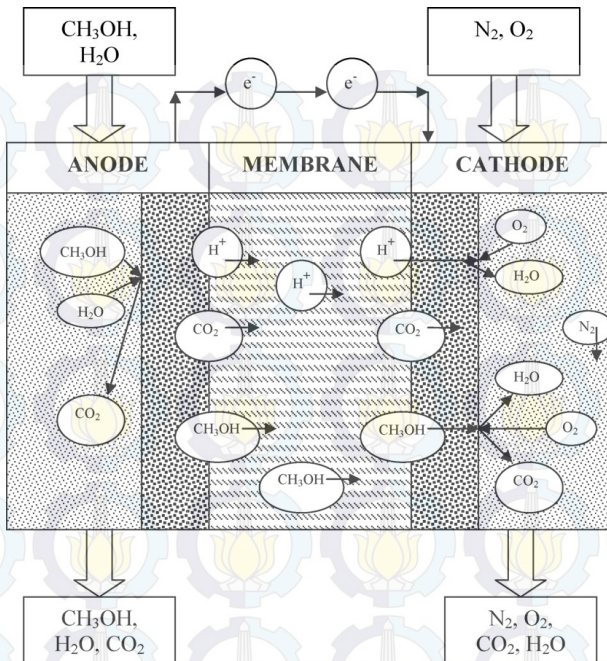
2.2 Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

DMFC merupakan jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton sebagai penghubung katoda dan anoda. DMFC merupakan *fuel cell* yang hampir sama dengan PMFC, yang membedakan dari keduanya pada DMFC bahan bakar yang digunakan adalah metanol sedangkan pada PEMFC menggunakan bahan bakar gas yang kaya dengan hidrogen (zaidi dkk, 2009).

Prinsip kerja dari DMFC metanol dan air dimasukkan dalam anoda dengan kecepatan konstan. Tumbukan dengan katalis mengakibatkan metanol terjadi reaksi konversi menjadi proton (H^+), elektron dan gas CO_2 . Elektron yang dihasilkan dilewatkan melalui sirkuit sehingga listrik dapat terukur. Sedangkan proton bergerak melalui membran dari anoda ke katoda yang kemudian bereaksi dengan oksigen menghasilkan uap air.

Reaksi yang terjadi pada anoda menghasilkan elektron yang akan melewati sirkuit luar menuju katoda. Pada saat di katoda proton akan bereaksi dengan oksigen disempurnakan dengan pembentukan molekul air. Reaksi yang terjadi pada DMFC sebagai berikut:





Gambar 2.2 Skema Kerja DMFC (Üçtuğ dan Holmes, 2011)

Keuntungan dari *fuel cell* berbahan bakar metanol adalah mudah disimpan, menghasilkan densitas energi yang tinggi, ramah lingkungan, sumber melimpah serta desain reaktor yang sederhana. Metanol mempunyai sifat elektrokimia sama dengan bahan bakar fosil, sehingga sangat besar kemungkinan metanol digunakan dalam kendaraan bermotor (bagotsky, 2006).

2.3 Membran Untuk DMFC

Membran merupakan komponen utama dalam DMFC. Membran yang digunakan dalam DMFC harus memenuhi beberapa kriteria diantaranya mempunyai permeabilitas metanol rendah, konduktivitas proton tinggi, kestabilan kimia dan termal tinggi, serta tidak mudah teroksidasi (Tripathi dan Shahi, 2011).

Membran yang sering digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran Nafion. Membran Nafion merupakan membran

polimerelektrolit yang mempunyai rantai utama berupa Teflon dengan gugus sulfonat. Membran Nafion memiliki struktur berfasa ganda, yaitu fasa hidrofilik dan hidrofobik. Fasa hidrofilik dapat meningkatkan penghantar proton melewati membran, sedangkan fasa hidrofobik dapat mencegah metanol melewati membran (Bose, 2011).

Membran ini tidak menunjukkan kinerja yang baik dalam DMFC karena mempunyai permeabilitas yang tinggi serta kinerja membran akan menurun pada suhu diatas 100°C (Seo dkk, 2009). Permeasi metanol pada saat pengoperasian DMFC akan mengganggu jalanya reaksi pada katoda dan berdampak pada jumlah energi yang dihasilkan akan menurun. Metanol yang masuk di katoda akan teroksidasi membentuk gas CO dan CO₂. Hal tersebut yang akan menyebabkan depolarisasi elektroda. Dengan adanya CO akan mengotori katalis yang ada pada katoda sehingga konsumsi O₂ oleh katalis akan menurun (Seo dkk, 2009).

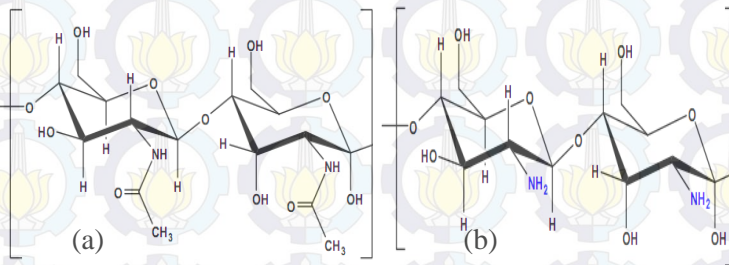
2.4 Membran Komposit

Membran komposit merupakan hasil dari penyampuran dua material atau lebih yang bertujuan untuk memperbaiki sifat dibandingkan dengan sifat dari masing-masing materialnya. Komposit terdiri dari dua unsur utama yaitu sebagai penguat (*reinforcement*) dan bahan pengikat (*matrix*) (Suharmono dan Wildan, 2008).

Membran komposit digunakan untuk mendapatkan membran yang mempunyai sifat yang cocok untuk aplikasi DMFC. Contoh membran komposit yang digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran PVA dikompositkan dengan *multy wallet* CNT dan MMT dengan pengikat silang asam sulfat mempunyai permeabilitas metanol $2,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan konduktivitas proton 10^{-2} S/cm (Maiti dkk, 2011).

2.5 Kitosan

Kitosan diperoleh dari reaksi kitin dengan larutan basa kuat (NaOH) dengan cara deasetilasi. Kitosan mempunyai fasa amorf berwarna putih kekuningan, kitosan merupakan bahan tidak beracun, *biodegredeble* dan lain-lain. Kitosan telah banyak diteliti terutama untuk aplikasi membran, kitosan merupakan bahan membran yang baik untuk dibentuk film tipis karena mempunyai sifat mekanik yang tinggi, sehingga cocok digunakan untuk aplikasi sel bahan bakar (Smitha dkk, 2006).



Gambar 2.3 (a) kitin (b) kitosan

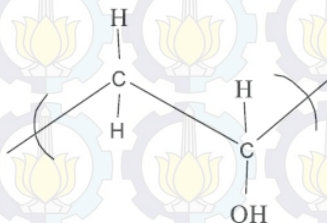
Kitosan larut dalam pH dibawah 6 dengan derajat deasetilasi minimal 50%. Kitosan dapat larut dalam air dengan pH 7 dengan bantuan gliserol-2-fosfat. Larutan akan berbentuk gel pada suhu 40°C dan stabil pada suhu kamar dengan pH 7-7,1 (Rinaudo, 2006).

Kitosan dapat bertindak sebagai membran penukar proton dikarenakan adanya gugus $-NH_2$ pada kitosan (Wan dkk, 2003). Adanya gugus hidroksil dan amino dalam kitosan menjadikan kitosan bersifat hidrofilik dan untuk aplikasi DMFC membran kitosan harus dimodifikasi karena masih mempunyai permeabilitas metanol yang tinggi dan konduktivitas yang rendah (Wan dkk, 2003). Mengurangi tingkat permeabilitas dan meningkatkan konduktivitas membran kitosan dilakukan berbagai penelitian diantaranya dengan memodifikasi kitosan dengan material yang dapat meningkatkan konduktivitas proton dan menurunkan permeabilitas metanol. Material tersebut diantaranya

silica, zeolite, zirconia, dan senyawa anorganik lainnya (Wu dkk, 2007).

2.6 Poli Vinil Alkohol

Poli vinil alkohol merupakan polimer $(C_2H_4O)_n$ dengan nilai n rata-rata 500-5000. Berbagai berat molekul PVA telah dijual secara komersial. Dilihat secara fisik PVA berbentuk serbuk putih sampai krem. PVA merupakan bahan yang tidak berbau, larut dalam air panas dan kelarutan meningkat seiring dengan penurunan berat molekulnya (The Merck index XI Ed no.7562 halaman 1208).



Gambar 2.4 Struktur Poli Vinil Alkohol

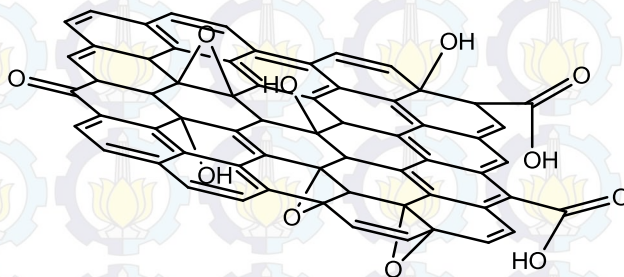
PVA merupakan bahan yang baik untuk dibuat membran untuk aplikasi DMFC. Karena mempunyai kestabilan kimia yang tinggi, fleksibilitas yang tinggi, *biodegredeble*, selektif terhadap air dan untuk skala produksi yang tinggi lebih murah dibandingkan dengan membran Nafion (Maiti dkk, 2011).

Binsu dkk (2006) membuat membran komposit PVA yang ditambah kitosan dan dimodifikasi dengan *phosponic acid*. Hasil menunjukkan bahwa membran komposit PVA/kitosan mempunyai tingkat serapan air lebih tinggi dibandingkan dengan Nafion. Pada membran komposit PVA/kitosan, serapan air meningkat seiring dengan meningkatnya suhu dan kandungan PVA dengan presentase penyerapan sebesar 65,03 % (50 % wt PVA pada suhu 95°C). begitu pula dengan nilai dari konduktivitas proton dan permeabilitas metanol mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya PVA. Nilai konduktivitas proton membran PVA/kitosan masih lebih rendah dibandingkan dengan membran

Nafion, tapi permeabilitas membran PVA/kitosan jauh lebih rendah dibandingkan dengan membran Nafion (Binsu dkk, 2006).

2.7 Grafit Oksida

Grafit oksida merupakan hasil sintesis dari grafit yang dimodifikasi Hummers dan metode Offeman (Hummers dan Offeman, 1958). Grafit sudah banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang diantaranya untuk meningkatkan sifat mekanik dan yang bersangkutan tentang kelistrikan (Kelly, 1981).



Gambar 2.5 Struktur Grafit Oksida

Baru-baru ini peneliti mengembangkan grafit untuk membran penukar proton yang diaplikasikan dalam DMFC. Lin dan Lu (2013) melaporkan hasil penelitiannya yaitu mencampur grafit oksida dengan variasi 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, dan 2% berat dengan PVA, membran PVA dengan penambahan grafit oksida sebanyak 1,5% menunjukkan permeabilitas metanol yang paling rendah, tetapi konduktivitas proton akan menurun dengan penambahan grafit oksida lebih dari 1,5% (Lin dan Lu, 2013).

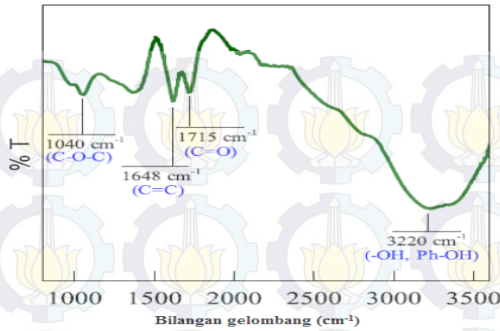
2.8 Karakterisasi Membran Dan Grafit Oksida

Karakterisasi membran merupakan hal yang penting untuk mengetahui sifat dan kinerja membran. Karakterisasi yang dilakukan untuk mengetahui sifat fisik dapat dilakukan dengan menggunakan TGA, dan uji tarik. Sedangkan sifat kimia membran dapat dikarakterisasi konduktivitas proton. Karakterisasi pembuatan Grafit oksida dapat dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus yang telah terbentuk.

2.9 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

FTIR merupakan metode analisis berdasarkan vibrasi pada sebuah molekul. Dua metode instrumental dari spektroskopi IR (inframerah) dan Fourier transform (FT). IR yaitu metode dispersive yang lebih tua, dimana prisma dari kisi digunakan untuk mendispersikan radiasi IR, sedangkan metode Fourier transform merupakan metode yang lebih baru, yang menggunakan prinsip interferometri. Keunggulan dari FTIR yaitu perkembangan spektrum yang cepat, kemampuan untuk menyimpan dan memanipulasi data karena memiliki computer yang terdedikasi, dan hanya membutuhkan sedikit sampel untuk diuji.

Spektrum infra merah diperoleh dari radiasi infra merah yang dilewatkan melalui sampel menentukan fraksi dari tumbukan radiasi yang diserap pada energi tertentu. Spektra muncul berdasarkan tingkat frekuensi vibrasi sampel. Dalam IR gugus fungsi dapat ditentukan dengan melihat bilangan gelombang. Pada penelitian ini FTIR digunakan untuk mengetahui sintesis dari grafit menjadi grafin oksida dengan mengidentifikasi gugus fungsi yang telah terbentuk.



Gambar 2.6 Spektra FTIR Grafit Oksida

Spektra FTIR diatas menunjukkan telah terbentuknya grafit oksida. Pada puncak daerah serapan 3220 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus -OH , pada puncak daerah serapan 1715 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus karbonil, pada bilangan gelombang 1648 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus $\text{C}=\text{C}$, dan pada puncak serapan bilangan gelombang 1040 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-O-C (Paneri dkk, 2014).

2.10 Uji Tarik

Uji tarik dilakukan untuk menentukan sifat mekanik membran. Dengan mengetahui nilai *break elongation*, *max stress*, dan *modulus* maka dapat diketahui membran yang mempunyai keelastisan dan kekuatan yang baik untuk aplikasikan sebagai membran.

Yang dan Chiu (2012) melaporkan hasil penelitiannya membandingkan *elongation* dan *tensile strength* dari membran PVA dan PCS91 (PVA/kitosan (9/1) ditunjukkan dari tabel berikut

Tabel 2.1 Hasil tensile strength membran

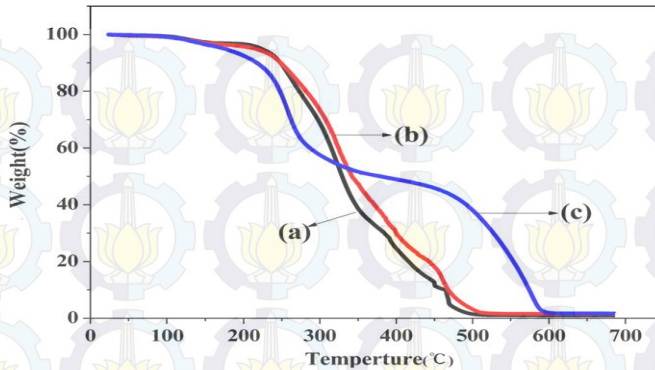
Sampel	<i>Tensile Strength</i> (N/mm ²)	<i>Elongation</i> (%)
PVA	35 ± 2	227 ± 10
PCS91	43 ± 2	155 ± 8
PCS91-1h	44 ± 2	71 ± 12
PCS91-2h	45 ± 1	30 ± 9
PCS91-3h	46 ± 2	26 ± 8
PCS91-4h	45 ± 1	21 ± 5

Tabel 2.1 menunjukkan bahwa membran PVA mempunyai *elongation* lebih tinggi dibandingkan membran komposit PVA/kitosan, tetapi *tensile strength* membran komposit PVA/kitosan menunjukkan hasil yang lebih bagus dibandingkan membran PVA. Efek dari ikat silang membran komposit menggunakan glutaraldehid menunjukkan penurunan *elongation* yang semula 115 ± 8 setelah diikat silang selama 1 jam turun jadi 71 ± 12. Sama halnya dengan variasi waktu ikat silang, semakin lama proses ikat silang *elongation* membran semakin turun. Sedangkan variasi lama ikat silang tidak begitu berpengaruh terhadap nilai *tensile strength*.

2.11 *Thermogravimetri Analysis* (TGA)

TGA merupakan teknik pengukuran variasi berat sampel sebagai fungsi dari suhu dalam pengondisian atmosfer. TGA digunakan untuk mengetahui perubahan berat sampel terhadap pemanasan. Pada TGA menggunakan atmosfer inert (dialiri N₂) yang bertujuan agar sampel tidak mengalami oksidasi saat *running* atau terjadi reaksi yang lain. Sampel membran TGA digunakan untuk mengetahui stabilitas dan perilaku dekomposisi termal dengan laju pemanasan 5°C/menit sampai 20°C/menit. Membran fuel cell yang baik mampu beroperasi pada suhu >100°C (Ahmad dkk, 2010).

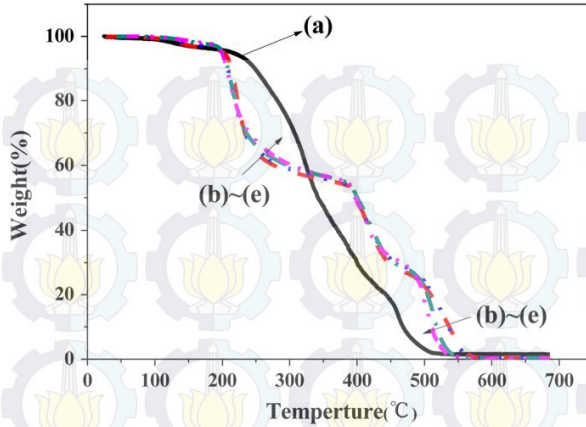
Yang dan Chiu (2012) melaporkan hasil TGA dari membran PVA, komposit PVA/kitosan, dan kitosan sebagai berikut



Gambar 2.7 Hasil TGA (a) PVA (b) PCS91 (c) kitosan (Yang dan Chiu, 2012)

Gambar 2.7 menunjukkan bahwa membran kitosan terdegradasi pertama pada suhu sekitar 180°C-260°C yang disebabkan karena degradasi rantai samping kitosan. Degradasi kedua ditunjukkan pada suhu sekitar 450°C-560°C yang menunjukkan bahwa kitosan mengalami degradasi pada rantai utama. Presentase degradasi maksimum kitosan pada suhu 240°C-460°C. Stabilitas termal membran komposit PVA/kitosan meningkat dibandingkan dengan membran PVA murni.

Gambar 2.8 menunjukkan pengaruh lama ikat silang membran PCS91 dengan glutaraldehid. Dari kurva TGA membran tersebut tidak menunjukkan hasil yang signifikan mengenai perbedaan lama ikat silang.



Gambar 2.8 Kurva TGA (a)PCS91 (b)PCS91-G 1h (c) PCS91-G 2h (d)PCS91-G 3h (e) PCS91-G 4h

2.12 Konduktivitas Proton

Uji konduktivitas proton merupakan uji yang sangat penting dalam membran untuk DMFC. Uji ini dilakukan untuk mengetahui seberapa besar kemampuan membran untuk menghantarkan proton. Semakin mudah menukar proton membran akan semakin bagus untuk diaplikasikan pada *fuel cell* (Ariyanti, 2013).

Konduktivitas proton dapat diukur dengan beberapa metode diantaranya dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) (Rahmatulloh, 2013). Hasil pengukuran yang didapat adalah R, dari nilai R dapat ditentukan besar konduktivitas proton dengan menggunakan persamaan 2.6

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2.6)$$

Dimana σ adalah konduktivitas proton ($S \text{ cm}^{-1}$) L (cm) adalah ketebalan dan A (cm^2) merupakan luas permukaan membran.

2.13 Water Uptake dan Methanol Uptake

Uji *water uptake* dan *methanol uptake* dilakukan untuk mengetahui tingkat serapan membran terhadap air dan metanol. Karena dua sifat ini sangat berpengaruh dalam kinerja dalam sel bahan bakar. Tingkat *water uptake* berhubungan erat dengan konduktivitas proton sedangkan *methanol uptake* berhubungan dengan permeabilitas metanol (Marita, 2011). Semakin besar *water uptake* akan menghasilkan konduktivitas proton dan apabila *methanol uptake* besar akan memperbesar permeabilitas metanol. Namun dari beberapa penelitian menunjukkan penurunan konduktivitas proton seiring dengan peningkatan *water uptake*.

Perpindahan massa cairan terjadi melalui mekanisme difusi tetapi penyerapan juga memiliki pengaruh besar dalam kasus-kasus tertentu (Baker, 2004). Pada pengukuran *water uptake* membran direndam dalam air selama 24 jam, dan direndam dalam metanol 5M selama 24 jam untuk menentukan *methanol uptake* dan ditulis sebagai (*Wwet*). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan (2.7 dan 2.8)

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.7)$$

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.8)$$

(Nur, 2014)

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

Peralatan dan bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini diantaranya

3.1.1 Alat

Gelas beker, *magnetic stirrer*, spatula, gelas ukur, pipet volume, botol semprot, propipet, kertas saring, kaca arloji, pH meter, pipet tetes, thermometer, alat uji TGA, *tesil strength* (stograph VG10-E). *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan *Impedance Analyzer* (Aglient™ E4980A).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan dari lipi, Poli vinil alkohol dari Merck, asam asetat, serbuk grafit sintetik dari Merck, NaNO_3 dari Merck, H_2SO_4 , KMnO_4 dari Merck, H_2O_2 dari Merck, HCl dari Merck, tri-sodium sitrat dari Merck, dan air demineral.

3.2 Sintesis Grafit oksida

Grafit oksida dibuat dari serbuk grafit, 2 gram serbuk grafit di masukan dalam gelas beker 2 L. Kemudian 2 gram NaNO_3 dan 92 mL H_2SO_4 98% ditambahkan dalam gelas yang telah berisi grafit dan di diaduk dalam penangas es selama 1 jam. Kemudian campuran dibiarkan sekitar 30 menit agar suhu konstan 30°C . Kemudian 6 gram KMnO_4 ditambahkan secara bertahap disertai dengan penambahan 92 mL air demineralisasi. Kemudian campuran di aduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Selanjutnya campuran ditambahkan air demineral sebanyak 140 mL dan H_2O_2 sebanyak 20 mL. Kemudian campuran disentrifugasi untuk memisahkan endapan dan filtratnya. Endapan yang didaapat dicuci menggunakan HCl 3%. Kemudian endapan dicuci kembali dengan air demineral sampai

pH netral. Kemudian endapan di oven pada suhu 100°C selama 24 jam. Hasil yang didapat diuji dengan IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk.

3.3 Karakterisasi Grafit Oksida dengan FTIR

FTIR digunakan untuk mengetahui adanya gugus fungsi pada grafit oksida dan grafit. Sampel yang akan dianalisis dicampur dengan KBr dan dihaluskan kemudian dibuat pelet. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} untuk mengetahui gugus fungsi -OH, karbonil, karboksilat, dan C=C (Lin dan Lu, 2013).

3.4 Penentuan komposisi PVA/kitosan

Membran komposit PVA/Kitosan dibuat dengan variasi massa (1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1). Serbuk PVA dilarutkan dalam air demineral sebanyak 4% m/v dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C, serbuk kitosan dilarutkan kedalam asam asetat sebanyak 2 % m/v dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Kedua larutan kemudian dicampur dan diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 3 jam sampai larutan homogen. Kemudian larutan dituang ke cetakan membran dan ditunggu sampai membran kering dan mengelupas. Kemudian membran di ikat silang dengan menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit. Trisodium sitrat dilarutkan dalam air demineral sebanyak 5% pada pH 5 dan suhu 4°C (HCl digunakan untuk mengondisikan pH 5). Membran yang telah terikat silang dikarakterisasi menggunakan TGA dan diuji tarik.

3.5 Karakterisasi membran dengan menggunakan uji tarik

Membran di uji tarik menggunakan alat (stograph VG10-E) untuk mengetahui sifat mekanik. Membran yang akan diuji dipotong kecil-kecil (15cm x 2,5 cm) panjang pengujian alat ukur adalah 10 cm dan kecepatan pengujian 50 mm/ menit. Semua membran diuji dalam suhu ruang.

3.6 Karakterisasi membran dengan TGA

Membran komposit PVA/Kitosa dengan variasi (1:5, 2:3, 3:3, 4:2, 5:1) yang terikat silang trisodium sitrat diuji termal menggunakan TGA. Membran diambil 5-10 mg kemudian dikarakterisasi dengan laju kenaikan suhu 5°C per menit dari suhu 25°C sampai 250°C pada atmosfer nitrogen.

3.7 Pembuatan membran PVA/kitosan/Grafin oksida

Membran komposit PVA/kitosan/Grafin oksida dibuat dengan mendispersikan grafit oksida sebanyak (0% , 0,5% , 1%, 1,5%, dan 2%) dari berat total PVA dan kitosan dalam air demineral di *ultrasonic cleaner* selama 6 jam. Kemudian PVA sebanyak 3,088 gram dilarutkan dalam 78 mL air demineral dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Kitosan sebanyak 0,56 gram dilarutkan dalam 29 mL asam asetat 2% diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Setelah PVA larut ditambahkan grafin oksida dan diaduk selama 15 menit. Larutan kitosan dicampurkan dalam campuran PVA/Grafin oksida dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C. Kemudian larutan dituang dalam cetakan membran dan dibiarkan sampai kering dan mengelupas kurang lebih 17 hari. Setelah membran terbentuk dilakukan ikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit pada suhu 4°C dan pH 5. Kemudian membran diuji *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton.

3.8 Uji *water uptake* dan *methanol uptake*

Membran yang akan di uji *water uptake* dan *metanol uptake* dikeringkan selama 24 jam pada suhu ruang, lalu ditimbang dan dicatat sebagai (*Wdry*). Membran yang diketahui massanya direndam dalam air demineral dan metanol 5M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran yang basah dilap dengan tisu dan segera ditimbang dan dicatat sebagai (*Wwet*). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (3.2)$$

3.9 Pengukuran konduktivitas proton

Konduktivitas proton membran dalam arah melintang diukur dalam sel konduktivitas dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) (Agilent™ E4980A). Membran yang akan di uji direndam dalam air demineral selama 1 jam terhidrasi. Kemudian membran langsung diukur dalam keadaan basah (terhidrasi) pada suhu 20°C. Pengukuran dilakukan pada frekuensi 20 Hz sampai 2×10^6 Hz. Kemudian konduktivitas proton membran (σ , S cm^{-1}) dapat dihitung dengan persamaan 3.3

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (3.3)$$

Di mana L (cm) adalah ketebalan membran, s adalah lebar elektroda (0,4 cm), dan d adalah jarak elektroda (1,5 cm), sedangkan R adalah tahanan membran (Ramadhan dkk, 2012).

BAB IV

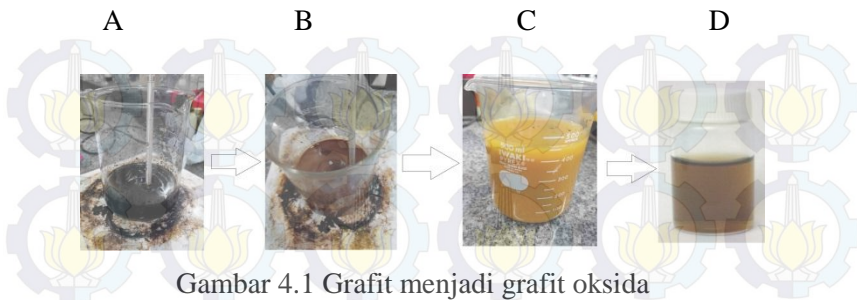
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk membuat membran komposit polimer elektrolit berdasar kitosan dan polivinil alkohol yang ditambahkan grafin oksida dengan variasi tertentu yang terikat silang trisodium sitrat. Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap yaitu sintesis grafit oksida, karakterisasi grafit oksida menggunakan FTIR, mencari komposisi membran komposit PVA/kitosan yang paling bagus ditinjau dari segi termal dan mekanik yang di uji menggunakan TGA dan uji tarik, pembuatan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida, penentuan *water uptake* dan *methanol uptake*, serta uji konduktivitas proton pada suhu 20°C.

4.1 Sintesis Grafit Oksida

Pada penelitian ini digunakan grafit sintetik dari Merck sebagai bahan dasar pembuatan grafit oksida. Grafit berbentuk serbuk hitam yang halus (150 μm). Grafit oksida disintesis menggunakan metode Hummers dan Offeman's (1958).

Grafit oksida yang telah terbentuk dapat dilihat dari perubahan warna larutan pada Gambar 4.1. Saat KMnO_4 ditambahkan pada campuran, warna berubah dari hijau tua (Gambar 4.1 A) menjadi coklat (Gambar 4.1 B). Setelah H_2O_2 dan air demineral ditambahkan dalam campuran, warna berubah menjadi kuning terang (Gambar 4.1 C). Selanjutnya endapan dicuci menggunakan HCl 3% dan dicuci kembali dengan air demineral sampai pH netral campuran berwarna coklat (Gamabar 4.1 D).



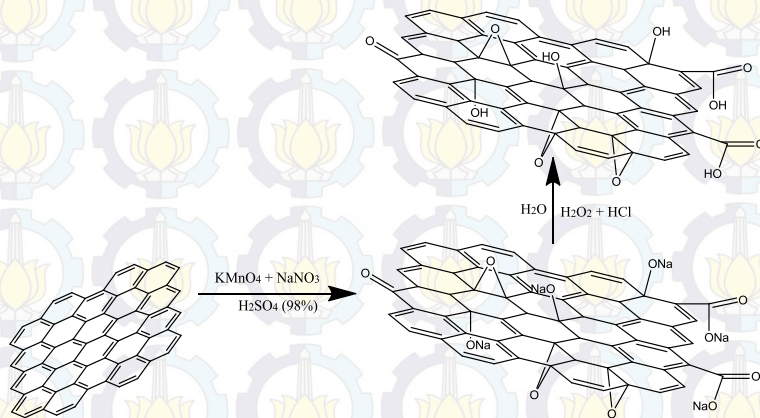
Gambar 4.1 Grafit menjadi grafit oksida

Reaksi yang terjadi pada sintesis grafit oksida ditunjukkan pada Gambar 4.2. Pada proses oksidasi karbon biasanya digunakan bahan HNO₃, H₂SO₄, KMnO₄, H₂O₂, HCl yang menghasilkan produk grafit oksida dengan penambahan gugus fungsi seperti asam karboksilat, gugus epoksida dan gugus hidroksil (Hou, dkk 2008). Grafit dioksidasi menggunakan KMnO₄ dan NaNO₃ dalam H₂SO₄ (98%) sedangkan H₂O₂ digunakan untuk memurnikan grafit oksida dari sisa-sisa oksidator. Endapan yang didapat dicuci menggunakan HCl 3% yang berfungsi untuk menghilangkan ion logam dari sisa oksidator. Selanjutnya endapan yang didapat dicuci dengan air demineral sampai pH netral. Dari penelitian sebelumnya mengatakan peroksida (H₂O₂) digunakan untuk memurnikan grafit oksida, tetapi tidak dapat menghilangkan ion logam sehingga digunakan HCl sebagai penghilang ion logam (Wang dkk, 2007). KMnO₄ yang ditambahkan akan beraksi dengan H₂SO₄ membentuk oksidator kuat. Reaksi yang terjadi antara KMnO₄ dengan H₂SO₄ ditunjukkan pada persamaan 4.1 dan 4.2.



Mn₂O₇ merupakan oksidator yang lebih kuat/sangat reaktif dibandingkan dengan KMnO₄ dan akan meledak pada suhu diatas

55°C (Dreyer dkk, 2010). Oleh sebab itu saat KMnO_4 ditambahkan disertai dengan penambahan air dimineral sebanyak 92 mL agar suhu reaksi stabil dibawah 55°C.



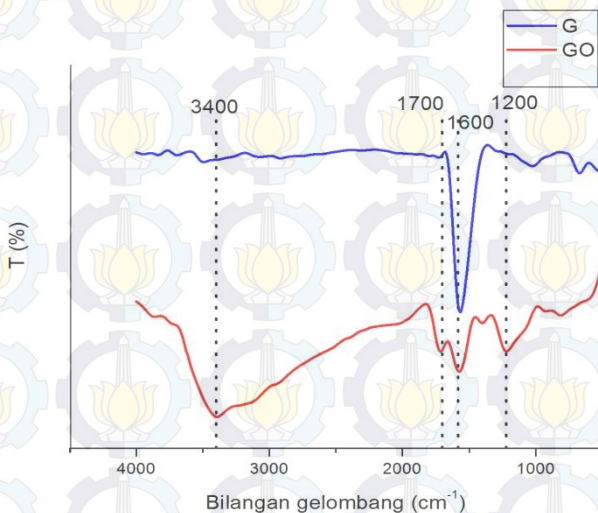
Gambar 4.2 Reaksi oksidasi Grafit (Zou dkk, 2013)

4.1.1 FTIR Grafit dan Grafit Oksida

Keberhasilan sintesis grafit oksida juga diperkuat dengan data hasil FTIR. Preparasi uji FTIR dilakukan dengan menghaluskan grafit/grafit oksida yang akan dianalisis dan dicampur dengan KBr yang kemudian dibuat pelet. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} .

Spektra FTIR yang didapat (Gambar 4.3) menunjukkan perbedaan antara grafit oksida dengan grafit. Pada grafit hanya muncul satu puncak di bilangan gelombang 1600 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus C=C aromatik. Setelah dioksidasi diperoleh puncak melebar pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan O-H. Hal tersebut menunjukkan bahwa O-H yang terdapat dalam grafit oksida mempunyai ikatan hidrogen. Daerah serapan 1700 cm^{-1} dan 1600 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* karbonil dan ikatan C=C aromatik, pada puncak serapan sekitar 1200 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-OH. Munculnya puncak-

puncak baru dan berbeda mengidentifikasi bahwa grafit setelah di oksidasi (grafit oksida) mengalami penambahan gugus fungsi dan ikatan-ikatan baru.



Gambar 4.3 Spektra FTIR Grafit (G) dan Grafit Oksida (GO)

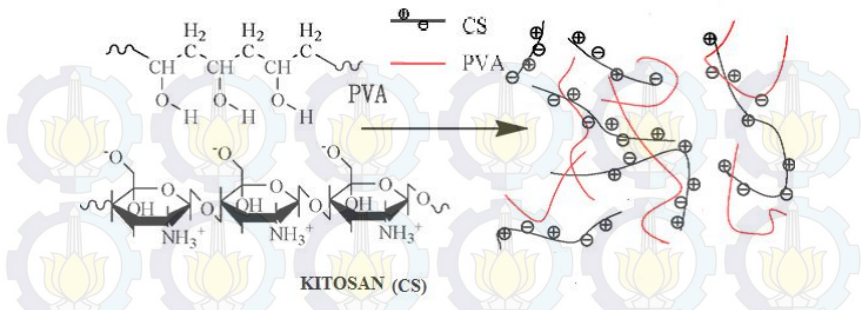
Puncak-puncak spektra FTIR yang didapat sama dengan hasil sintesis grafit oksida yang telah dilakukan sebelumnya. Muncul puncak melebar pada daerah serapan $3050-3220\text{cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus O-H, pada puncak daerah serapan 1715 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus karbonil, pada bilangan gelombang 1648 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus C=C aromatik, dan pada puncak serapan di bilangan gelombang 1040 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-O-C (Paneri dkk, 2014 dan Lin & Lu, 2013). Dari hasil uji FTIR puncak-puncak pada Gambar 4.3 sangat mendukung keterangan gugus-gugus pada sintesis grafit oksida pada Gambar 4.2.

4.2 Variasi Komposisi PVA/kitosan

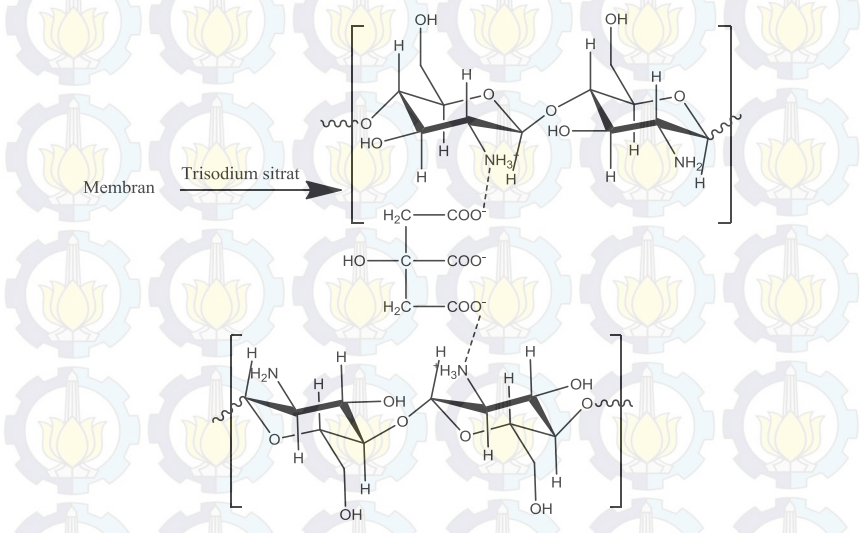
Membran PVA/Kitosan dibuat dengan melakukan lima variasi massa (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1)v/v untuk diuji sifat termal dan mekaniknya.

Membran komposit PVA/kitosan dibuat dengan melarutkan PVA sebanyak 4% m/v dalam air demineral dan kitosan sebanyak 2% m/v dalam asam asetat 2%. PVA dan kitosan dilarutkan pada suhu 70°C dan diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Kitosan dan PVA dilarutkan agar kedua bahan dapat mudah membentuk komposit. Kedua larutan dicampurkan dan di aduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C agar terbentuk larutan yang homogen. Selanjutnya larutan dicetak untuk pembuatan membran.

Larutan dicetak dalam cetakan mika dan didiamkan selama 17 hari. Setelah membran kering dan mengelupas dari cetakan mika, membran diikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit. Campuran PVA dengan kitosan ditunjukkan seperti Gambar 4.4 (Zhang dkk, 2009). Pada penelitian ini menunjukkan membran yang telah terikat silang mempunyai tekstur lebih keras dibandingkan membran sebelum diikat silang. Hal ini dikarenakan adanya interaksi antara gugus-gugus aktif pada membran dengan gugus-gugus aktif pada ikat silang membentuk ikatan hidrogen. interaksi membran dengan trisodium sitrat ditunjukkan pada Gambar 4.5 (Pierog dkk, 2009). Ikat silang membran bertujuan agar membran tidak mudah larut dalam pelarut asam. Setelah proses ikat silang membran dicuci dengan air demineral sampai pH netral.

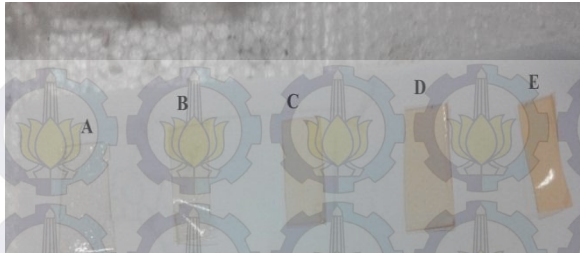


Gambar 4.4 Campuran PVA/kitosan (Zhang dkk, 2009)



Gambar 4.5 Ikatan silang membran komposit PVA/Kitosan dengan trisodium sitrat (Pierog dkk,2009)

Gambar 4.6 menunjukkan variasi komposisi membran PVA/kitosan. Membran dengan jumlah PVA tinggi berwarna bening dan memiliki tekstur lebih lentur, dengan bertambahnya komposisi kitosan pada membran, menjadikan membran berwarna kuning dan memiliki tekstur lebih keras.



Gambar 4.6 Membran PVA/Kitosan a) 5:1, b) 4:2, c) 3:3, d) 2:4, e) 1:5

Membran yang diaplikasikan pada DMFC harus mempunyai ketahanan termal dan sifat mekanik yang tinggi. Karena membran nantinya diletakan diantara sel yang berisi metanol dan udara. Perbedaan densitas mengakibatkan adanya tekanan pada membran dan panas sebagai hasil samping reaksi. Oleh karena itu membran dikarakterisasi menggunakan TGA dan uji tarik untuk mengetahui ketahanan termal dan sifat mekanik.

4.2.1 Uji Kuat Tarik Membran

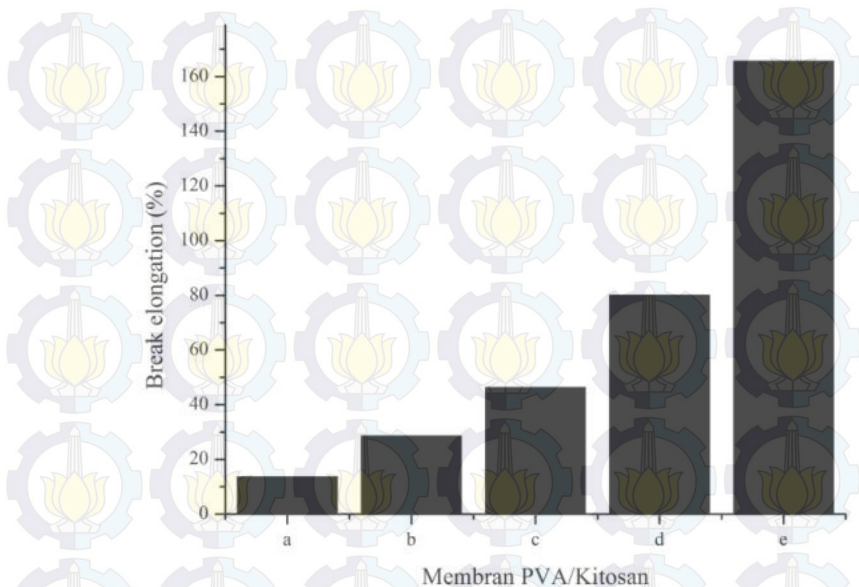
Preparasi uji tarik dilakukan dengan memotong membran kecil-kecil dengan ukuran (15 cm x 2,5 cm). Kemudian membran di uji tarik menggunakan alat (stograph VG 10-E). Uji tarik dilakukan pada suhu ruang dengan kecepatan 50 mm/ menit. Hasil *break elongation* dan *max stress* diolah dalam komputer.

Tabel 4.1 Data hasil uji tarik membran PVA/Kitosan

PVA/kitosan	<i>Break elon</i> (%)	<i>Max Stress</i> (Mpa)
1/5	13,60	39,8
2/4	28,53	32,1
3/3	46,22	26,1
4/2	79,97	30,7
5/1	165,58	30,3

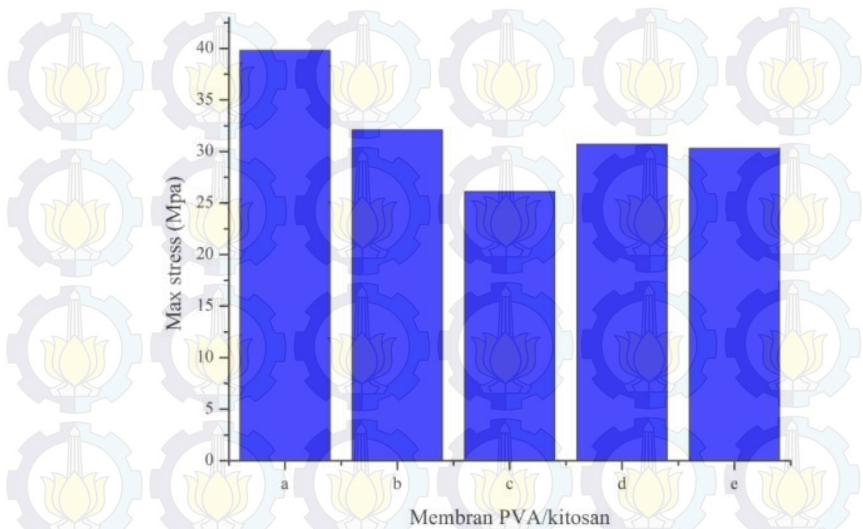
Data hasil uji tarik membran komposit PVA/kitosan ditunjukkan pada Tabel 4.1 bahwa semakin banyak jumlah PVA pada komposisi membran nilai *break elongation* semakin besar. Sedangkan nilai *max stress* membran akan meningkat dengan bertambahnya jumlah kitosan. Membran komposit PVA/kitosan 5/1 menunjukkan nilai *break elongation* paling besar yaitu 165,58%, dan nilai tersebut turun dengan pengurangan komposisi PVA dalam membran. Pada komposisi PVA/kitosan 1/5 menunjukkan nilai *max stress* paling besar yaitu 39,8 MPa dan nilainya akan menurun dengan menurunnya jumlah kitosan pada membran.

Gambar 4.7 menunjukkan pengaruh variasi massa PVA/kitosan terhadap nilai *break elongation*. Semakin banyak PVA yang ditambahkan pada membran nilai *break elongation* semakin besar. Hal ini dikarenakan sifat alami dari PVA yang mempunyai fleksibilitas tinggi mengakibatkan membran bersifat lebih elastis dan tidak getas. Dari penelitian sebelumnya mengatakan PVA merupakan bahan yang cocok digunakan sebagai membran untuk DMFC karena mempunyai stabilitas kimia dan fkeksibilitas yang baik (Maiti dkk, 2011).



Gambar 4.7 Break elongation membran PVA/kitosan (a) 1/5; (b) 2/4; (c) 3/3; (d) 4/2; (e) 5/1

Gambar 4.8 menunjukkan pengaruh variasi massa PVA/kitosan terhadap nilai *max stress*. Membran dengan komposisi lebih banyak kitosan akan memperbesar nilai *max stress*. Karena kitosan mempunyai sifat mekanik yang tinggi. Tetapi membran PVA/kitosan 3/3 menunjukkan nilai *max stress* lebih rendah dibandingkan dengan membran dengan variasi PVA/kitosan 4/2 dan 5/1. Hal ini dimungkinkan pada proses pencampuran PVA dengan kitosan kurang homogen, sehingga interaksi gugus aktif pada PVA dengan gugus aktif pada kitosan kurang maksimal.



Gambar 4.8 Max stress membran PVA/kitosan (a)1/5; (b)2/4; (c) 3/3; (d) 4/2; (e) 5/1

Membran dengan komposisi lebih banyak kitosan menunjukkan hasil uji tarik yang buruk terutama *break elongation*. Dengan penambahan PVA pada kitosan menghasilkan membran yang mempunyai sifat mekanik lebih baik. Penelitian sebelumnya mengatakan penambahan PVA pada membran kitosan dapat meningkatkan sifat mekanik pada membran. (Danwanichakul dan Sirikhajornnam, 2012).

4.2.2 Thermogravimetri Membran

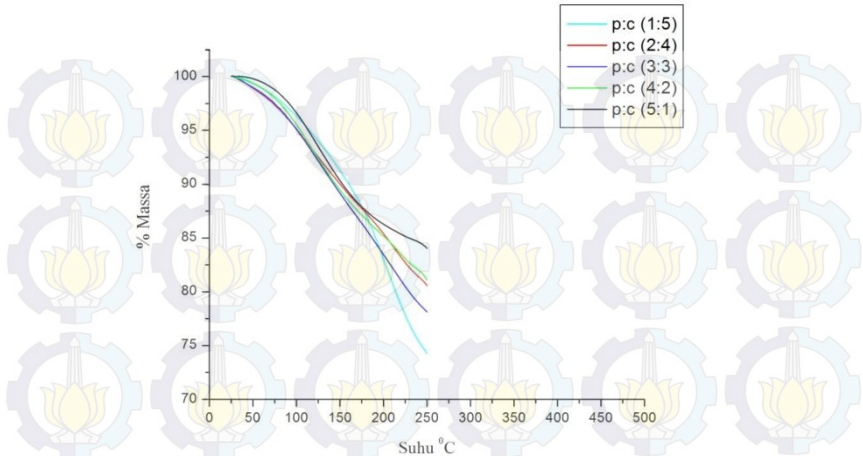
Preparasi uji membran dengan TGA dilakukan dengan memotong membran kecil-kecil (5-10 mg). Pengujian TGA dilakukan dengan kenaikan suhu 5°C per menit pada atmosfer nitrogen.

Tabel 4. 2 Peresentase *weihht loss* membran PVA/Kitosan

PVA : Kitosan	<i>Weight loss total</i> (%wt)
1 : 5	25,718
2 : 4	19,43
3 : 3	21,87
4 : 2	18,897
5 : 1	15,964

Persentase *weight loss* ditunjukkan pada Tabel 4.2. Membran dengan perbandingan jumlah PVA/Kitosan 5/1 menunjukkan persentase *weight loss* sebesar 15,964 %, 4/2 sebesar 18,897%, 3/3 sebesar 21,87%, 2/4 sebesar 19,43 dan 1/5 sebesar 25,718%. Dari data tersebut terlihat bahwa membran PVA/Kitosan dengan perbandingan massa 5/1 mempunyai nilai persentase *weight loss* paling kecil sehingga dapat diasumsikan bahwa membran tersebut mempunyai kestabilan termal lebih tinggi sampai suhu 250°C dibandingkan dengan membran komposit PVA/Kitosan dengan komposisi 4/2, 3/3, 2/4, 1/5. Hasil tersebut diperkuat dari hasil penelitian sebelumnya tentang membran kitosan, PVA, dan PVA/Kitosan dimana membran PVA mempunyai ketahanan termal lebih tinggi dibandingkan dengan membran kitosan (Yang dan Chiu, 2012).

Dari grafik hasil TGA (Gambar 4.9) menunjukkan dekomposisi membran PVA/Kitosan yang terikat silang trisodium sitrat sampai suhu 250°C. Membran mengalami satu tahap dekomposisi termal pada pengujian sampai suhu 250°C. Tahap dekomposisi terjadi pada rentang suhu 50-225°C menunjukkan hilangnya molekul air yang terabsorb didalam membran disertai dengan rusaknya rantai samping polimer pada membran (Smitha dkk, 2005).



Gambar 4.9 Grafik hasil TGA membran PVA/kitosan

Uji mekanik dan termal membran PVA/Kitosan dengan perbandingan 5/1 menunjukkan hasil yang paling bagus. Sehingga PVA/kitosan 5/1 dimodifikasi dengan penambahan variasi massa grafin oksida.

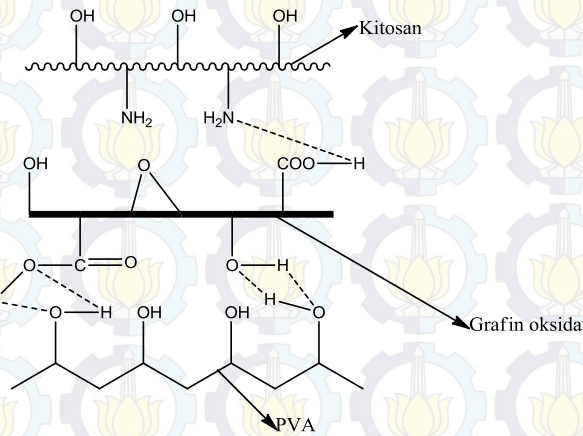
4.3 Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin oksida

Grafin oksida yang ditambahkan dalam PVA/Kitosan (5/1) dilakukan untuk mengetahui pengaruh grafin oksida dalam membran terhadap *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton. Variasi massa grafin oksida yang ditambahkan yaitu (0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%) berat membran.

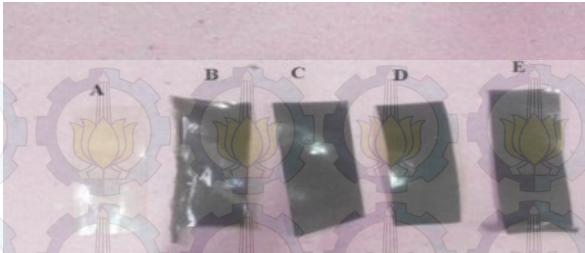
Tahap awal sintesis yaitu grafit oksida didispersikan dalam air demineral 1:1 (m/v) dengan bantuan *ultrasonic cleaner* selama 6 jam agar terbentuk grafin oksida. Kemudian PVA sebanyak 3,088 gram dilarutkan dalam 78 mL air demineral dan 0,56 gram kitosan dalam 29 mL asam asetat 2%. Masing-masing diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Keduanya dilarutkan agar mudah membentuk komposit polimer. Grafin oksida ditambahkan kedalam larutan PVA dan diaduk selama 15 menit. Kemudian larutan kitosan ditambahkan dalam campuran

PVA/grafin oksida dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C. Campuran menjadi kental dan siap dicetak dalam cetakan. Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida kering dan mengelupas selama 17 hari. Selanjutnya membran diikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit, kemudian dicuci menggunakan air demineral sampai pH netral.

Grafen oksida yang dicampurkan dalam membran komposit PVA/kitosan berperan sebagai filler organik. Ketiga bahan tersebut berinteraksi melalui gugus fungsi membentuk ikatan hidrogen seperti ditunjukkan pada Gambar 4.10 (Ye dkk, 2013 dan Yang dkk, 2010). Membran yang didapat ditunjukkan pada Gambar 4.11 semakin banyak jumlah grafen oksida dalam membran warna semakin hitam pekat.

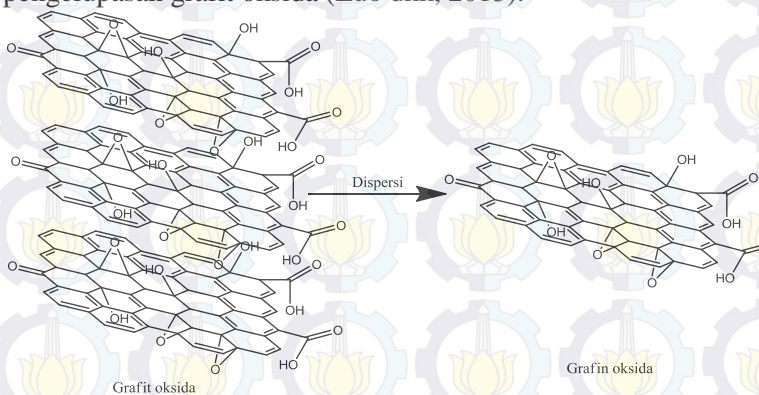


Gambar 4.10 Campuran PVA/kitosan/grafin oksida



Gambar 4.11 Membran PVA/Kitosan (5/1) dengan penambahan GO (0, 0,5, 1, 1,5 dan 2%)

Grafrit oksida didispersikan agar terbentuk grafina oksida. Dijelaskan pada Gambar 4.12 grafina oksida merupakan hasil dari pengelupasan grafita oksida (Zuo dkk, 2013).



Gambar 4.12 Dispersi grafita oksida menjadi grafina oksida

4.3.1 Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan/Grafita Oksida

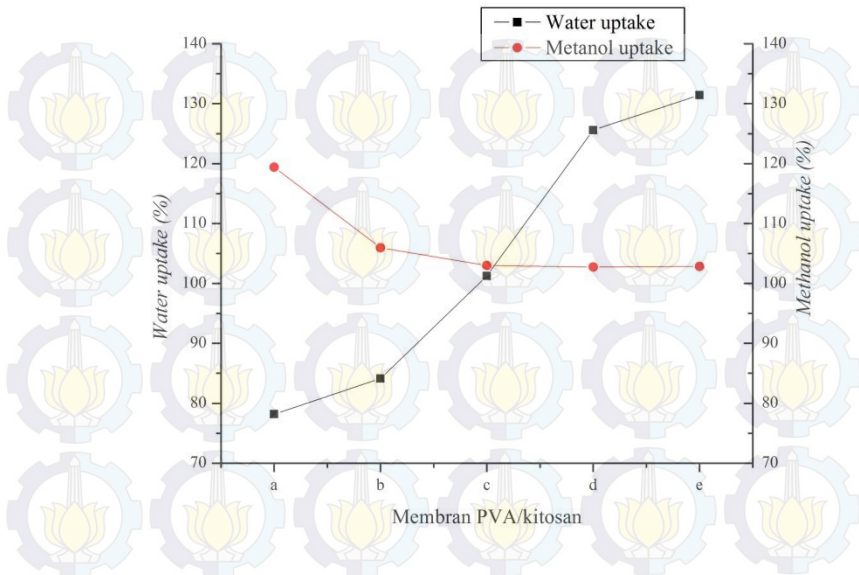
Nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran sangat penting untuk diketahui karena kedua sifat ini sangat berpengaruh terhadap kinerja sel bahan bakar. Semakin besar *water uptake* semakin besar pula konduktivitas proton begitupula dengan bertambah besarnya *methanol uptake* akan berdampak tingginya permeabilitas metanol (Marita, 2011).

Tabel 4.3 Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* membran PVA/kitosan dengan variasi grafin oksida

Grafin Oksida dalam Membran PVA/kitosan (5:1) (%)	<i>Water uptake</i> (%)	<i>Methanol uptake</i> (%)
0	78,18	119,38
0,5	84,13	105,97
1	101,25	102,97
1,5	125,61	102,76
2	131,45	102,83

Tabel 4.3 menunjukkan nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan/grafin oksida, dimana penambahan grafin oksida berbanding lurus dengan *water uptake* dan berbanding terbalik dengan *methanol uptake*. Persentase *water uptake* terbesar pada membran dengan variasi penambahan grafit oksida 2% sebesar 131,45% dengan nilai *methanol uptake* sebesar 102,83%.

Membran PVA merupakan membran yang hidrofilik dan mampu menyerap air sekitar 100% beratnya sendiri. Hal ini dikarenakan adanya ikatan hidrogen yang terbentuk antar gugus hidroksil pada rantai PVA yang dapat menahan sejumlah besar air. Selain itu PVA hidrogel dapat terbentuk sangat mudah karena adanya interaksi intramolekuler dan intermolekuler antara rantai PVA sendiri dan molekul air (Yang dkk, 2004). Sedangkan membran kitosan mempunyai nilai *water uptake* lebih rendah daripada membran PVA. Seperti yang sudah diketahui kitosan tidak dapat larut dalam air karena adanya ikatan hidrogen antara gugus amina (-NH₂) dan hidroksil (-OH) pada rantai kitosan terlalu kuat. Ketika kitosan dicampurkan dengan PVA membentuk membran komposit polimer, hidrofilisitas membran akan meningkat. Tingginya hidrofilisitas membran komposit PVA/kitosan mengakibatkan peningkatan *water uptake* (Svang-Ariyaskul dkk, 2006).



Gambar 4.13 *Water uptake* dan *Metanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan dengan kadar grafhin oksida (a) 0%, (b) 0,5, (c) 1%, (d) 1,5, (e) 2%.

Gambar 4.13 menunjukkan pengaruh penambahan grafhin oksida pada membran komposit PVA/kitosan berbanding lurus dengan *water uptake* dan berbanding terbalik dengan *metanol uptake*. Ketika grafhin oksida yang ditambahkan pada PVA/kitosan lebih dari 1% menunjukkan nilai *water uptake* lebih besar dibandingkan dengan *metanol uptake*. Hal ini mengindikasikan bahwa *water uptake* pada membran PVA/kitosan/Grafhin oksida diatas 1% lebih mendominasi daripada *methanol uptake*.

Peningkatan *water uptake* dikarenakan grafhin oksida yang bersifat hidrofilik mengakibatkan kurangnya volume bebas yang terjadi akibat adanya interaksi PVA/Kitosan dengan grafhin oksida sehingga *water uptake* pada membran meningkat (Lin dan Lu, 2013). Penambahan grafhin oksida yang bersifat hidrofilik kedalam komposit polimer PVA/Kitosan yang juga bersifat hidrofilik mengakibatkan terbentuknya membran yang memiliki

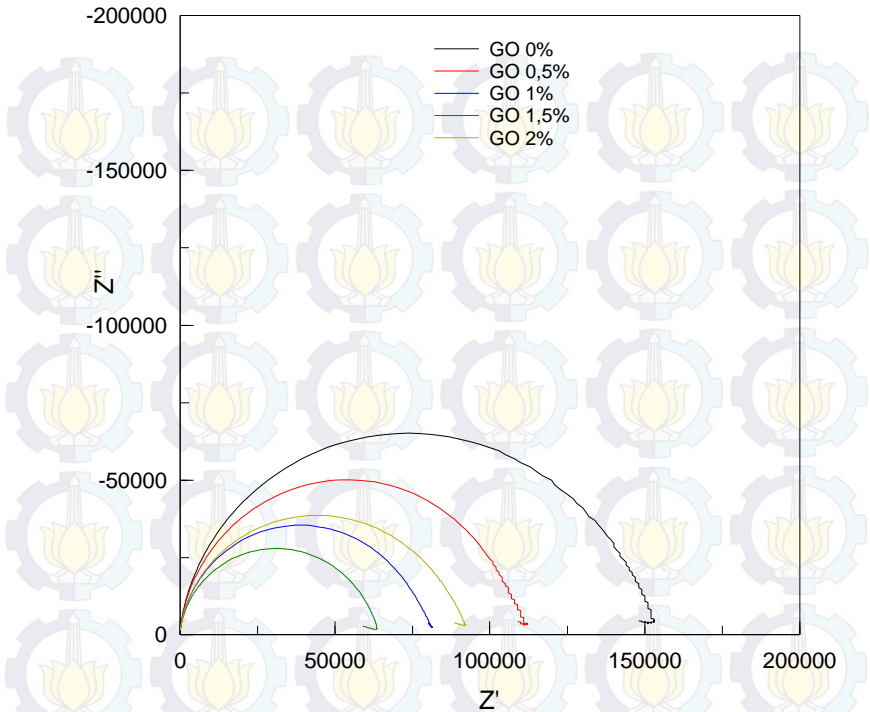
afinitas tinggi terhadap air dan metanol. Menurut (Wu dkk, 2007) penambahan bahan yang memiliki sifat hidrofilik mengakibatkan afinitas adsorpsi air lebih besar dari pada metanol, sehingga mengakibatkan kenaikan *water uptake* dan penurunan *methanol uptake* pada membran.

4.3.2 Konduktifitas Membran PVA/kitosan/Grafin oksida

Uji konduktivitas proton pada membran dilakukan untuk mengetahui seberapa tinggi membran dapat menukar proton. Proton dari anoda akan dilewatkan menuju katoda dengan perantara membran. Semakin besar konduktivitas proton menunjukkan semakin tinggi kemampuan membran menukar proton dan kinerja sel bahan bakar semakin bagus.

Uji konduktivitas proton dilakukan dalam sel konduktivitas EIS (AglientTM E4980A). Preparasi awal dilakukan dengan merendam membran dalam air demineralisasi selama 1 jam yang bertujuan agar membran terhidrasi. Konduktivitas diukur pada frekuensi 20 Hz sampai 2×10^6 Hz pada suhu 20°C.

Gambar 4.14 menunjukkan plot *nyquist* hasil karakterisasi menggunakan EIS (AglientTM E4980A). Dari plot *nyquist* tersebut terlihat nilai tahanan membran PVA/kitosan turun saat penambahan grafin oksida. Tetapi tahanan pada membran dengan penambahan grafin oksida sebanyak 2% meningkat melebihi tahanan pada membran PVA/kitosan/grafin oksida 1%. Dari nilai tahanan ini dapat dihitung konduktivitas proton menggunakan persamaan 3.3



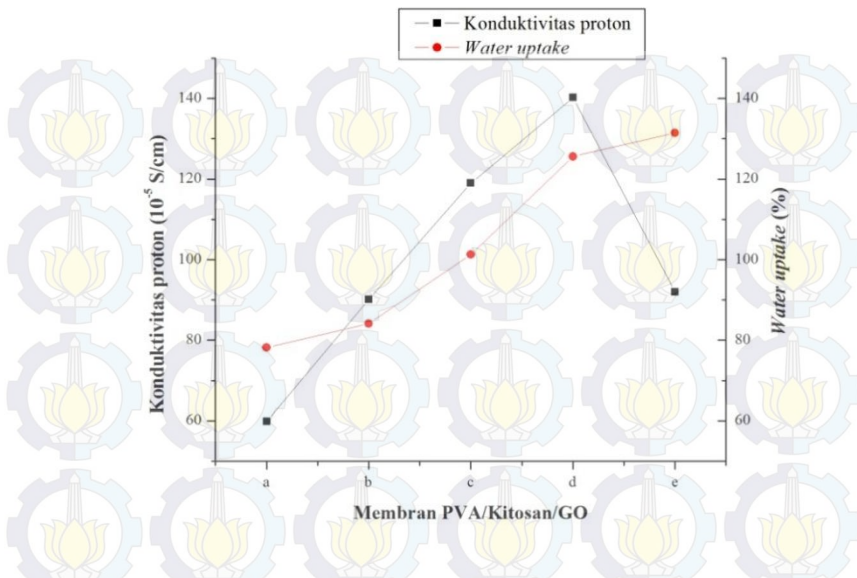
Gambar 4.14 Plot *nyquist* membran PVA/kitosan dengan variasi jumlah penambahan grafिन oksida

Tabel 4.4 menunjukkan nilai konduktivitas proton membran komposit PVA/Kitosan dengan variasi penambahan grafिन oksida sebanyak 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, dan 2% pada suhu 20°C. Membran komposit PVA/Kitosan/Grafिन oksida 1,5% menunjukkan nilai konduktivitas tertinggi sebesar $1,4025 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

Tabel 4.4 Konduktivitas proton membran komposit PVA/Kitosan (5:1) dengan penambahan grafina oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%)

Kadar GO dalam membran komposit PVA/Kitosan 5/1 (%)	Tahanan (Ω)	l (10^{-2} cm)	Konduktivitas 10^{-3} (S/cm)
0	145700	4,300	0,5985
0,5	107830	3,867	0,901
1	78172	4,000	1,19
1,5	61114	4,375	1,4025
2	87657	4,650	0,92

Hal ini menunjukkan bahwa penambahan grafina oksida sebanyak 1,5% pada membran PVA/Kitosan 5/1 memiliki kompatibilitas terbaik antara membran komposit dengan grafina oksida. Ada dua hal yang menjelaskan hal tersebut diantaranya gugus fungsi yang reaktif sebagai protonasi dan besar *water uptake*. Dari data yang diperoleh membran komposit tanpa penambahan grafina oksida menunjukkan hasil konduktivitas paling rendah. Hal tersebut dikarenakan kurangnya gugus fungsi yang reaktif sebagai protonasi pada membran. Ketika protonasi melalui membran PVA/Kitosan/Grafina oksida ion H^+ atau H_3O^+ berpindah melalui daerah hidrofilik atau berpindah dari gugus fungsi satu ke gugus fungsi yang lain. Adanya gugus hidroksil pada PVA dan grafina oksida yang berinteraksi membentuk ikatan hidrogen dengan gugus amina pada kitosan berkontribusi sebagai transfer proton pada membran sehingga memfasilitasi perpindahan proton dengan energi aktivasi yang rendah.



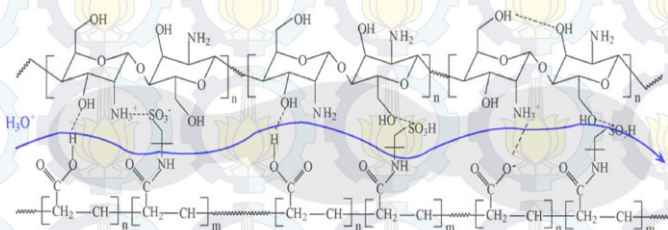
Gambar 4.15 Kurva pengaruh kadar grafिन oksida dalam membran terhadap konduktivitas proton dan *water uptake* (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 1% (d) 1,5%, (e) 2%

Kurva pada Gambar 4.15 menunjukkan pengaruh grafिन oksida yang dtambahkan pada membran terhadap nilai *water uptake* dan konduktivitas proton. *Water uptake* dan konduktivitas proton meningkat seiring dengan bertambahnya kadar grafिन oksida dalam membran. Namun grafिन oksida sebanyak 2% yang dicampurkan dalam membran megakibatkan kenaikan *water uptake* sebesar 131,45% tetapi menurunkan konduktivitas proton. Hal ini dikarenakan kadar air dalam membran yang terlalu tinggi akan menghambat laju difusi proton dan dapat merusak antar muka pada membran sehingga megakibatkan konduktivitas proton menurun.

Seperti dijelaskan pada sub bab 4.3.1 bahwa *water uptake* dapat berpengaruh terhadap konduktivitas proton. Proton dapat bergerak melalui daerah hidrofilik pada membran dengan membentuk ion H_3O^+ , $H_5O_2^+$ dan $H_9O_4^+$. Oleh sebab itu semakin

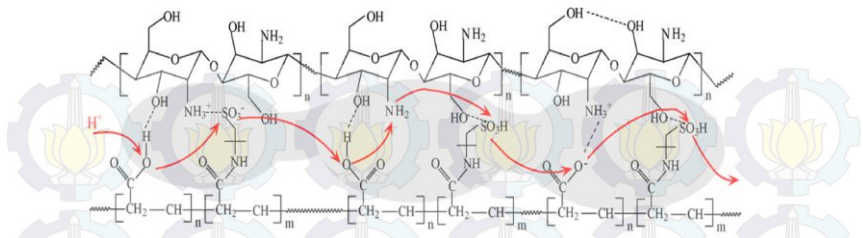
meningkatnya *water uptake* maka konduktivitas proton juga semakin meningkat. Tetapi dengan bertambahnya *water uptake* juga dapat menghambat transfer proton melalui mekanisme *hopping* (melalui gugus fungsi). Dari penelitian sebelumnya mengatakan kandungan air dalam membran memang sangat dibutuhkan sebagai transfer proton, tetapi jumlah air yang berlebih mengakibatkan kerusakan antar muka pada membran (Tripati dan Shahi, 2011).

Menurut Jiang (2008) proses proton melewati membran terjadi melalui 2 kemungkinan. Pertama melalui mekanisme *vehicle* (Gambar 4.16) yaitu proton bergerak dengan perantara air (H_3O^+) melalui daerah hidrofilik membran.

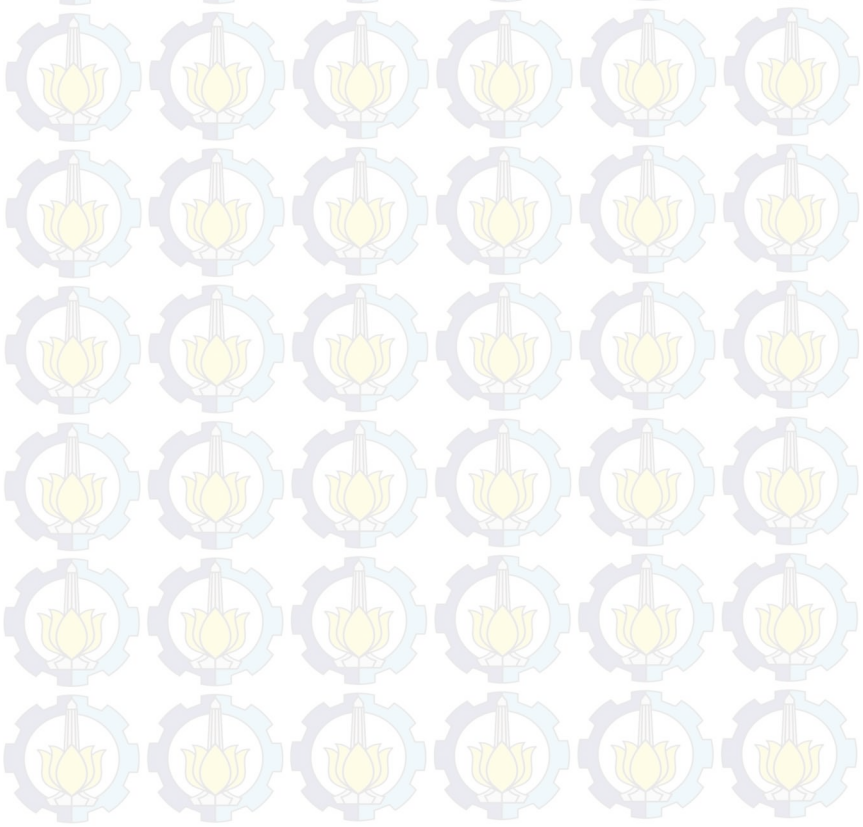


Gambar 4.16 Skema mekanisme *vehicle*

Kedua melalui mekanisme *hopping* (Gambar 4.17). Pada mekanisme ini proton bergerak melalui ikatan hidrogen dan ionik pada membran dengan cara protonasi dari gugus fungsi satu ke gugus fungsi yang lain.



Gambar 4.17 Skema mekanisme *hopping*



DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, H., Kamarudin, S.K., Hasran, U.A., dan Daud, W.R.W. (2010). Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2160-2175

Ariyanti, D. (2013), peran filler abu layang termodifikasi terhadap membran komposit Kitosan-Abu layang termodifikasi dalam aplikasi fuel cell. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Bagotsky, V. S. (Ed.). (2005). *Fundamentals of electrochemistry* (Vol. 44). John Wiley & Sons.

Baker, R. W. (2004). Overview of membrane science and technology. *Membrane Technology and Applications, Second Edition*, 1-14.

Binsu, V.V., Nagarale, R.K., Shahi, V. K., and Ghosh, P. K. (2006). Studies on N-mehtyl phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1619-1629.

Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T.X.H., Kim, N.H., Kin-tak Lau, Lee, J.H. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cell: Recent advances and challenges. *Progres in Polymer Science*, 36, 813-843.

Carter. (2012). The fuel cell today industry. www.fuelcelltoday.com diunduh pada tanggal 10 februari 2015.

- Danwanichakul, P., & Sirikhajornnam, P. (2012). An investigation of chitosan-grafted-poly (vinyl alcohol) as an electrolyte membrane. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- Fu, T., Cui, Z., Zhong, S., Shi, Y., Zhao, C., Zhang, G., Shao, K., Na, H., Xing, W. (2008). Sulfonated poly (ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membrane for direct methanol fuel cell. *J. Power sources* 185, 32-39
- Grove, W. R. (1839). On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine* 3rd series. 14, 127-130.
- Heo, Y., Im, H., and Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425, 11-22.
- Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(15), 2003-2025.
- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- Jiang, Z., Zhao, X., & Manthiram, A. (2013). Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5875-5884.

Kelly, B. T. (1981). *The Physics of Graphite* (London: Applied Science); 1981b. *High Temp. High Pressures*, 13, 245.

Lin C. W. and Lu Y. S. (2013) Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **237**, 187–194.

Maiti, J., Kakati, N., Lee, S. H., Jee, S. H., & Yoon, Y. S. (2011). PVA nano composite membrane for DMFC application. *Solid State Ionics*, 201(1), 21-26.

Merck Index. 11th ed. No.7562. Merck: whitehouse station, NJ ; p. 1208.

Ming Yang, J., and Chih Chiu, H. (2012). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 419, 65-71.

Mulder, M. (1996). *Basic principle of membrane technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher.

Nur, M, A. (2014). Pengaruh Modifikasi Silan terhadap Sifat Konduktifitas Proton dan Permeabilitas Metanol dari Membran Komposit Kitosan-Montmorillonit pada Direct Methanol Fuel Cell. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Oktaviyanti, E, P. (2013). Sifat permeabilitas metanol pada membran komposit kitosan-abu layang termodifikasi dalam aplikasi direct methanol fuel cell (DMFC), Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Paneri, A., Heo, Y., Ehlert, G., Cottrill, A., Sodano, H., Pintauro, P., & Moghaddam, S. (2014). Proton selective ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 467, 217-225.

Pierog, M., Gierszewska-Drużyńska, M., & Ostrowska-Czubenko, J. (2009). Effect of ionic crosslinking agents on swelling behavior of chitosan hydrogel membranes. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. Polish Chitin Society, Łódź, 75, 82.(3)

Rahmatulloh, A. (2013). Korelasi konsentrasi silan dan suhu operasi terhadap konduktifitas proton membran komposit kitosan –abu layang termodifikasi. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Ramadhan, L.O.A.N., C.L. Radiman., V. Suendo., D. Wahyuningrum., S. Valiyaveetil. (2012). Synthesis and characterization of polyelectrolyte complex N-succinylchitosan-chitosan for proton exchange membrane. *Procedia Chemistry*, 114-122.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progres in Plolymer Science*, 31, 603-632.

Seo, Jin Ah, Koh, Joo Hwan, Roh, Dong Kyu, Kim, Jong Hak. (2009). Preparation and characterization of crosslinked proton conducting membrane based on chitosan and PSSA-MA copolymer. *Solid state ionic*, 180, 998-1002.

Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2005). Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *Journal of Polymer*, 41, 1859-1866.

Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2006). Chitosan–poly (vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of power sources*, 159(2), 846-854.

Srinivasan, S. (2005). Fuel cell : Fundamentals to applications. Springer-Verlag, New York.

Svang-Ariyaskul, A., Huang, R. Y. M., Douglas, P. L., Pal, R., Feng, X., Chen, P., & Liu, L. (2006). Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280(1), 815-823.

Tripathi, B.P., Shahi, V.K. (2011). Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progres in Polymer Science*, 36, 945-979.

Üçtuğ, F. G., & Holmes, S. M. (2011). Characterization and fuel cell performance analysis of polyvinylalcohol–mordenite mixed-matrix membranes for direct methanol fuel cell use. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8446-8456.

Xue, S., and Yin, G. (2006). Proton exchange membranes based on poly (vinylidene fluoride) and sulfonated poly (ether ether ketone). *Polymer*, 47(14), 5044-5049.

Yang, C. C., Lee, Y. J., & Yang, J. M. (2009). Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes. *Journal of Power Sources*, 188(1), 30-37.

- Yang, J. M., & Wang, S. A. (2015). Preparation of graphene-based poly (vinyl alcohol)/chitosan nanocomposites membrane for alkaline solid electrolytes membrane. *Journal of Membrane Science*, 477, 49-57.
- Yang, J. M., & Chiu, H. C. (2012). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 419, 65-71.
- Yang, J. M., Su, W. Y., Leu, T. L., and Yang, M. C. (2004)“ Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 236, no. 1-2, pp. 39–51.
- Yang, X., Tu, Y., Li, L., Shang, S., & Tao, X. M. (2010). Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, 2(6), 1707-1713.
- Ye, Y. S., Cheng, M. Y., Xie, X. L., Rick, J., Huang, Y. J., Chang, F. C., & Hwang, B. J. (2013). Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 239, 424-432.
- Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T. (2003). Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer*, 44, 1057-1065.
- Wang, Y., Shan, H., Hauge, R. H., Pasquali, M., & Smalley, R. E. (2007). A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(6), 1249-1252.

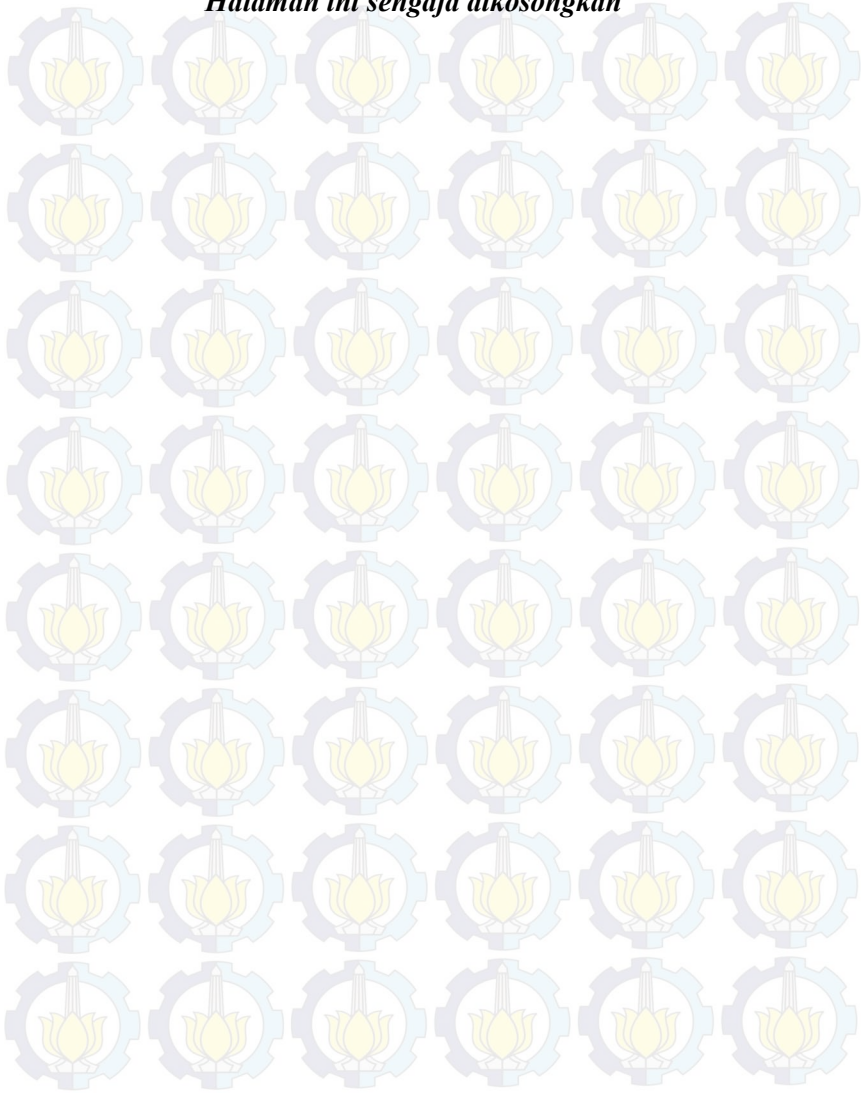
Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., Jiang, Z. (2007). Surface modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173, 842-852.

Zaidi, S. J., and Rauf, M. A. (2009). Fuel cell fundamentals. In *Polymer Membranes for Fuel Cells* (pp. 1-6). Springer US.

Zhang, Y., Cui, Z., Liu, C., Xing, W., & Zhang, J. (2009). Implantation of Nafion® ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194(2), 730-736.

Zuo, P. P., Feng, H. F., Xu, Z. Z., Zhang, L. F., Zhang, Y. L., Xia, W., & Zhang, W. Q. (2013). Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 39.

Halaman ini sengaja dikosongkan



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

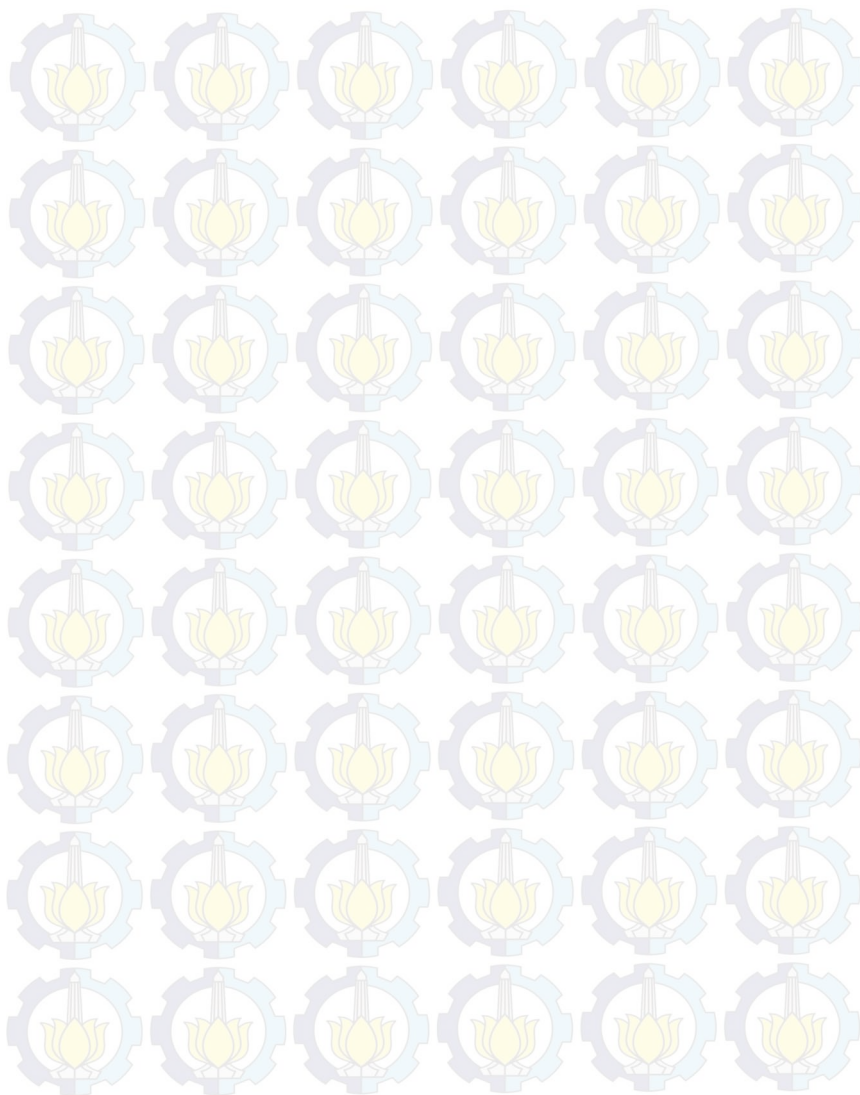
Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Penambahan PVA dalam membran kitosan meningkatkan kekuatan mekanik dan termal
2. Kadar grafin oksida 1,5% menunjukkan nilai konduktivitas proton paling tinggi yaitu $1,4025 \times 10^{-3}$ S/cm
3. *Water uptake* membran komposit PVA/kitosan meningkat sebanding dengan kenaikan jumlah grafin oksida
4. *Methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan menurun dengan bertambahnya grafin oksida sampai 1,5% dalam membran
5. Konduktivitas membran PVA/Kitosan/Grafin oksida 1,5% tidak lebih bagus dibandingkan dengan membran Nafion® 115

5.2 Saran

Membran PVA/kitosan/grafin oksida mempunyai *water uptake* besar. Besarnya nilai *water uptake* pada membran dapat menurunkan kinerja dalam DMFC khususnya pada konduktivitas proton. Untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan modifikasi dengan menambahkan bahan yang bersifat hidrofobik misal MMT untuk mengurangi tingkat *water uptake* pada membran.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

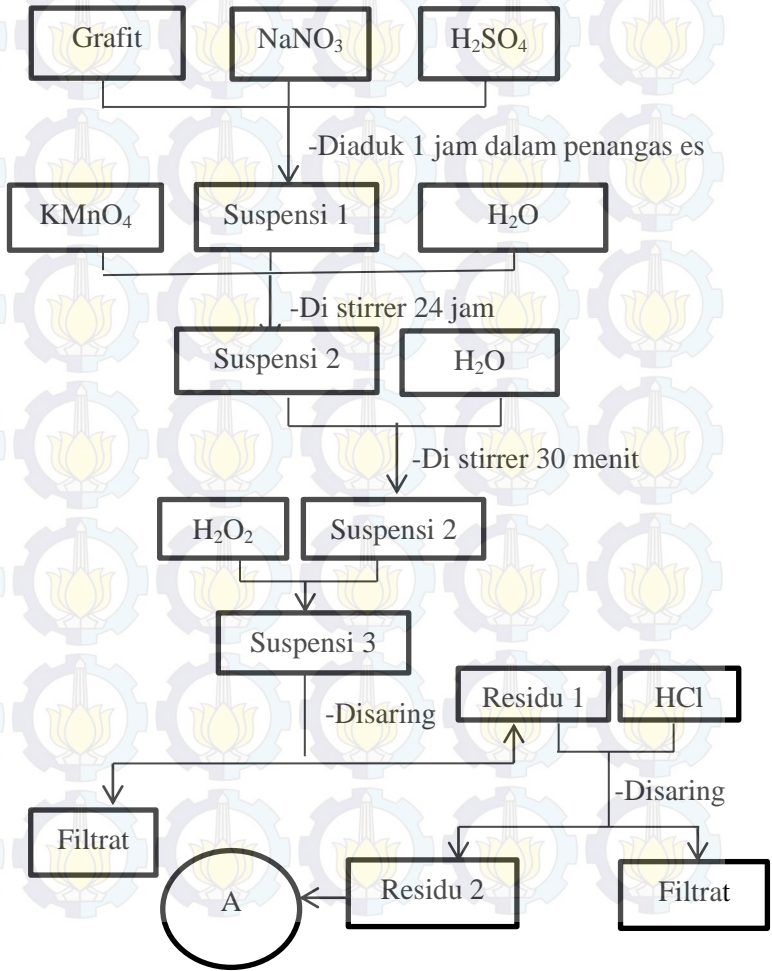


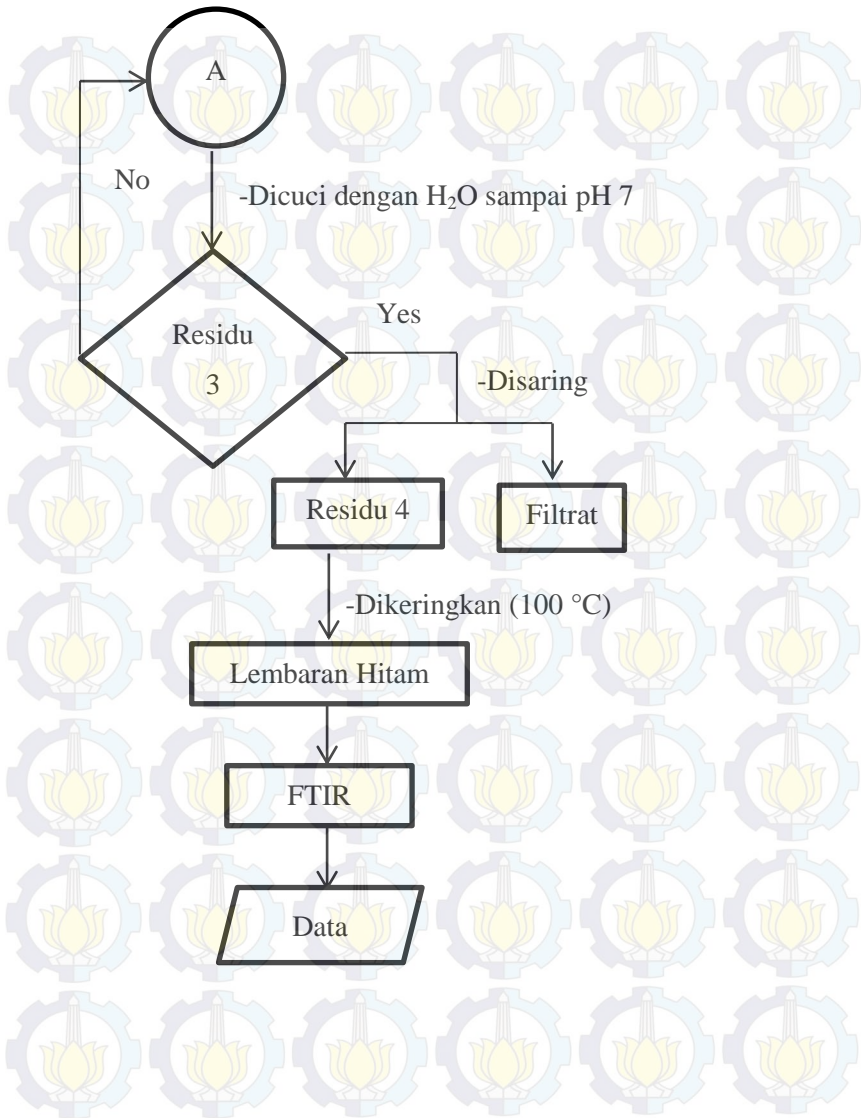
LAMPIRAN

LAMPIRAN

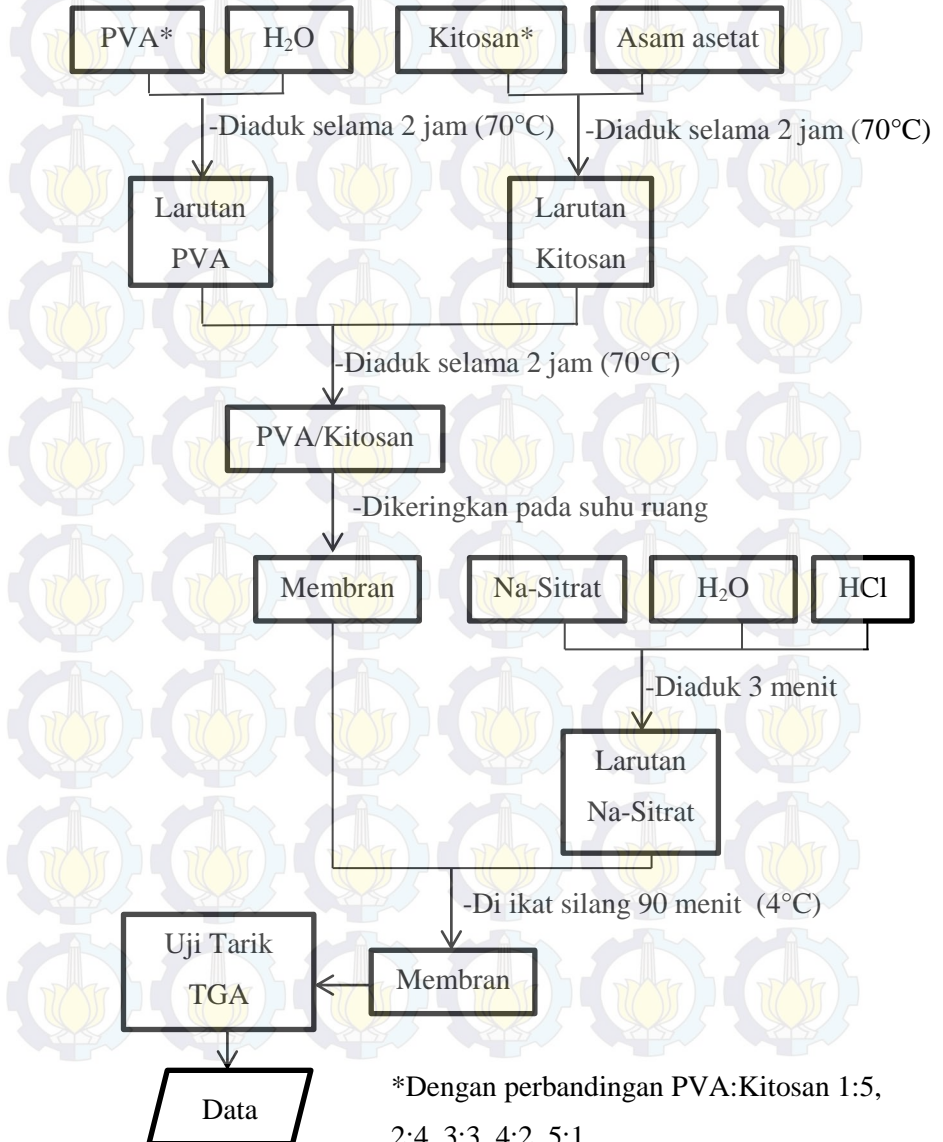
LAMPIRAN A: SKEMA KERJA

1. Sintesis Grafit Oksida

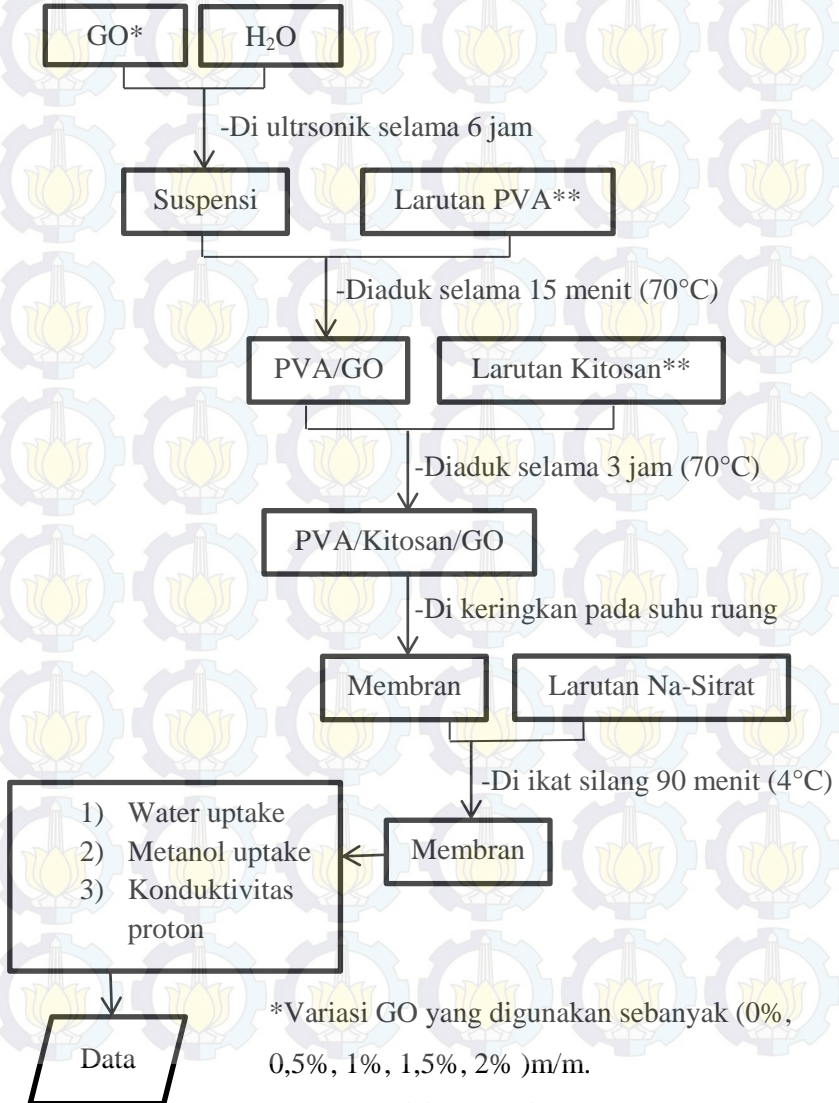




2. Pembuatan membran komposit PVA/kitosan



3. Pembuatan Komposit PVA/Kitosan/Grafit Oksida (GO)



*Variasi GO yang digunakan sebanyak (0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%)m/m.

** Komposisi PVA/Kitosan (5:1)

LAMPIRAN B

PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan larutan asam asetat 2%

Teoritis:

Konsentrasi larutan asam asetat awal 99,7 %

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 99,7\% \times V_1 &= 2\% \times 500 \text{ mL} \\ V_1 &= 10,03 \text{ mL} \end{aligned}$$

Praktek:

Larutan asam asetat 99,7% yang diambil sebanyak 10,1mL.

2. Pembuatan larutan H₂O₂ 30%

Teoritis:

Pengenceran larutan H₂O₂ 35% menjadi 30%

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 35\% \times V_1 &= 30\% \times 25 \text{ mL} \\ V_1 &= 21,43 \text{ mL} \end{aligned}$$

Praktek:

Larutan H₂O₂ 35% yang diambil sebanyak 21,5 mL.

3. Pembuatan larutan HCl 3%

Teoritis:

Pengenceran larutan HCl 37% menjadi 3%

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 37\% \times V_1 &= 3\% \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= 4,054 \text{ mL} \end{aligned}$$

Praktek:

Larutan HCl 37% yang diambil sebanyak 4,1 mL.

LAMPIRAN C

PERHITUNGAN DENSITAS PVA DAN KITOSAN

Diketahui :

Massa pikno = 24, 2865 gram

Volume pikno = 25 mL

Massa kitosan = 0,1 gram

Massa PVA = 0,2 gram

Massa pikno + massa non pelarut = 40, 7824 gram

Massa pikno + non pelarut + kitosan = 48, 8224 gram

Massa pikno + non pelarut + PVA = 40,8720 gram

Perhitungan mencari densitas PVA dan kitosan :

Massa non pelarut = 40, 7824 gram – 24,2865 gram

= 16,4959 gram

ρ non pelarut = $\frac{16,4959 \text{ gram}}{25 \text{ mL}} = 0,66 \text{ gram}$

Massa pikno + non pelarut + kitosan = 48,8224 gram

Massa non pelarut = (48,8224 – 0,1 – 24,2865) gram

= 16,4359 gram

Volume non pelarut = $\frac{16,4359 \text{ gram}}{0,66 \text{ gram /mL}} = 24, 9028 \text{ mL}$

Volume kitosan = (25-24,9028) mL

= 0,0971 mL

ρ kitosan = $\frac{0,1 \text{ gram}}{0,0971 \text{ mL}} = 1,029 \text{ gram/mL}$

ρ PVA = 1,1534 gram/mL

LAMPIRAN D
PERHITUNGAN MASSA PVA DAN KITOSAN DALAM
MEMBRAN

Diketahui :

$$\text{Volume membran} = (16 \times 8 \times 0,025) \text{ cm}^3 = 3,2 \text{ cm}^3$$

$$\text{Tebal membran} = 0,025 \text{ cm}$$

Perhitungan perbandingan PVA:Kitosan (1:5)

Massa = perbandingan x volume x densitas

$$\text{Massa PVA} = \frac{1}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,1534 \text{ gram/mL} = 0,615 \text{ gram}$$

$$\text{Massa kitosan} = \frac{5}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,029 \text{ gram/mL} = 2,744 \text{ gram}$$

Perbandingan PVA/KITOSAN	PVA	KITOSAN
1/5	0,615 gram	2,744 gram
2/4	1,230 gram	2,195 gram
3/3	1,845 gram	1,646 gram
4/2	2,460 gram	1,098 gram
5/1	3,076 gram	0,549 gram

LAMPIRAN E
PERHITUNGAN MASSA GRAFIT OKSIDA DALAM
MEMBRAN

Komposisi PVA:kitosan yang digunakan dalam pembuatan membran adalah 5:1 dengan massa total (PVA+kitosan) sebanyak 3,625 gram

Perhitungan massa Grafit oksida dalam membrane

$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{\% \times \text{massa total}}{100}$$

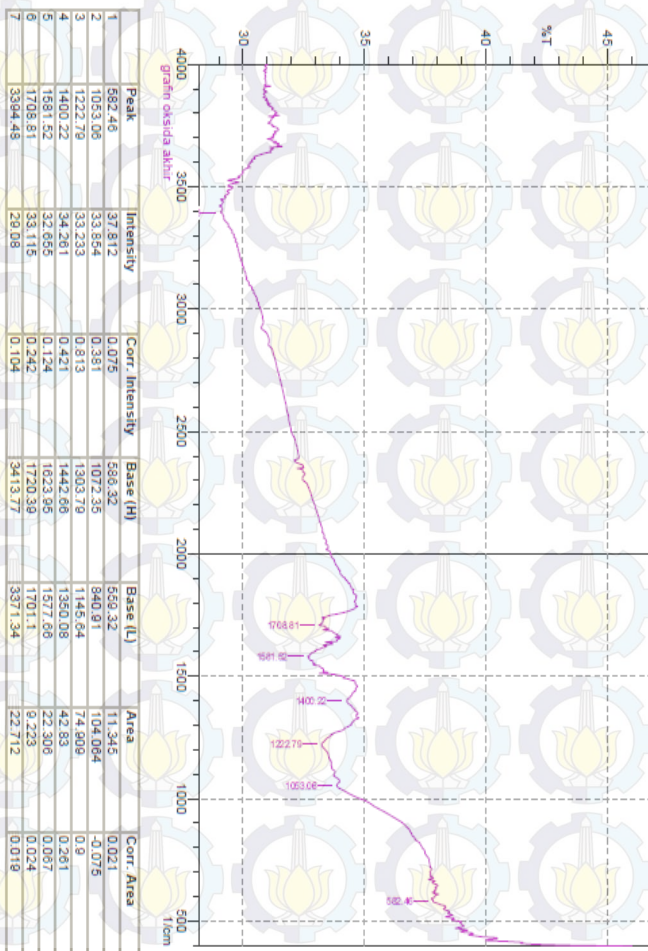
Contoh:

$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{0,5 \% \times 3,625 \text{ gram}}{100} = 0,0181 \text{ gram}$$

Kadar GO (%)	Massa GO (gram)
0	0
0,5	0,0181
1	0,0362
1,5	0,0543
2	0,0733

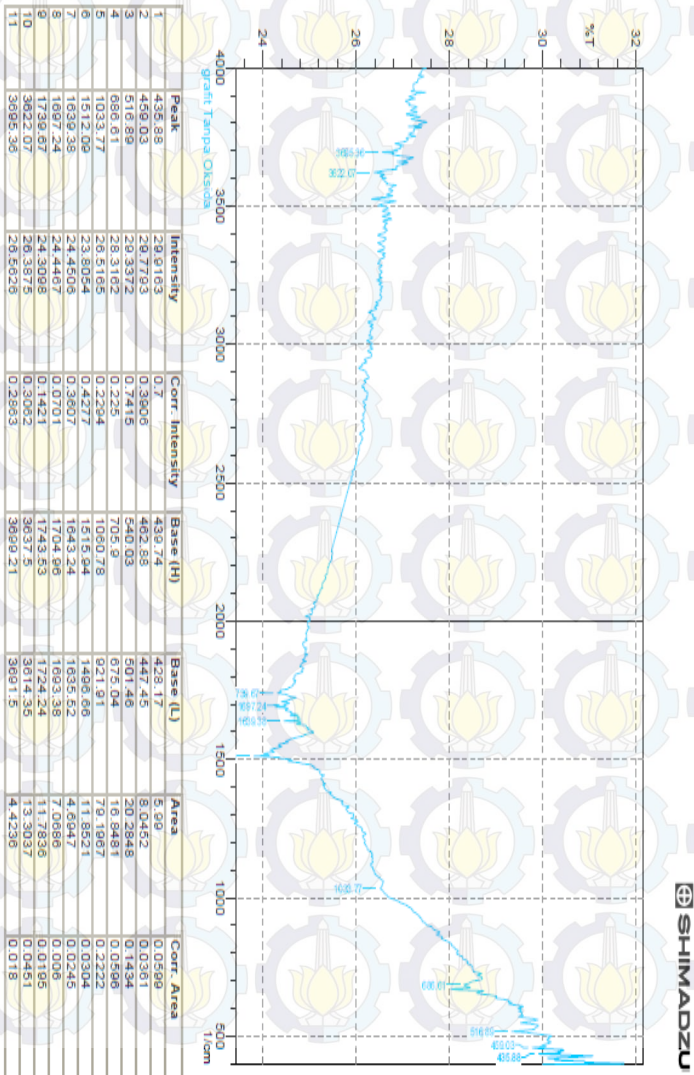
LAMPIRAN F DATA IR

A. Grafit Oksida



SHIMADZU

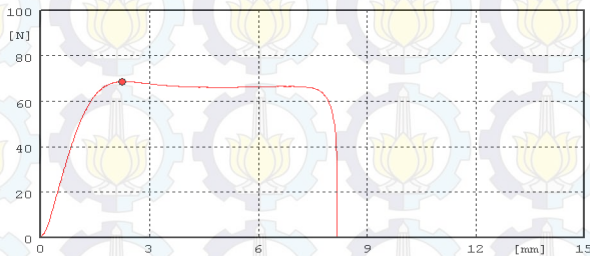
B. Grafit



LAMPIRAN G DATA UJI TARIK

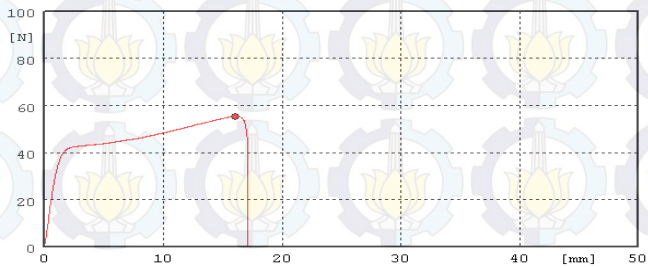
A. PVA : Kitosan (1:5)

Sample No.	J Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	13.60	7.00	1596.8	39.8	3.8	39.8	9.97	20.4	6.9	0.3
Ave.	13.60	7.00	1596.8	39.8	3.8	39.8	9.97	20.4	6.9	0.3
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



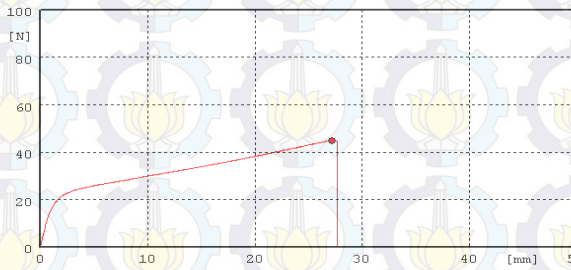
B. PVA : Kitosan (2:4)

Sample No.	J Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	28.53	5.65	1229.8	32.1	26.7	32.1	72.48	19.6	6.9	0.3
Ave.	28.53	5.65	1229.8	32.1	26.7	32.1	72.48	19.6	6.9	0.3
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



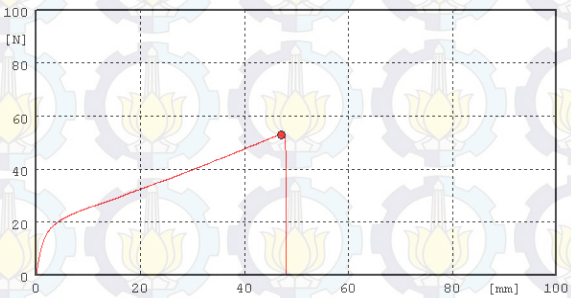
C. PVA : Kitosan (3:3)

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N?cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	46.22	4.58	599.7	26.1	45.3	26.1	86.85	23.9	6.9	0.3	
Ave.	46.22	4.58	599.7	26.1	45.3	26.1	86.85	23.9	6.9	0.3	
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	



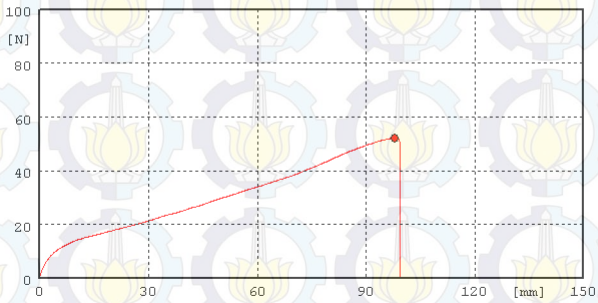
D. PVA : Kitosan (4:2)

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N?cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	79.97	5.39	334.4	30.7	78.5	30.7	163.11	21.1	6.9	0.3	
Ave.	79.97	5.39	334.4	30.7	78.5	30.7	163.11	21.1	6.9	0.3	
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	

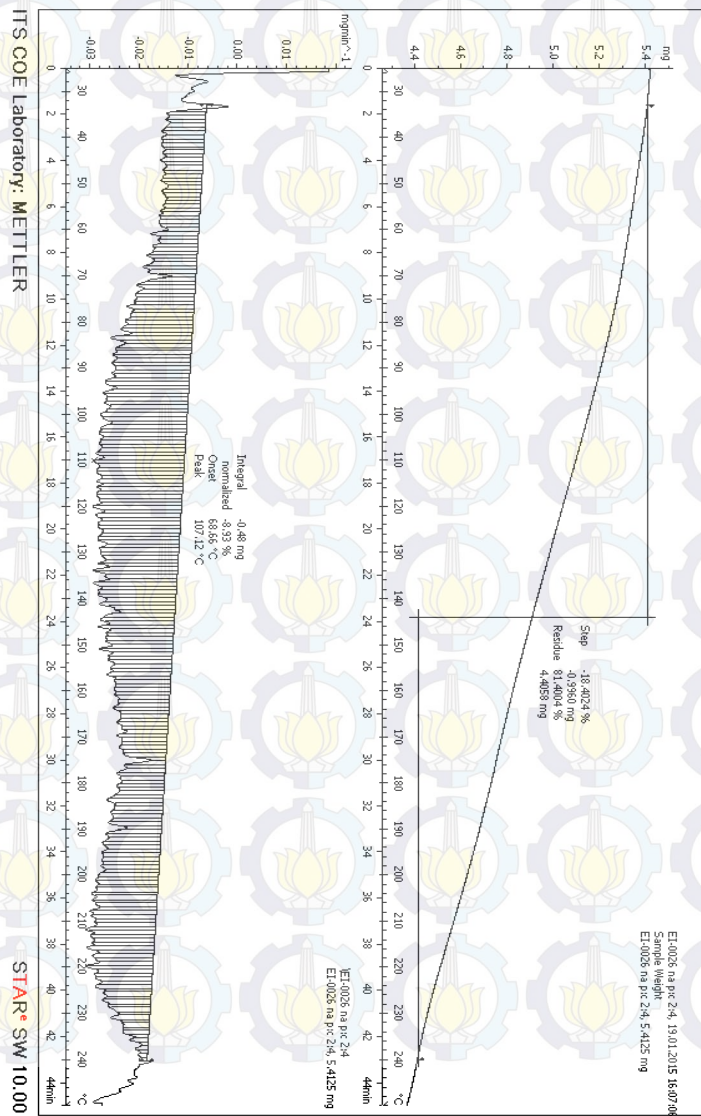


E. PVA : Kitosan (5:1)

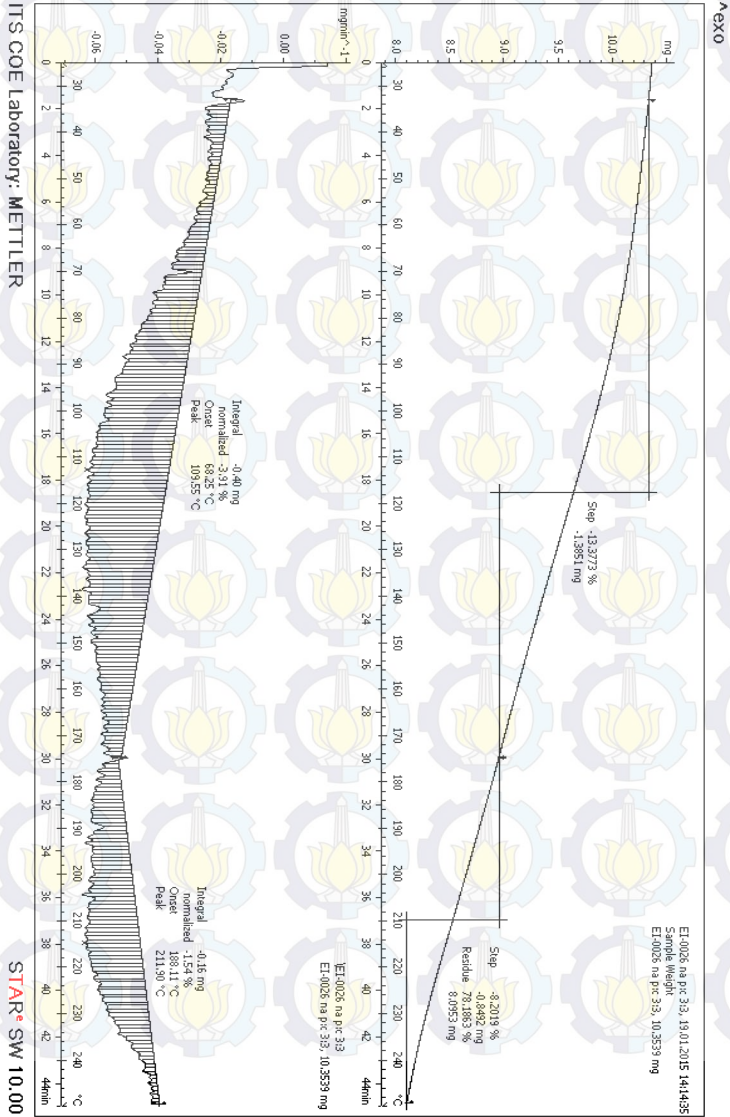
Sample No.	J Elon	Break %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	165.58	5.32	55.4	30.3	162.9	30.3	290.09	28.8	6.9	0.3	
Ave.	165.58	5.32	55.4	30.3	162.9	30.3	290.09	28.8	6.9	0.3	
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	



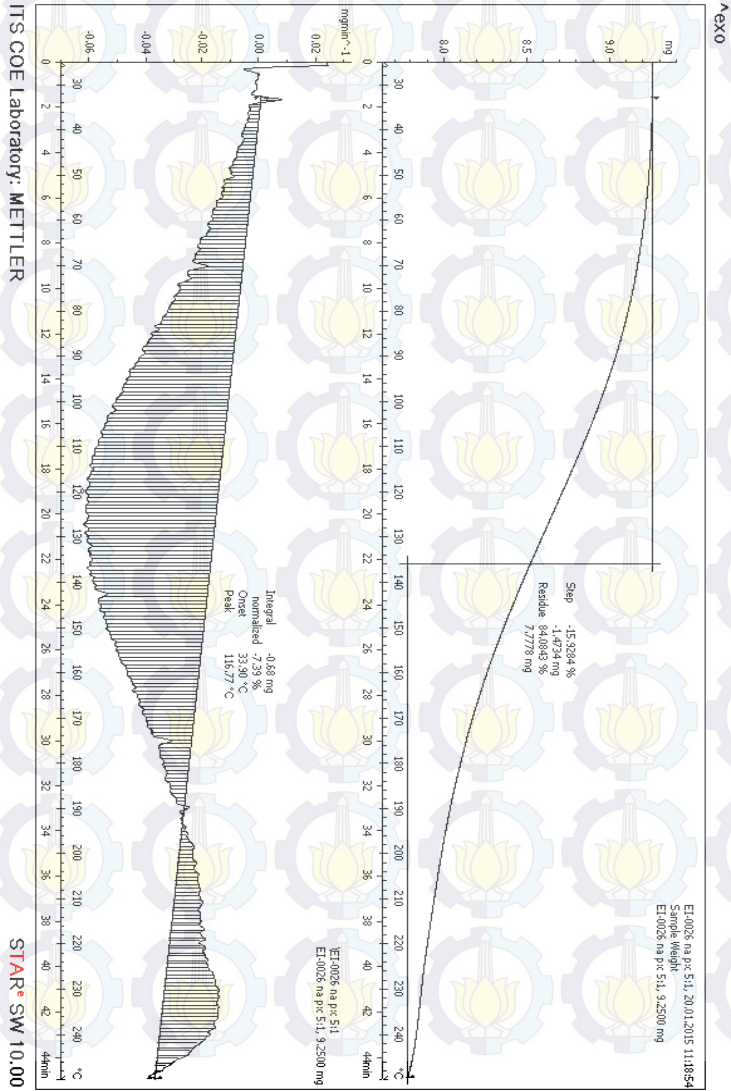
B. PVA : Kitosan (2:4)



C. PVA : Kitosan (3:3)



E. PVA : Kitosan (5:1)



LAMPIRAN I
PERHITUNGAN WATER UPTAKE DAN METHANOL
UPTAKE

I. Water uptake

Persentase *water uptake* dihitung menggunakan persamaan:

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

Dimana W_{wet} merupakan berat membran basah dan W_{dry} adalah berat membran kering

Contoh perhitungan :

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{0,0586 - 0,0329}{0,0329} \times 100\% = 78,18 \%$$

Membran	W_{dry} (gram)	W_{wet} (gram)	<i>Water uptake</i>
PVA/Kitosan/GO 0%	0,0329	0,0586	78,18
PVA/Kitosan/GO 0,5%	0,0151	0,0278	84,13
PVA/Kitosan/GO 1%	0,0196	0,0395	101,25
PVA/Kitosan/GO 1,5%	0,0192	0,0433	125,61
PVA/Kitosan/GO 2%	0,0114	0,0264	131,45

2. Methanol uptake

Persentase *methanol uptake* dihitung menggunakan persamaan:

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

Dimana W_{wet} merupakan berat membran basah dan W_{dry} adalah berat membran kering

Contoh perhitungan :

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{0,0956 - 0,0436}{0,0436} \times 100\% = 119,38\%$$

Membran	W_{dry}	W_{wet}	<i>Methanol uptake</i>
PVA/Kitosan/GO 0%	0,0436	0,0956	119,38
PVA/Kitosan/GO 0,5%	0,0325	0,0670	105,97
PVA/Kitosan/GO 1%	0,0350	0,0710	102,97
PVA/Kitosan/GO 1,5%	0,0474	0,0961	102,76
PVA/Kitosan/GO 2%	0,0554	0,1124	102,83

LAMPIRAN J

PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON

Konduktivitas proton dihitung dengan menggunakan persamaan:

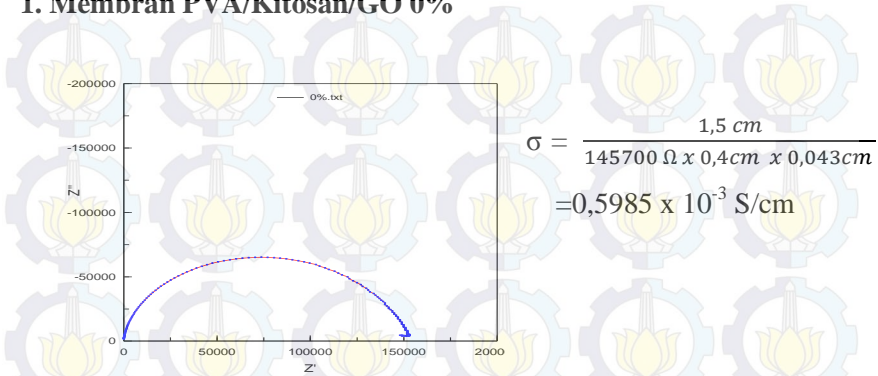
$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

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

Tabel hambatan membran komposit PVA/Kitosan/Grafin oksida

Kadar GO dalam membran (%)	R1 (Ω)	R2(Ω)	R3 (Ω)	Rata-rata (Ω)
0	146110	142133	14857	145700
0,5	128100	101732	93658	107830
1	76913	79850	77753	78172
1,5	65054	59864	58424	61114
2	85167	83570	94234	87657

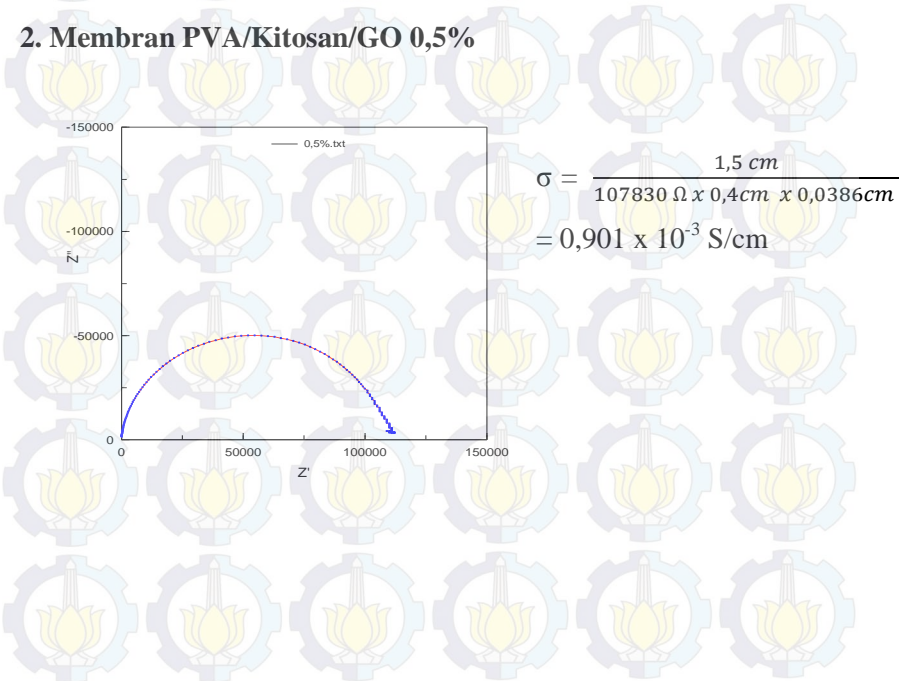
1. Membran PVA/Kitosan/GO 0%



$$\sigma = \frac{1,5 \text{ cm}}{145700 \Omega \times 0,4 \text{ cm} \times 0,043 \text{ cm}}$$

$$= 0,5985 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

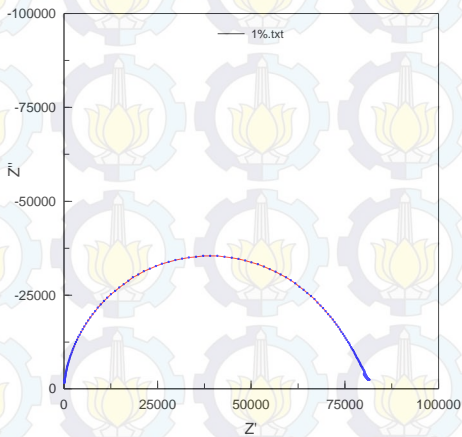
2. Membran PVA/Kitosan/GO 0,5%



$$\sigma = \frac{1,5 \text{ cm}}{107830 \Omega \times 0,4 \text{ cm} \times 0,0386 \text{ cm}}$$

$$= 0,901 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

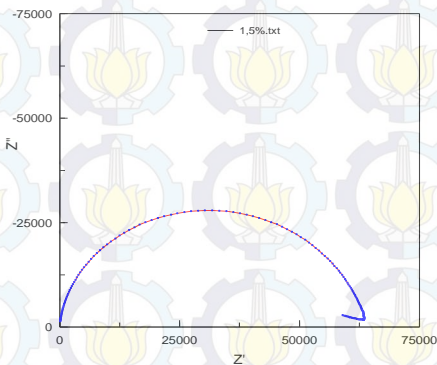
3. Membran PVA/Kitosan/GO 1%



$$\sigma = \frac{1,5 \text{ cm}}{78172 \Omega \times 0,4 \text{ cm} \times 0,04 \text{ cm}}$$

$$= 1,19 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

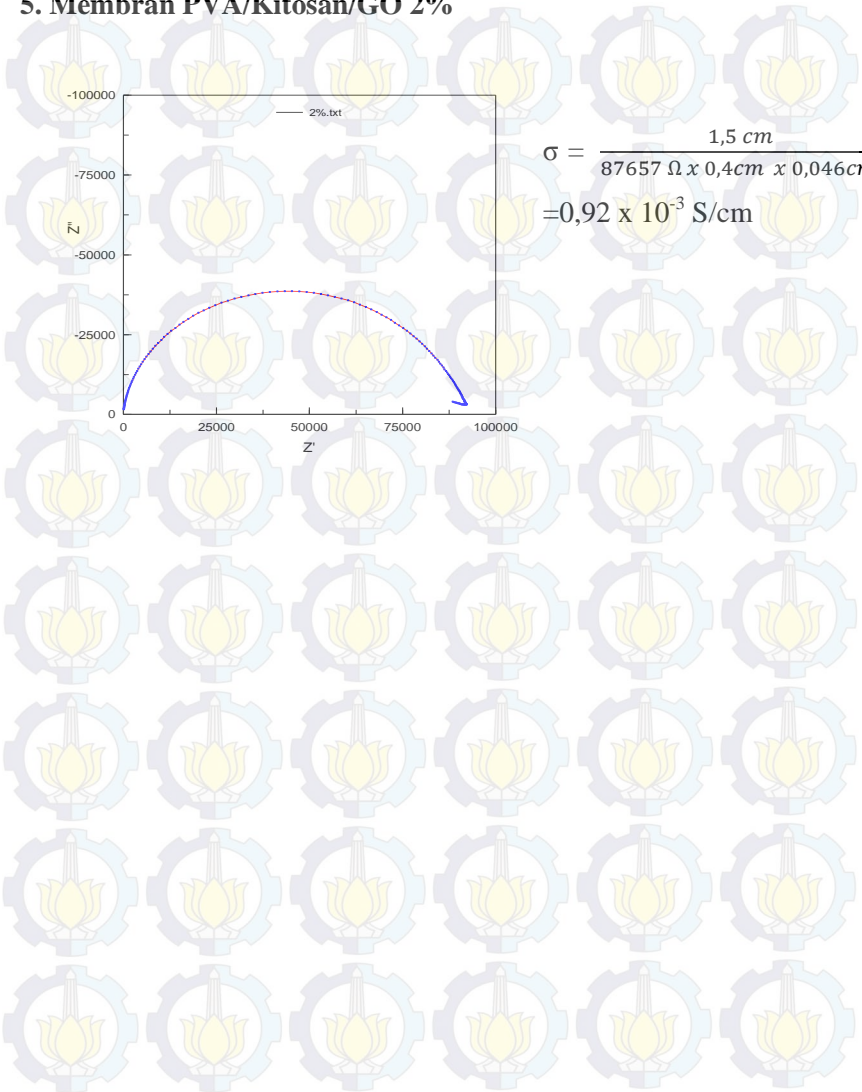
4. Membran PVA/Kitosan/GO 1,5%



$$\sigma = \frac{1,5 \text{ cm}}{61114 \Omega \times 0,4 \text{ cm} \times 0,043 \text{ cm}}$$

$$= 1,4025 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

5. Membran PVA/Kitosan/GO 2%



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Keterangan	Hal
Lampiran A	Skema kerja	57
Lampiran B	Pembuatan larutan	61
Lampiran C	Perhitungan densitas PVA dan kitosan	62
Lampiran D	Perhitungan massa PVA dan kitosan dalam membran	63
Lampiran E	Perhitungan massa grafit oksida dalam membran	64
Lampiran F	Data IR	65
Lampiran G	Data uji tarik	67
Lampiran H	Data TGA	70
Lampiran I	Perhitungan water uptake dan methanol uptake	75
Lampiran J	Perhitungan konduktivitas proton	77



SCRIPT

**INFLUENCE OF COMPOSITION ON BEHAVIOUR
PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE
MEMBRANE CROSSLINKED TRI SODIUM CITRATE**

**ASADIAN PUJA ENGGITA
NRP 1411 100 015**

**Supervisor
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

SKRIPSI

Disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Program Studi S-1

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

Disusun oleh :

ASADIAN PUJA ENGGITA

NRP. 1411 100 015

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG TRISODIUM SITRAT**

Nama : Asadian Puja Enggita
NRP : 1411 100 015
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Drs. Eko Santoso, M.Si

Abstrak

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida yang terikat silang trisodium sitrat telah disintesis. Membran PVA/Kitosan di buat dengan variasi komposisi (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1) diuji dengan TGA dan uji tarik. Membran komposit PVA/kitosan 5/1 menunjukkan hasil termal dan mekanik paling bagus sehingga dipakai sebagai komposisi pencampuran variasi grafिन oksida. Grafिन oksida yang dicampurkan dalam membran PVA/kitosan di variasi (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%) m/m. Membran PVA/kitosan/grafिन oksida di uji *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton pada suhu 20⁰C. Hasil *water uptake* menunjukkan membran komposit PVA/kitosan/grafिन oksida (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%) sebesar 78,18%, 84,13%, 101,25%, 125,61%, 131,45%. Hasil *methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan/grafिन oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%) sebesar 119,38%, 105,97%, 102,97%, 102,76%, 102,83%. Konduktivitas proton maksimal pada penambahan grafिन oksida sebanyak 1,5% sebesar $1,4025 \times 10^{-3}$ S/cm.

Kata kunci: poli vinil alkohol, kitosan, grafिन oksida, trisodium sitrat, membran komposit, *direct methanol fuel cell*.

INFLUENCE OF COMPOSITION ON BEHAVIOUR PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE MEMBRANE CROSSLINKED TRI SODIUM CITRATE

Name : Asadian Puja Enggita
NRP : 1411 100 015
Department : Chemistry ITS
Supervisor : Drs. Eko Santoso, M.Si

Abstract

Composite membrane PVA/chitosan/graphene oxide crosslinked trisodium citrate has been synthesized. Membrane PVA/Chitosan is made with a variety of compositions (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1) crosslinked trisodium citrate was tested by TGA and tensile strength. Composite membrane PVA /chitosan 5/1 shows the results of the most excellent thermal and mechanical composition that is used as a blending variations graphene oxide. Graphene oxide is mixed into the membrane PVA/chitosan in variation (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%) w/w. Membrane PVA/chitosan/graphene oxide in the test water uptake, methanol uptake, and proton conductivity at 20°C. Results showed water uptake composite membrane PVA/ chitosan/graphene oxide (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%) amounted to 78.18%, 84.13%, 101.25%, 125, 61%, 131.45%. Results methanol uptake composite membrane PVA/chitosan/graphene oxide (0, 0.5, 1, 1.5, 2%) amounted to 119.38%, 105.97%, 102.97%, 102.76%, 102, 83%. Proton conductivity maximum occurs at addition of 1.5% graphene oxide is 1.4025×10^{-3} S/cm.

keyword : polyvinyl alcohol, chitosan, graphene oxide, trisodium citrate, composite membrane, direct methanol fuel cell.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT atas curahan rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul **“Pengaruh Komposisi Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrat”**. Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan Skripsi ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

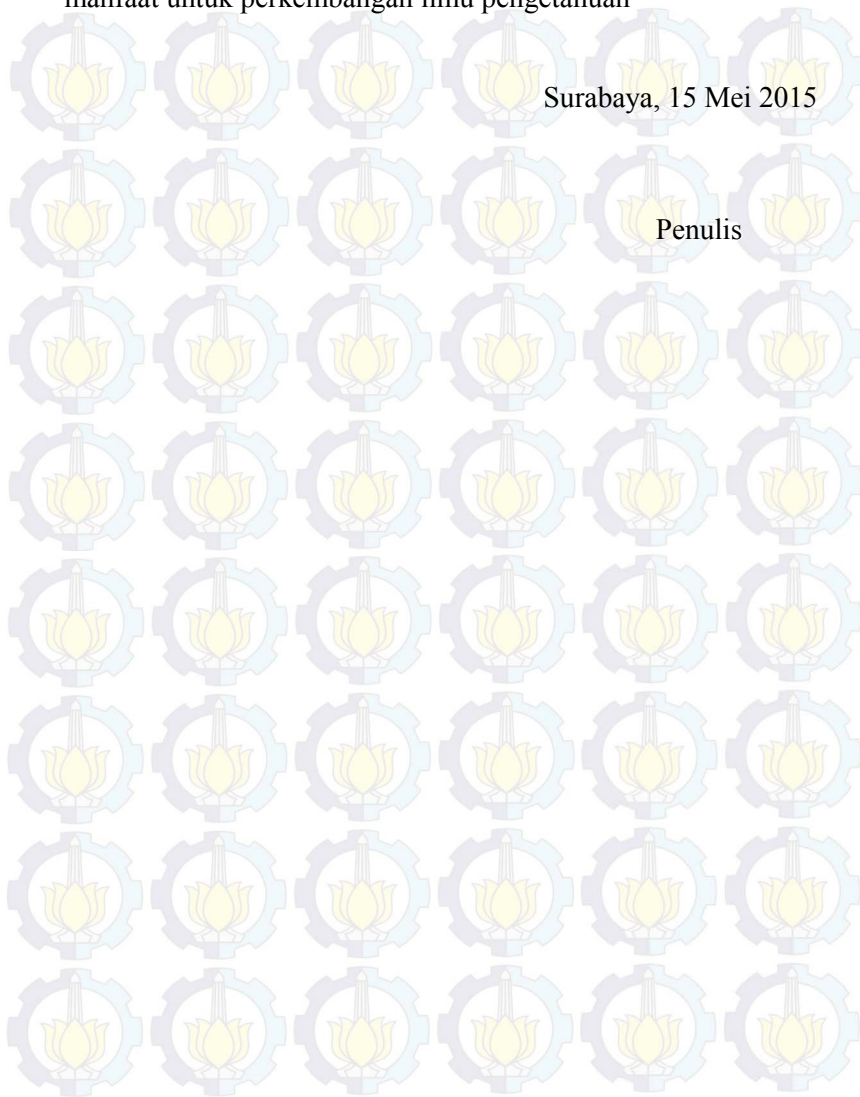
1. Drs. Eko Santoso, M.Si selaku dosen pembimbing dan dosen wali atas semua bimbingan, masukan, arahan, dan nasehat yang berharga dalam penyusunan Skripsi ini.
2. Lukman Atmaja Ph.D selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas arahan kerja dan masukan-masukannya.
3. Kedua orang tua dan semua keluargaku tercinta atas dukungan serta doanya selama ini
4. Selvy Malita atas kerjasamanya selama menjadi partner kerja sehingga Skripsi ini selesai.
5. Teman-teman B29 dan Kimia 2011 terutama yang tergabung dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi.
6. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu

Penulis menyadari bahwa dalam Skripsi ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu kritik dan saran yang membangun

sangat penulis harapkan. Semoga Skripsi ini dapat memberi manfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan

Surabaya, 15 Mei 2015

Penulis

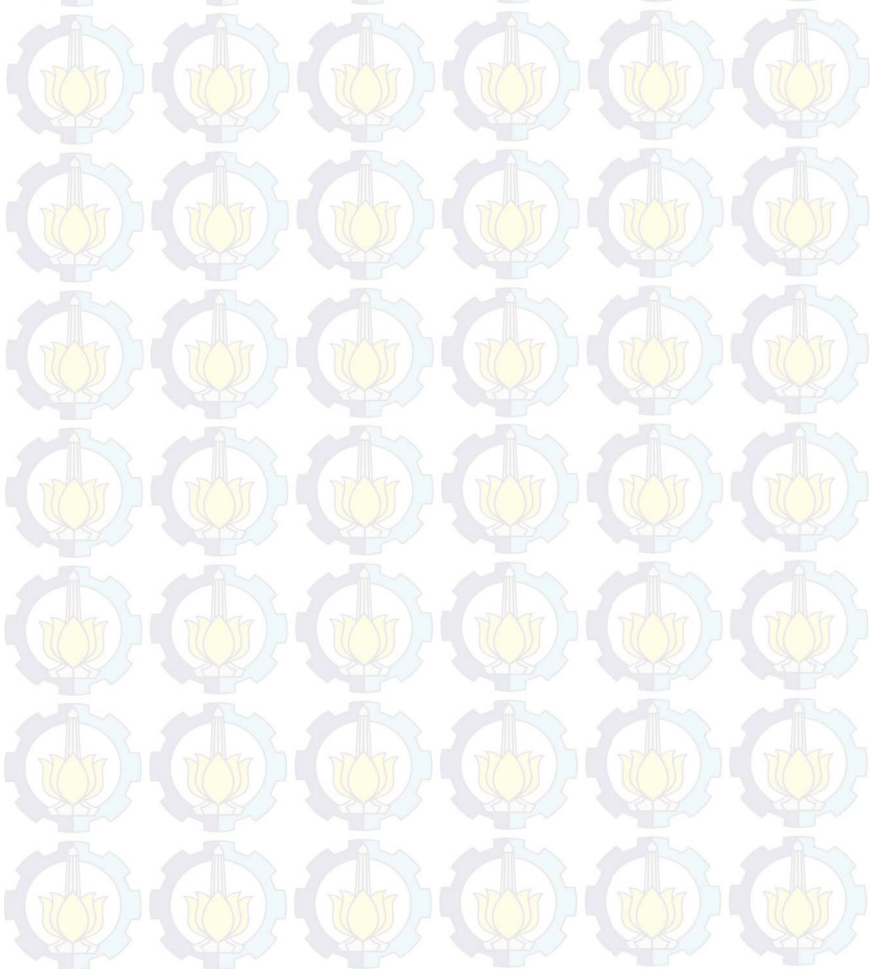


DAFTAR ISI

ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	4
1.3 Tujuan	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	7
2.1 <i>Fuel Cell</i>	7
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)</i>	9
2.3 Membran Untuk DMFC	10
2.4 Membran Komposit	11
2.5 Kitosan	12
2.6 Poli Vinil Alkohol	13
2.7 Grafit Oksida	14
2.8 Karakterisasi Membran Dan Grafit Oksida	15
2.9 <i>Fourier Transform Infra Red (FTIR)</i>	15
2.10 Uji Tarik	16

2.11	<i>Thermogravimetri Analysis (TGA)</i>	17
2.12	Konduktivitas Proton.....	19
2.13	<i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	20
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....		21
3.1	Alat dan Bahan	21
3.1.1	Alat	21
3.1.2	Bahan.....	21
3.2	Sintesis Grafit oksida.....	21
3.3	Karakterisasi Grafit Oksida dengan FTIR.....	22
3.4	Penentuan komposisi PVA-kitosan	22
3.5	Karakterisasi membran dengan menggunakan uji tarik	22
3.6	Karakterisasi membran dengan TGA	23
3.7	Pembuatan membran PVA/kitosan/Grafin oksida.....	23
3.8	Uji <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i>	23
3.9	Pengukuran konduktivitas proton.....	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		25
4.1	Sintesis Grafit Oksida.....	25
4.1.1	FTIR Grafit dan Grafit Oksida	27
4.2	Variasi Komposisi PVA/kitosan.....	29
4.2.1	Uji Kuat Tarik Membran.....	31
4.2.2	Thermogravimetri Membran	34
4.3	Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin oksida	36
4.3.1.	Persentase <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i> membran komposit PVA/Kitosan/Grafit Oksida.....	38
4.3.2	Konduktivitas Membran PVA/kitosan/Grafin oksida	41
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		47

5.1 Kesimpulan.....	47
5.2 Saran.....	47
DAFTAR PUSTAKA.....	49
LAMPIRAN.....	57



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Hasil Tensile Strength membran 17

Tabel 4.1 Data Hasil Uji tarik Membran PVA/Kitosan 31

Tabel 4.2 Presentase *Weight Loss* Membran PVA/kitosan 35

Tabel 4.3 Presentase *Water Uptake* dan *Methanol Uptake* Membran PVA/Kitosan dengan Variasi Grafin Oksida 39

Tabel 4.4 Konduktivitas Proton Membran Komposit PVA/Kitosan (5/1) dengan Penambahan Grafin Oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%) 43

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema kerja sel bahan bakar	8
Gambar 2.2	Skema Kerja DMFC (Üçtuğ dan Holmes, 2011)	10
Gambar 2.3	(a) kitin (b) kitosan	12
Gambar 2.4	Struktur Poli Vinil Alkohol	13
Gambar 2.5	Struktur Grafit Oksida	14
Gambar 2.6	Spektra FTIR Grafit Oksida	16
Gambar 2.7	Hasil TGA (a) PVA (b) PCS91 (c) kitosan (Yang dan Chiu, 2012)	18
Gambar 2.8	Kurva TGA (a) PCS91 (b) PCS91-G 1h (c) PCS91-G 2h (d) PCS91-G 3h (e) PCS91-G 4h	19
Gambar 4.1	Grafit Menjadi Grafit Oksida	26
Gambar 4.2	Reaksi Oksidasi Grafit (Zou dkk, 2013)	27
Gambar 4.3	Spektra FTIR Grafit dan Grafit Oksida	28
Gambar 4.4	Campuran PVA/Kitosan(Zhang dkk, 2009)	30
Gambar 4.5	Ikatan Silang Membran Komposit PVA/Kitosan dengan Trisodium Sitrat (Pierong dkk, 2009)	30
Gambar 4.6	Membran PVA/Kitosan a)5/1, b)4/2, c)3/3, d)2/4, e)1/5	31
Gambar 4.7	<i>Break Elongation</i> Membran PVA/Kitosan a)1/5, b)2/4, c)3/3, d)4/2, e)5/1	33
Gambar 4.8	<i>Max Stress</i> Membran PVA/Kitosan a)1/5, b)2/4, c)3/3, d)4/2, e)5/1	34

Gambar 4.9	Grafik Hasil TGA Membran PVA/Kitosan	36
Gambar 4.10	Campuran PVA/Kitosan/Grafin Oksida	37
Gambar 4.11	Membran PVA/Kitosan (5/1) dengan Penambahan GO (0, 0,5, 1, 1,5, dan 2%)	38
Gambar 4.12	Dispersi Grafit Oksida Menjadi Grafin Oksida	38
Gambar 4.13	<i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> membran komposit PVA/Kitosan dengan Kadar Grafin Oksida a) 0%, b)0,5%, c)1%, d)1,5%, e)2%	40
Gambar 4.14	Plot Nyquist membran PVA/Kitosan dengan Variasi Penambahan Grafin Oksida	42
Gambar 4.15	Kurva Pengaruh Kadar Grafin Oksida dalam Membran Terhadap Konduktivitas Proton dan <i>Water Uptake</i> a)0%, b)0,5%, c)1%, d)1,5%, e)2%	44
Gambar 4.16	Skema Mekanisme <i>Vichile</i>	45
Gambar 4.17	Skema Mekanisme <i>hopping</i>	46

BIOGRAFI



Penulis dilahirkan di Tulungagung, 10 Januari 1993, merupakan anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SD Negeri 1 Ngentrong, SMP Negeri 1 Campurdarat dan SMA Negeri 1 Boyolangu.

Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur SMNPTN Undangan dan terdaftar dengan NRP 1411 100 015.

Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Drs. Eko Santoso, M.Si. Selama kuliah penulis pernah mengikuti Pelatihan Keselamatan dan Keamanan Kimia di Laboratorium. Penulis juga pernah melakukan kerja praktek di LIPI Tangerang. Penulis dapat dihubungi melalui email asadian_15@yahoo.com

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan bakar fosil merupakan bahan bakar yang sampai saat ini banyak digunakan oleh manusia sebagai sumber energi. Meliputi kendaraan bermotor, pembangkit listrik, pabrik, rumah tangga, dan lain-lain. Selain menghasilkan energi yang tinggi bahan bakar fosil juga mempunyai kekurangan, gas buang dari proses pembakaran dapat mencemari lingkungan dalam jangka panjang menyebabkan pemanasan global, selain itu bahan bakar fosil merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui.

Permasalahan tersebut telah mendorong manusia untuk mencari sumber energi alternatif, antara lain adalah *fuel cell*. *Fuel cell* mempunyai kelebihan yaitu ramah lingkungan, murah, dan dapat diperbarui (Grove, 1836 dan Srinivasan, 2005). Beberapa jenis *fuel cell* yang sudah umum yaitu *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)*, *Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)*, *Alkaline Fuel Cells (AFC)*, *Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)*, *Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)*, *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*. (Zaidi dkk, 2009).

Salah satu jenis *fuel cell* yang sedang dikembangkan sampai saat ini adalah *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* karena dapat menghasilkan energi yang tinggi, rangkaiannya sederhana, dan kualitasnya yang menjajikan (Heo dan Kim, 2013). Selain itu DMFC rendah emisi dan cenderung dioperasikan pada suhu rendah. Dalam DMFC metanol dioksidasi pada anoda dengan penambahan H_2O untuk membentuk proton, elektron dan karbon dioksida. Elektron yang dihasilkan akan mengalir melalui sirkuit sehingga menghasilkan listrik, sedangkan proton akan dilewatkan pada *proton electrolite membrane (PEM)* menuju katoda yang kemudian akan tereduksi dengan adanya oksigen dan membentuk H_2O .

Saat ini PEM yang paling banyak digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran Nafion, karena mempunyai konduktifitas proton dan kestabilan kimia yang baik. Nafion memiliki rantai

poly tetra fluoro ethylen (PTFE) sebagai rantai utama dan sebagai sampingnya *perfluoro poly alkyl eter* (PFPAE) yang mempunyai gugus sulfonat diakhir sehingga dapat digunakan sebagai penukar proton. Namun produksi membran Nafion untuk DMFC dalam skala besar membutuhkan biaya yang sangat mahal selain itu konduktivitas akan menurun dan permeabilitas metanol akan meningkat pada suhu 80°C, hal tersebut akan menurunkan kinerja pada *fuel cell* (Xue dan Yin, 2006). Sifat-sifat yang dibutuhkan dalam membran penukar proton untuk DMFC yaitu mempunyai konduktivitas proton tinggi, permeabilitas metanol rendah, kestabilan termal dan kimia yang tinggi serta biaya produksi rendah. Dari masalah tersebut, dalam penelitian ini akan dikembangkan membran yang mempunyai konduktivitas proton tinggi, kekuatan mekanik tinggi, kestabilan termal dan kimia tinggi serta biaya produksinya rendah.

Kitosan adalah polisakarida kation yang diperoleh dari reaksi kitin dengan basa kuat, dengan cara deasetilasi. Kitosan merupakan bahan tidak beracun, dan *biodegredeble*. Kitosan telah banyak diteliti terutama untuk aplikasi membran, karena mempunyai sifat mekanik yang tinggi sehingga cocok digunakan untuk aplikasi sel bahan bakar (Smitha dkk, 2006). Adanya sifat ionik pada membran kitosan, menjadikan membran ini dapat digunakan sebagai konduktor ion, seperti ion hidrogen. Sifat konduktor tersebut menjadikan membran kitosan dapat bertindak sebagai membran penukar proton, selain itu transfer proton juga dapat terjadi karena adanya gugus $-NH_2$ pada kitosan (Wan dkk, 2003). Adanya gugus hidroksil dan amino dalam kitosan, menjadikan kitosan bersifat hidrofilik dan untuk aplikasi DMFC membran kitosan harus dimodifikasi karena masih mempunyai permeabilitas metanol yang tinggi dan konduktivitas yang rendah (Wan dkk, 2003).

Poly vinil alkohol (PVA) adalah polimer semi kristalin yang memiliki kuat tarik dan fleksibilitas yang tinggi. PVA merupakan bahan membran yang cocok digunakan dalam DMFC karena mempunyai stabilitas kimia yang baik, biaya produksi rendah dan permeabilitas selektif terhadap air, selain itu PVA adalah bahan

yang *biodegredeble*, tidak berbahaya dan ramah lingkungan (Maiti dkk, 2011). Membran komposit berbasis PVA merupakan alternatif masalah konduktivitas proton untuk DMFC (Maiti dkk, 2011).

Baru-baru ini telah dikembangkan membran komposit Kitosan/PVA meningkatkan kestabilan kimia, konduktivitas proton, dan menurunkan permeabilitas metanol. (Ming Yang dan Chih Chiu, 2013). Pada pencampuran PVA/kitosan dengan perbandingan 9:1 yang diikat silang dengan glutaraldehid selama 1 jam didapatkan konduktivitas proton sebesar $20 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $16,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ hasil ini menunjukkan campuran PVA/kitosan yang terikat silang dengan glutaraldehid lebih bagus dibandingkan dengan Nafion® 115 yang memiliki konduktivitas proton sebesar $14 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $18 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Ming Yang dan Chih Chiu, 2013).

Banyak penelitian mengembangkan material baru untuk meningkatkan kinerja membran dalam menukar proton. Di antara bahan-bahan tersebut yaitu grafin oksida (GO). Grafin oksida baru-baru ini dikembangkan untuk aplikasi membran penukar proton. Grafin oksida merupakan lembar grafit yang diderivatisasi dengan asam karboksilat pada ujung fenol hidroksil dan gugus epoksida (Kim dkk., 2010). Grafin oksida dapat larut dalam pelarut polar. Baru-baru ini grafin oksida digunakan sebagai campuran untuk membran PVA dapat meningkatkan konduktivitas ion dan menurunkan permeabilitas metanol dibandingkan dengan PVA murni. Penambahan GO dengan kadar 0,7% berat PVA menunjukkan hasil yang paling baik. Konduktivitas ion 0,7% penambahan GO sebesar $11,7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dan permeabilitas metanol sebesar $1,91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tapi konduktivitas menurun dengan penambahan GO lebih dari 0,7%. Hal tersebut ditunjukkan dari data penambahan GO dengan kadar 1% dan 1,4% mempunyai nilai konduktivitas $10,3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dan $8,6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dengan permeabilitas metanol $1,71 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan $1,59 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Ye dkk, 2013).

Pada penelitian ini akan dibuat membran komposit berdasar PVA/kitosan dengan penambahan grafin oksida dengan pengikat silang trisodium sitrat. Komposisi PVA/kitosan dicari dengan variasi 1/5, 2/4, 3/3, 4/2, dan 5/1 untuk menentukan komposisi membran yang baik untuk diuji tarik dan TGA. Setelah diketahui komposisi yang menunjukkan sifat termal dan mekanik yang baik, membran dibuat dengan menambahkan grafin oksida dengan variasi (0, 0,5, 1, 1,5, dan 2%) dengan diikat silang menggunakan trisodium sitrat. Untuk mengetahui komposisi penambahan grafit oksida yang paling bagus dilakukan uji konduktivitas proton serta tingkat serapan air dan metanol untuk aplikasi lebih lanjut dalam DMFC.

1.2 Permasalahan

Permasalahan dari penelitian ini adalah bagaimana pengaruh dari grafin oksida yang ditambahkan pada membran komposit PVA/kitosan yang diikat silang dengan trisodium sitrat terhadap *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton, serta mengetahui pengaruh komposisi PVA/kitosan terhadap kekuatan mekanik dan kestabilan termal membran.

1.3 Tujuan

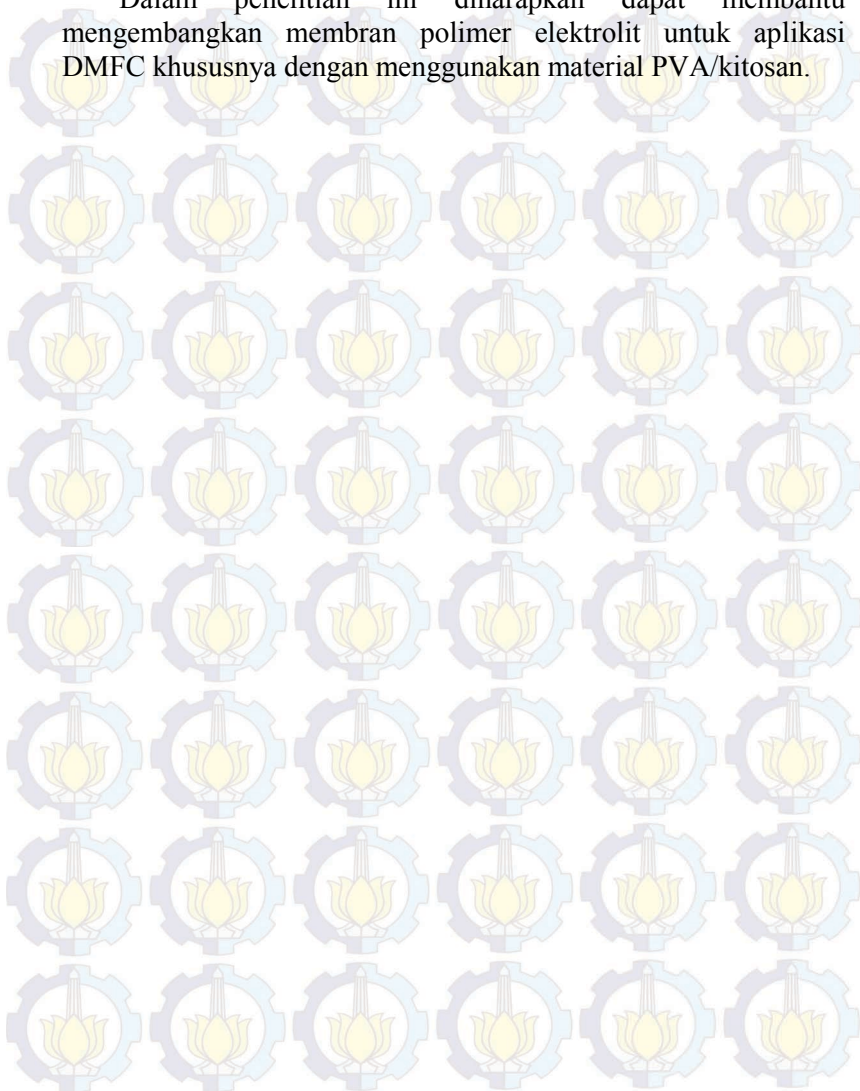
Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui pengaruh dari grafin oksida yang ditambahkan pada membran komposit PVA/kitosan yang diikat silang dengan trisodium sitrat terhadap *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton, serta mengetahui komposisi PVA/kitosan terhadap kekuatan mekanik dan kestabilan termal membran.

1.4 Batasan Masalah

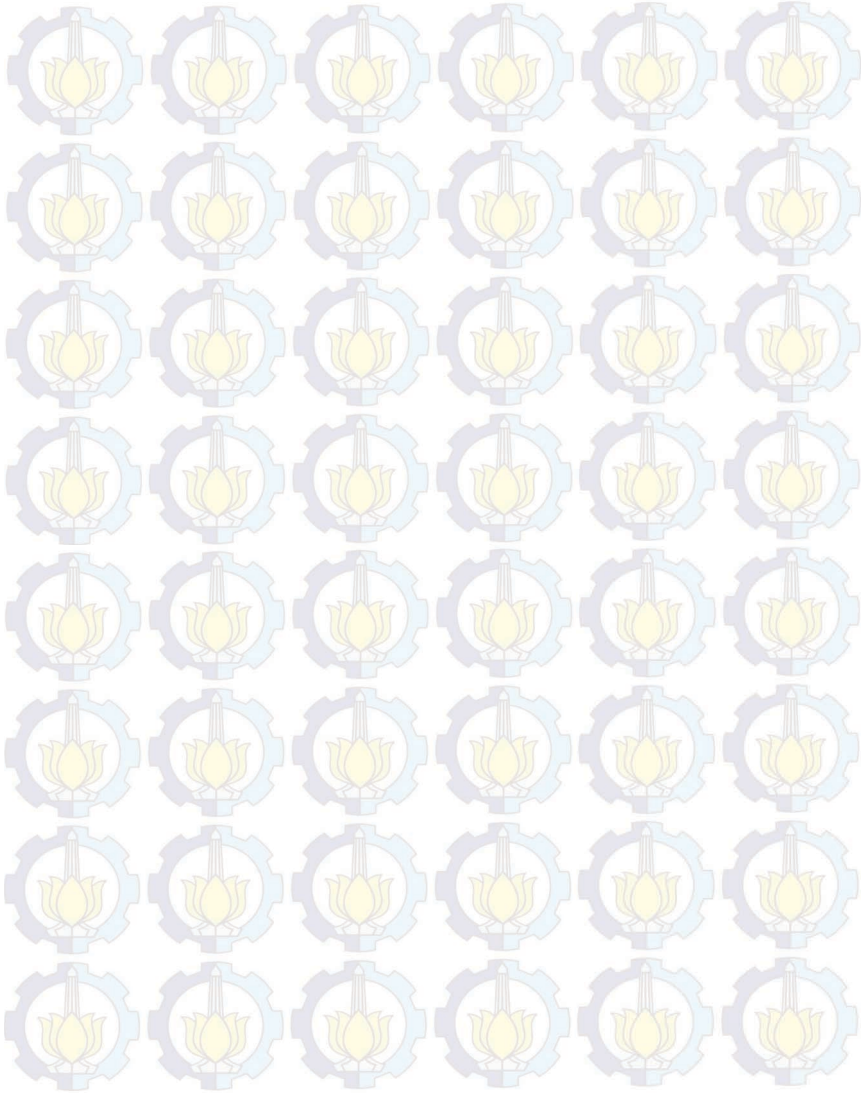
Dalam pembuatan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan pengikat silang trisodium sitrat dibatasi karakterisasi *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton pada suhu 20°C.

1.5 Manfaat

Dalam penelitian ini diharapkan dapat membantu mengembangkan membran polimer elektrolit untuk aplikasi DMFC khususnya dengan menggunakan material PVA/kitosan.



Halaman ini sengaja dikosongkan



BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Fuel Cell

Fuel cell merupakan metoda elektrokimia yang memiliki efisiensi energi yang tinggi dan bebas polusi (Smitha, 2005). *Fuel cell* telah banyak dikembangkan oleh banyak peneliti sejak beberapa tahun silam.

Prinsip kerja dari *fuel cell* adalah mengubah reaksi kimia menjadi energi listrik dan panas. *Fuel cell* tidak mengikuti siklus Carnot, sehingga cukup sederhana dan lebih efisien dibandingkan dengan pembakaran bahan bakar pada mesin. *Fuel cell* dapat diaplikasikan dalam berbagai peralatan diantaranya, kendaraan, pembangkit listrik, dan lain-lain (Zaidi dkk, 2009).

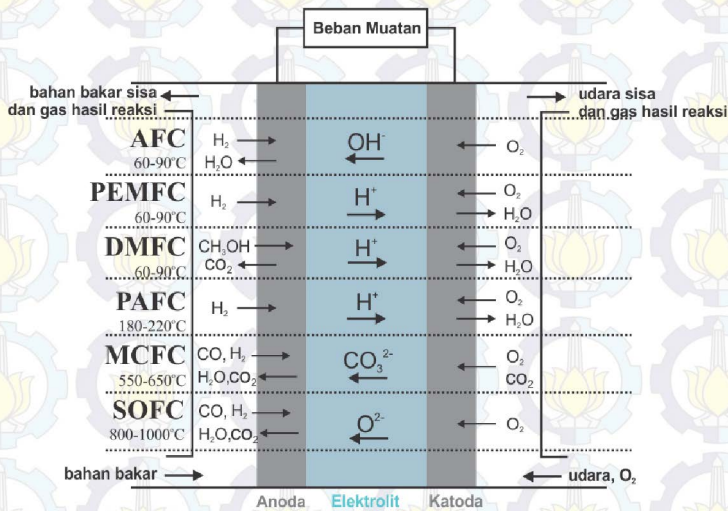
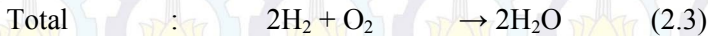
Fuel cell terdiri dari dua elektroda, anoda berfungsi sebagai tempat masuknya bahan bakar, sedangkan katoda berfungsi sebagai pensuplai oksigen. Selain itu pada *fuel cell* terdapat elektrolit yang berfungsi sebagai penggerak ion-ion yang akan mengalir dari anoda ke katoda (Zaidi dkk, 2009).

Fuel cell umumnya diklasifikasikan berdasarkan operasi kondisi (misal suhu), bentuk dan ukuran *fuel cell* (misal skala sistem dan kegunaan), dan jenis elektrolit polimer yang digunakan. Berikut ini adalah ada enam jenis *fuel cell* yang sering digunakan, diantaranya:

1. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC)
2. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)
3. Alkaline Fuel Cells (AFC)
4. Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)
5. Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)
6. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) (Zaidi dkk, 2009).

Fuel cell menghasilkan energi listrik dari reaksi redoks antara oksigen dengan hidrogen. Energi listrik yang dihasilkan dalam sistem PEMFC yaitu reaksi elektrokimia yang melibatkan gas

seperti hidrogen, metanol, dan etanol. Reaksi yang terjadi di *fuel cell* dijelaskan sebagai berikut:



Gambar 2.1 Skema kerja sel bahan bakar

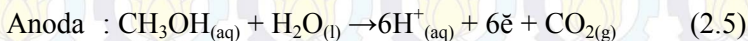
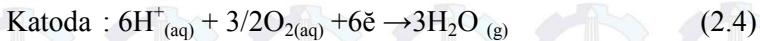
Ion-ion hidrogen mengalir dari anoda ke katoda dengan perantara membran elektrolit yang menghasilkan energi listrik dan hasil samping berupa air (H.J. Kim dkk, 2004). Dari keenam jenis fuel cell yang paling banyak diaplikasikan yaitu DMFC dan PEMFC. Terlihat bahwa penggunaan PEMFC meningkat dari tahun 2008 sampai 2012. Pada tahun 2012 mencapai 70,9 unit dengan daya sebesar 73,8 MW yang di gunakan mayoritas dalam bidang industri *portable* (Carter dkk, 2012).

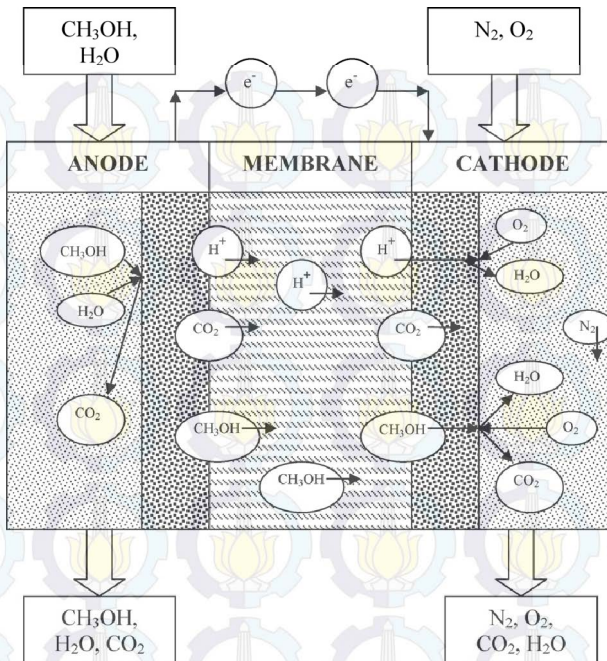
2.2 Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

DMFC merupakan jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton sebagai penghubung katoda dan anoda. DMFC merupakan *fuel cell* yang hampir sama dengan PMFC, yang membedakan dari keduanya pada DMFC bahan bakar yang digunakan adalah metanol sedangkan pada PEMFC menggunakan bahan bakar gas yang kaya dengan hidrogen (zaidi dkk, 2009).

Prinsip kerja dari DMFC metanol dan air dimasukkan dalam anoda dengan kecepatan konstan. Tumbukan dengan katalis mengakibatkan metanol terjadi reaksi konversi menjadi proton (H^+), elektron dan gas CO_2 . Elektron yang dihasilkan dilewatkan melalui sirkuit sehingga listrik dapat terukur. Sedangkan proton bergerak melalui membran dari anoda ke katoda yang kemudian bereaksi dengan oksigen menghasilkan uap air.

Reaksi yang terjadi pada anoda menghasilkan elektron yang akan melewati sirkuit luar menuju katoda. Pada saat di katoda proton akan bereaksi dengan oksigen disempurnakan dengan pembentukan molekul air. Reaksi yang terjadi pada DMFC sebagai berikut:





Gambar 2.2 Skema Kerja DMFC (Üçtuğ dan Holmes, 2011)

Keuntungan dari *fuel cell* berbahan bakar metanol adalah mudah disimpan, menghasilkan densitas energi yang tinggi, ramah lingkungan, sumber melimpah serta desain reaktor yang sederhana. Metanol mempunyai sifat elektrokimia sama dengan bahan bakar fosil, sehingga sangat besar kemungkinan metanol digunakan dalam kendaraan bermotor (bagotsky, 2006).

2.3 Membran Untuk DMFC

Membran merupakan komponen utama dalam DMFC. Membran yang digunakan dalam DMFC harus memenuhi beberapa kriteria diantaranya mempunyai permeabilitas metanol rendah, konduktivitas proton tinggi, kestabilan kimia dan termal tinggi, serta tidak mudah teroksidasi (Tripathi dan Shahi, 2011).

Membran yang sering digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran Nafion. Membran Nafion merupakan membran

polimerelektrolit yang mempunyai rantai utama berupa Teflon dengan gugus sulfonat. Membran Nafion memiliki struktur berfasa ganda, yaitu fasa hidrofilik dan hidrofobik. Fasa hidrofilik dapat meningkatkan penghantar proton melewati membran, sedangkan fasa hidrofobik dapat mencegah metanol melewati membran (Bose, 2011).

Membran ini tidak menunjukkan kinerja yang baik dalam DMFC karena mempunyai permeabilitas yang tinggi serta kinerja membran akan menurun pada suhu diatas 100°C (Seo dkk, 2009). Permeasi metanol pada saat pengoperasian DMFC akan mengganggu jalanya reaksi pada katoda dan berdampak pada jumlah energi yang dihasilkan akan menurun. Metanol yang masuk di katoda akan teroksidasi membentuk gas CO dan CO₂. Hal tersebut yang akan menyebabkan depolarisasi elektroda. Dengan adanya CO akan mengotori katalis yang ada pada katoda sehingga konsumsi O₂ oleh katalis akan menurun (Seo dkk, 2009).

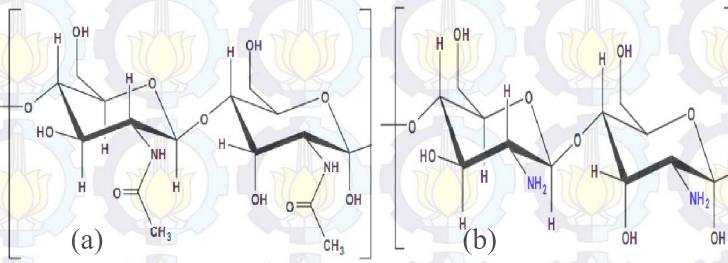
2.4 Membran Komposit

Membran komposit merupakan hasil dari penyampuran dua material atau lebih yang bertujuan untuk memperbaiki sifat dibandingkan dengan sifat dari masing-masing materialnya. Komposit terdiri dari dua unsur utama yaitu sebagai penguat (*reinforcement*) dan bahan pengikat (*matrix*) (Suharmono dan Wildan, 2008).

Membran komposit digunakan untuk mendapatkan membran yang mempunyai sifat yang cocok untuk aplikasi DMFC. Contoh membran komposit yang digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran PVA dikompositkan dengan *multy wallet* CNT dan MMT dengan pengikat silang asam sulfat mempunyai permeabilitas metanol $2,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan konduktivitas proton 10^{-2} S/cm (Maiti dkk, 2011).

2.5 Kitosan

Kitosan diperoleh dari reaksi kitin dengan larutan basa kuat (NaOH) dengan cara deasetilasi. Kitosan mempunyai fasa amorf berwarna putih kekuningan, kitosan merupakan bahan tidak beracun, *biodegredeble* dan lain-lain. Kitosan telah banyak diteliti terutama untuk aplikasi membran, kitosan merupakan bahan membran yang baik untuk dibentuk film tipis karena mempunyai sifat mekanik yang tinggi, sehingga cocok digunakan untuk aplikasi sel bahan bakar (Smitha dkk, 2006).



Gambar 2.3 (a) kitin (b) kitosan

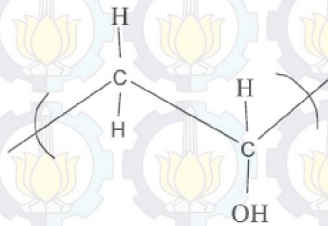
Kitosan larut dalam pH dibawah 6 dengan derajat deasetilasi minimal 50%. Kitosan dapat larut dalam air dengan pH 7 dengan bantuan gliserol-2-fosfat. Larutan akan berbentuk gel pada suhu 40°C dan stabil pada suhu kamar dengan pH 7-7,1 (Rinaudo, 2006).

Kitosan dapat bertindak sebagai membran penukar proton dikarenakan adanya gugus $-NH_2$ pada kitosan (Wan dkk, 2003). Adanya gugus hidroksil dan amino dalam kitosan menjadikan kitosan bersifat hidrofilik dan untuk aplikasi DMFC membran kitosan harus dimodifikasi karena masih mempunyai permeabilitas metanol yang tinggi dan konduktivitas yang rendah (Wan dkk, 2003). Mengurangi tingkat permeabilitas dan meningkatkan konduktivitas membran kitosan dilakukan berbagai penelitian diantaranya dengan memodifikasi kitosan dengan material yang dapat meningkatkan konduktivitas proton dan menurunkan permeabilitas metanol. Material tersebut diantaranya

silica, zeolite, zirconia, dan senyawa anorganik lainnya (Wu dkk, 2007).

2.6 Poli Vinil Alkohol

Poli vinil alkohol merupakan polimer $(C_2H_4O)_n$ dengan nilai n rata-rata 500-5000. Berbagai berat molekul PVA telah dijual secara komersial. Dilihat secara fisik PVA berbentuk serbuk putih sampai krem. PVA merupakan bahan yang tidak berbau, larut dalam air panas dan kelarutan meningkat seiring dengan penurunan berat molekulnya (The Merck index XI Ed no.7562 halaman 1208).



Gambar 2.4 Struktur Poli Vinil Alkohol

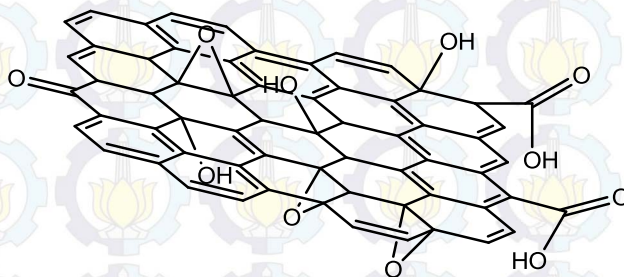
PVA merupakan bahan yang baik untuk dibuat membran untuk aplikasi DMFC. Karena mempunyai kestabilan kimia yang tinggi, fleksibilitas yang tinggi, *biodegredeble*, selektif terhadap air dan untuk skala produksi yang tinggi lebih murah dibandingkan dengan membran Nafion (Maiti dkk, 2011).

Binsu dkk (2006) membuat membran komposit PVA yang ditambah kitosan dan dimodifikasi dengan *phosponic acid*. Hasil menunjukkan bahwa membran komposit PVA/kitosan mempunyai tingkat serapan air lebih tinggi dibandingkan dengan Nafion. Pada membran komposit PVA/kitosan, serapan air meningkat seiring dengan meningkatnya suhu dan kandungan PVA dengan presentase penyerapan sebesar 65,03 % (50 %wt PVA pada suhu 95°C). begitu pula dengan nilai dari konduktivitas proton dan permeabilitas metanol mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya PVA. Nilai konduktivitas proton membran PVA/kitosan masih lebih rendah dibandingkan dengan membran

Nafion, tapi permeabilitas membran PVA/kitosan jauh lebih rendah dibandingkan dengan membran Nafion (Binsu dkk, 2006).

2.7 Grafit Oksida

Grafit oksida merupakan hasil sintesis dari grafit yang dimodifikasi Hummers dan metode Offeman (Hummers dan Offeman, 1958). Grafit sudah banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang diantaranya untuk meningkatkan sifat mekanik dan yang bersangkutan tentang kelistrikan (Kelly, 1981).



Gambar 2.5 Struktur Grafit Oksida

Baru-baru ini peneliti mengembangkan grafit untuk membran penukar proton yang diaplikasikan dalam DMFC. Lin dan Lu (2013) melaporkan hasil penelitiannya yaitu mencampur grafit oksida dengan variasi 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, dan 2% berat dengan PVA, membran PVA dengan penambahan grafit oksida sebanyak 1,5% menunjukkan permeabilitas metanol yang paling rendah, tetapi konduktivitas proton akan menurun dengan penambahan grafit oksida lebih dari 1,5% (Lin dan Lu, 2013).

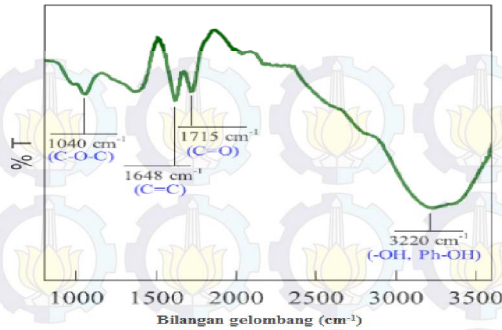
2.8 Karakterisasi Membran Dan Grafit Oksida

Karakterisasi membran merupakan hal yang penting untuk mengetahui sifat dan kinerja membran. Karakterisasi yang dilakukan untuk mengetahui sifat fisik dapat dilakukan dengan menggunakan TGA, dan uji tarik. Sedangkan sifat kimia membran dapat dikarakterisasi konduktivitas proton. Karakterisasi pembuatan Grafit oksida dapat dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus yang telah terbentuk.

2.9 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

FTIR merupakan metode analisis berdasarkan vibrasi pada sebuah molekul. Dua metode instrumental dari spektroskopi IR (inframerah) dan Fourier transform (FT). IR yaitu metode dispersive yang lebih tua, dimana prisma dari kisi digunakan untuk mendispersikan radiasi IR, sedangkan metode Fourier transform merupakan metode yang lebih baru, yang menggunakan prinsip interferometri. Keunggulan dari FTIR yaitu perkembangan spektrum yang cepat, kemampuan untuk menyimpan dan memanipulasi data karena memiliki computer yang terdedikasi, dan hanya membutuhkan sedikit sampel untuk diuji.

Spektrum infra merah diperoleh dari radiasi infra merah yang dilewatkan melalui sampel menentukan fraksi dari tumbukan radiasi yang diserap pada energi tertentu. Spektra muncul berdasarkan tingkat frekuensi vibrasi sampel. Dalam IR gugus fungsi dapat ditentukan dengan melihat bilangan gelombang. Pada penelitian ini FTIR digunakan untuk mengetahui sintesis dari grafit menjadi grafin oksida dengan mengidentifikasi gugus fungsi yang telah terbentuk.



Gambar 2.6 Spektra FTIR Grafit Oksida

Spektra FTIR diatas menunjukkan telah terbentuknya grafit oksida. Pada puncak daerah serapan 3220 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus -OH , pada puncak daerah serapan 1715 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus karbonil, pada bilangan gelombang 1648 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus $\text{C}=\text{C}$, dan pada puncak serapan bilangan gelombang 1040 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-O-C (Paneri dkk, 2014).

2.10 Uji Tarik

Uji tarik dilakukan untuk menentukan sifat mekanik membran. Dengan mengetahui nilai *break elongation*, *max stress*, dan *modulus* maka dapat diketahui membran yang mempunyai keelastisan dan kekuatan yang baik untuk aplikasikan sebagai membran.

Yang dan Chiu (2012) melaporkan hasil penelitiannya membandingkan *elongation* dan *tensile strength* dari membran PVA dan PCS91 (PVA/kitosan (9/1) ditunjukkan dari tabel berikut

Tabel 2.1 Hasil tensile strength membran

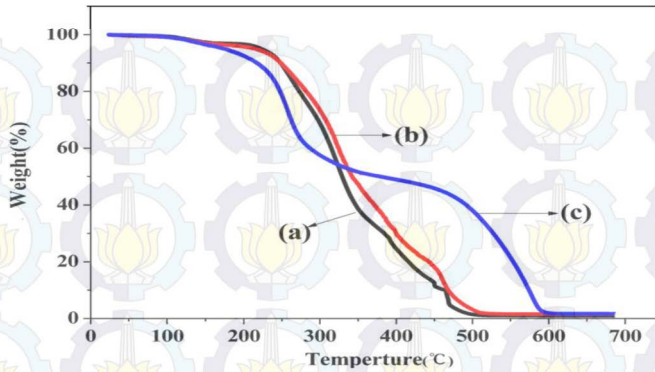
Sampel	<i>Tensile Strength</i> (N/mm ²)	<i>Elongation</i> (%)
PVA	35 ± 2	227 ± 10
PCS91	43 ± 2	155 ± 8
PCS91-1h	44 ± 2	71 ± 12
PCS91-2h	45 ± 1	30 ± 9
PCS91-3h	46 ± 2	26 ± 8
PCS91-4h	45 ± 1	21 ± 5

Tabel 2.1 menunjukkan bahwa membran PVA mempunyai *elongation* lebih tinggi dibandingkan membran komposit PVA/kitosan, tetapi *tensile strength* membran komposit PVA/kitosan menunjukkan hasil yang lebih bagus dibandingkan membran PVA. Efek dari ikat silang membran komposit menggunakan glutaraldehid menunjukkan penurunan *elongation* yang semula 115 ± 8 setelah diikat silang selama 1 jam turun jadi 71 ± 12. Sama halnya dengan variasi waktu ikat silang, semakin lama proses ikat silang *elongation* membran semakin turun. Sedangkan variasi lama ikat silang tidak begitu berpengaruh terhadap nilai *tensile strength*.

2.11 *Thermogravimetri Analysis* (TGA)

TGA merupakan teknik pengukuran variasi berat sampel sebagai fungsi dari suhu dalam pengondisian atmosfer. TGA digunakan untuk mengetahui perubahan berat sampel terhadap pemanasan. Pada TGA menggunakan atmosfer inert (dialiri N₂) yang bertujuan agar sampel tidak mengalami oksidasi saat *running* atau terjadi reaksi yang lain. Sampel membran TGA digunakan untuk mengetahui stabilitas dan perilaku dekomposisi termal dengan laju pemanasan 5°C/menit sampai 20°C/menit. Membran fuel cell yang baik mampu beroperasi pada suhu >100°C (Ahmad dkk, 2010).

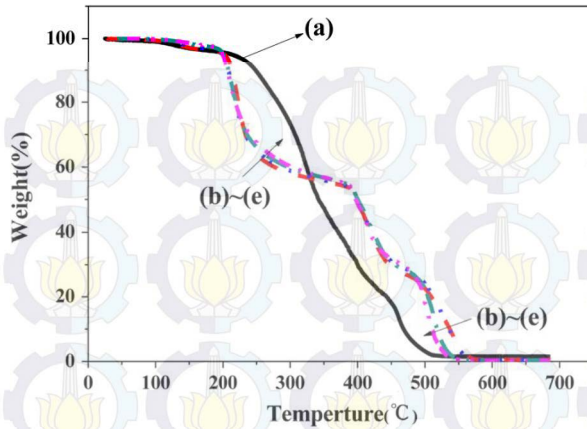
Yang dan Chiu (2012) melaporkan hasil TGA dari membran PVA, komposit PVA/kitosan, dan kitosan sebagai berikut



Gambar 2.7 Hasil TGA (a) PVA (b) PCS91 (c) kitosan (Yang dan Chiu, 2012)

Gambar 2.7 menunjukkan bahwa membran kitosan terdegradasi pertama pada suhu sekitar 180°C-260°C yang disebabkan karena degradasi rantai samping kitosan. Degradasi kedua ditunjukkan pada suhu sekitar 450°C-560°C yang menunjukkan bahwa kitosan mengalami degradasi pada rantai utama. Presentase degradasi maksimum kitosan pada suhu 240°C-460°C. Stabilitas termal membran komposit PVA/kitosan meningkat dibandingkan dengan membran PVA murni.

Gambar 2.8 menunjukkan pengaruh lama ikat silang membran PCS91 dengan glutaraldehid. Dari kurva TGA membran tersebut tidak menunjukkan hasil yang signifikan mengenai perbedaan lama ikat silang.



Gambar 2.8 Kurva TGA (a)PCS91 (b)PCS91-G 1h (c) PCS91-G 2h (d)PCS91-G 3h (e) PCS91-G 4h

2.12 Konduktivitas Proton

Uji konduktivitas proton merupakan uji yang sangat penting dalam membran untuk DMFC. Uji ini dilakukan untuk mengetahui seberapa besar kemampuan membran untuk menghantarkan proton. Semakin mudah menukar proton membran akan semakin bagus untuk diaplikasikan pada *fuel cell* (Ariyanti, 2013).

Konduktivitas proton dapat diukur dengan beberapa metode diantaranya dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) (Rahmatulloh, 2013). Hasil pengukuran yang didapat adalah R, dari nilai R dapat ditentukan besar konduktivitas proton dengan menggunakan persamaan 2.6

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2.6)$$

Dimana σ adalah konduktivitas proton ($S \text{ cm}^{-1}$) L (cm) adalah ketebalan dan A (cm^2) merupakan luas permukaan membran.

2.13 Water Uptake dan Methanol Uptake

Uji *water uptake* dan *methanol uptake* dilakukan untuk mengetahui tingkat serapan membran terhadap air dan metanol. Karena dua sifat ini sangat berpengaruh dalam kinerja dalam sel bahan bakar. Tingkat *water uptake* berhubungan erat dengan konduktivitas proton sedangkan *methanol uptake* berhubungan dengan permeabilitas metanol (Marita, 2011). Semakin besar *water uptake* akan menghasilkan konduktivitas proton dan apabila *methanol uptake* besar akan memperbesar permeabilitas metanol. Namun dari beberapa penelitian menunjukkan penurunan konduktivitas proton seiring dengan peningkatan *water uptake*.

Perpindahan massa cairan terjadi melalui mekanisme difusi tetapi penyerapan juga memiliki pengaruh besar dalam kasus-kasus tertentu (Baker, 2004). Pada pengukuran *water uptake* membran direndam dalam air selama 24 jam, dan direndam dalam metanol 5M selama 24 jam untuk menentukan *methanol uptake* dan ditulis sebagai (W_{wet}). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan (2.7 dan 2.8)

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.7)$$

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2.8)$$

(Nur, 2014)

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

Peralatan dan bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini diantaranya

3.1.1 Alat

Gelas beker, *magnetic stirrer*, spatula, gelas ukur, pipet volume, botol semprot, propipet, kertas saring, kaca arloji, pH meter, pipet tetes, thermometer, alat uji TGA, *tesil strength* (stograph VG10-E). *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan *Impedance Analyzer* (Aglient™ E4980A).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan dari lipi, Poli vinil alkohol dari Merck, asam asetat, serbuk grafit sintetik dari Merck, NaNO_3 dari Merck, H_2SO_4 , KMnO_4 dari Merck, H_2O_2 dari Merck, HCl dari Merck, tri-sodium sitrat dari Merck, dan air demineral.

3.2 Sintesis Grafit oksida

Grafit oksida dibuat dari serbuk grafit, 2 gram serbuk grafit di masukan dalam gelas beker 2 L. Kemudian 2 gram NaNO_3 dan 92 mL H_2SO_4 98% ditambahkan dalam gelas yang telah berisi grafit dan di diaduk dalam penangas es selama 1 jam. Kemudian campuran dibiarkan sekitar 30 menit agar suhu konstan 30°C . Kemudian 6 gram KMnO_4 ditambahkan secara bertahap disertai dengan penambahan 92 mL air demineralisasi. Kemudian campuran di aduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Selanjutnya campuran ditambahkan air demineral sebanyak 140 mL dan H_2O_2 sebanyak 20 mL. Kemudian campuran disentrifugasi untuk memisahkan endapan dan filtratnya. Endapan yang didaapat dicuci menggunakan HCl 3%. Kemudian endapan dicuci kembali dengan air demineral sampai

pH netral. Kemudian endapan di oven pada suhu 100°C selama 24 jam. Hasil yang didapat diuji dengan IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk.

3.3 Karakterisasi Grafit Oksida dengan FTIR

FTIR digunakan untuk mengetahui adanya gugus fungsi pada grafit oksida dan grafit. Sampel yang akan dianalisis dicampur dengan KBr dan dihaluskan kemudian dibuat pelet. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} untuk mengetahui gugus fungsi -OH, karbonil, karboksilat, dan C=C (Lin dan Lu, 2013).

3.4 Penentuan komposisi PVA/kitosan

Membran komposit PVA/Kitosan dibuat dengan variasi massa (1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1). Serbuk PVA dilarutkan dalam air demineral sebanyak 4% m/v dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C, serbuk kitosan dilarutkan kedalam asam asetat sebanyak 2 % m/v dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Kedua larutan kemudian dicampur dan diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 3 jam sampai larutan homogen. Kemudian larutan dituang ke cetakan membran dan ditunggu sampai membran kering dan mengelupas. Kemudian membran di ikat silang dengan menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit. Trisodium sitrat dilarutkan dalam air demineral sebanyak 5% pada pH 5 dan suhu 4°C (HCl digunakan untuk mengondisikan pH 5). Membran yang telah terikat silang dikarakterisasi menggunakan TGA dan diuji tarik.

3.5 Karakterisasi membran dengan menggunakan uji tarik

Membran di uji tarik menggunakan alat (stograph VG10-E) untuk mengetahui sifat mekanik. Membran yang akan diuji dipotong kecil-kecil (15cm x 2,5 cm) panjang pengujian alat ukur adalah 10 cm dan kecepatan pengujian 50 mm/ menit. Semua membran diuji dalam suhu ruang.

3.6 Karakterisasi membran dengan TGA

Membran komposit PVA/Kitosa dengan variasi (1:5, 2:3, 3:3, 4:2, 5:1) yang terikat silang trisodium sitrat diuji termal menggunakan TGA. Membran diambil 5-10 mg kemudian dikarakterisasi dengan laju kenaikan suhu 5°C per menit dari suhu 25°C sampai 250°C pada atmosfer nitrogen.

3.7 Pembuatan membran PVA/kitosan/Grafin oksida

Membran komposit PVA/kitosan/Grafin oksida dibuat dengan mendispersikan grafit oksida sebanyak (0% , 0,5% , 1%, 1,5%, dan 2%) dari berat total PVA dan kitosan dalam air demineral di *ultrasonic cleaner* selama 6 jam. Kemudian PVA sebanyak 3,088 gram dilarutkan dalam 78 mL air demineral dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Kitosan sebanyak 0,56 gram dilarutkan dalam 29 mL asam asetat 2% diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Setelah PVA larut ditambahkan grafin oksida dan diaduk selama 15 menit. Larutan kitosan dicampurkan dalam campuran PVA/Grafin oksida dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C. Kemudian larutan dituang dalam cetakan membran dan dibiarkan sampai kering dan mengelupas kurang lebih 17 hari. Setelah membran terbentuk dilakukan ikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit pada suhu 4°C dan pH 5. Kemudian membran diuji *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton.

3.8 Uji *water uptake* dan *methanol uptake*

Membran yang akan di uji *water uptake* dan *metanol uptake* dikeringkan selama 24 jam pada suhu ruang, lalu ditimbang dan dicatat sebagai (*Wdry*). Membran yang diketahui massanya direndam dalam air demineral dan metanol 5M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran yang basah dilap dengan tisu dan segera ditimbang dan dicatat sebagai (*Wwet*). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (3.2)$$

3.9 Pengukuran konduktivitas proton

Konduktivitas proton membran dalam arah melintang diukur dalam sel konduktivitas dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) (Agilent™ E4980A). Membran yang akan di uji direndam dalam air demineral selama 1 jam terhidrasi. Kemudian membran langsung diukur dalam keadaan basah (terhidrasi) pada suhu 20°C. Pengukuran dilakukan pada frekuensi 20 Hz sampai 2×10^6 Hz. Kemudian konduktivitas proton membran (σ , S cm⁻¹) dapat dihitung dengan persamaan 3.3

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (3.3)$$

Di mana L (cm) adalah ketebalan membran, s adalah lebar elektroda (0,4 cm), dan d adalah jarak elektroda (1,5 cm), sedangkan R adalah tahanan membran (Ramadhan dkk, 2012).

BAB IV

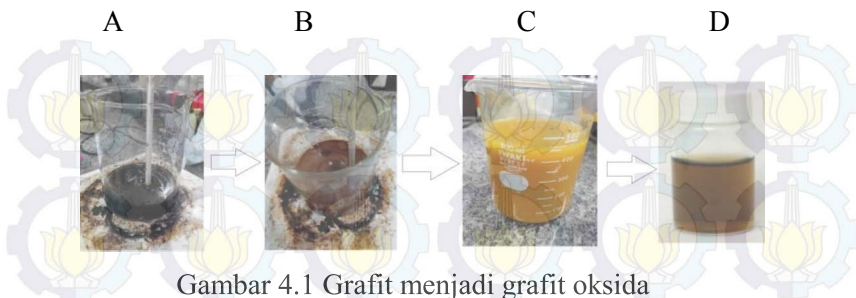
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk membuat membran komposit polimer elektrolit berdasar kitosan dan polivinil alkohol yang ditambahkan grafin oksida dengan variasi tertentu yang terikat silang trisodium sitrat. Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap yaitu sintesis grafit oksida, karakterisasi grafit oksida menggunakan FTIR, mencari komposisi membran komposit PVA/kitosan yang paling bagus ditinjau dari segi termal dan mekanik yang di uji menggunakan TGA dan uji tarik, pembuatan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida, penentuan *water uptake* dan *methanol uptake*, serta uji konduktivitas proton pada suhu 20°C.

4.1 Sintesis Grafit Oksida

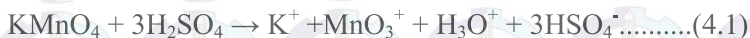
Pada penelitian ini digunakan grafit sintetis dari Merck sebagai bahan dasar pembuatan grafit oksida. Grafit berbentuk serbuk hitam yang halus (150 μm). Grafit oksida disintesis menggunakan metode Hummers dan Offeman's (1958).

Grafit oksida yang telah terbentuk dapat dilihat dari perubahan warna larutan pada Gambar 4.1. Saat KMnO_4 ditambahkan pada campuran, warna berubah dari hijau tua (Gambar 4.1 A) menjadi coklat (Gambar 4.1 B). Setelah H_2O_2 dan air demineral ditambahkan dalam campuran, warna berubah menjadi kuning terang (Gambar 4.1 C). Selanjutnya endapan dicuci menggunakan HCl 3% dan dicuci kembali dengan air demineral sampai pH netral campuran berwarna coklat (Gamabar 4.1 D).



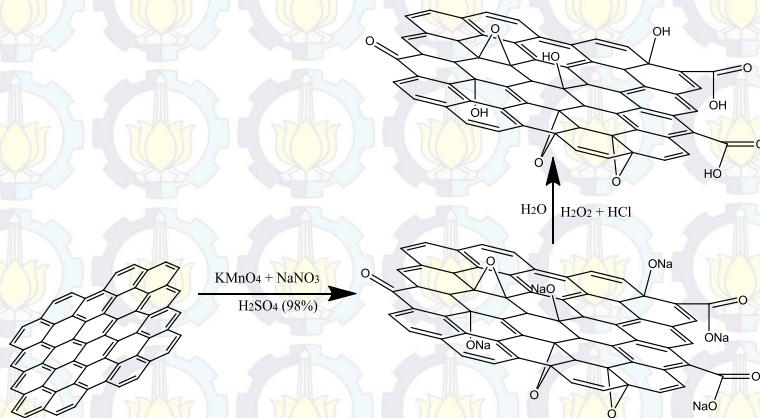
Gambar 4.1 Grafit menjadi grafit oksida

Reaksi yang terjadi pada sintesis grafit oksida ditunjukkan pada Gambar 4.2. Pada proses oksidasi karbon biasanya digunakan bahan HNO₃, H₂SO₄, KMnO₄, H₂O₂, HCl yang menghasilkan produk grafit oksida dengan penambahan gugus fungsi seperti asam karboksilat, gugus epoksida dan gugus hidroksil (Hou, dkk 2008). Grafit dioksidasi menggunakan KMnO₄ dan NaNO₃ dalam H₂SO₄ (98%) sedangkan H₂O₂ digunakan untuk memurnikan grafit oksida dari sisa-sisa oksidator. Endapan yang didapat dicuci menggunakan HCl 3% yang berfungsi untuk menghilangkan ion logam dari sisa oksidator. Selanjutnya endapan yang didapat dicuci dengan air demineral sampai pH netral. Dari penelitian sebelumnya mengatakan peroksida (H₂O₂) digunakan untuk memurnikan grafit oksida, tetapi tidak dapat menghilangkan ion logam sehingga digunakan HCl sebagai penghilang ion logam (Wang dkk, 2007). KMnO₄ yang ditambahkan akan beraksi dengan H₂SO₄ membentuk oksidator kuat. Reaksi yang terjadi antara KMnO₄ dengan H₂SO₄ ditunjukkan pada persamaan 4.1 dan 4.2.



Mn₂O₇ merupakan oksidator yang lebih kuat/sangat reaktif dibandingkan dengan KMnO₄ dan akan meledak pada suhu diatas

55°C (Dreyer dkk, 2010). Oleh sebab itu saat KMnO_4 ditambahkan disertai dengan penambahan air dimineral sebanyak 92 mL agar suhu reaksi stabil dibawah 55°C.



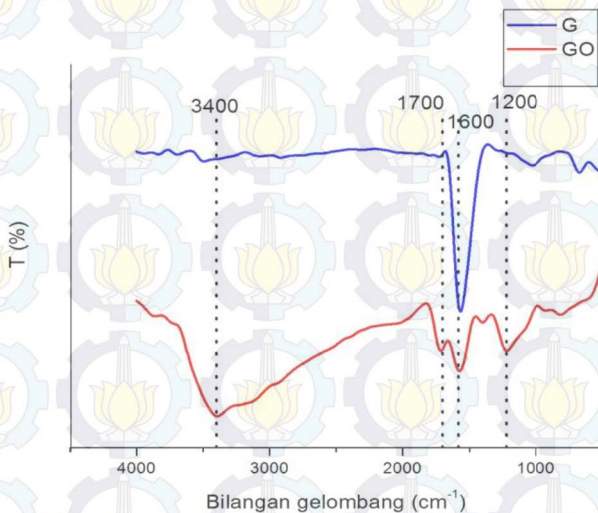
Gambar 4.2 Reaksi oksidasi Grafit (Zou dkk, 2013)

4.1.1 FTIR Grafit dan Grafit Oksida

Keberhasilan sintesis grafit oksida juga diperkuat dengan data hasil FTIR. Preparasi uji FTIR dilakukan dengan menghaluskan grafit/grafit oksida yang akan dianalisis dan dicampur dengan KBr yang kemudian dibuat pelet. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang 500–4000 cm^{-1} .

Spektra FTIR yang didapat (Gambar 4.3) menunjukkan perbedaan antara grafit oksida dengan grafit. Pada grafit hanya muncul satu puncak di bilangan gelombang 1600 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus C=C aromatik. Setelah dioksidasi diperoleh puncak melebar pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan O-H. Hal tersebut menunjukkan bahwa O-H yang terdapat dalam grafit oksida mempunyai ikatan hidrogen. Daerah serapan 1700 cm^{-1} dan 1600 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* karbonil dan ikatan C=C aromatik, pada puncak serapan sekitar 1200 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-OH. Munculnya puncak-

puncak baru dan berbeda mengidentifikasi bahwa grafit setelah di oksidasi (grafit oksida) mengalami penambahan gugus fungsi dan ikatan-ikatan baru.



Gambar 4.3 Spektra FTIR Grafit (G) dan Grafit Oksida (GO)

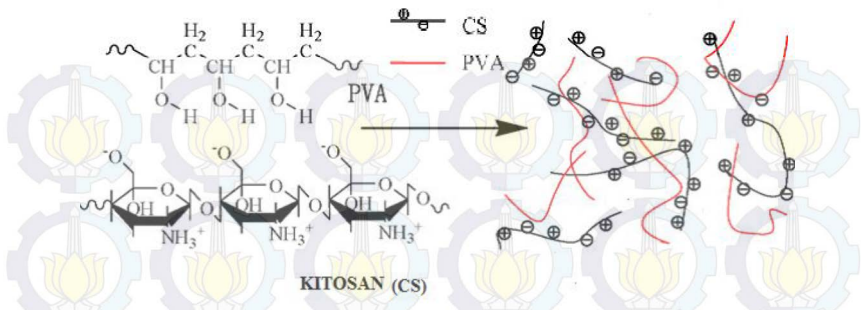
Puncak-puncak spektra FTIR yang didapat sama dengan hasil sintesis grafit oksida yang telah dilakukan sebelumnya. Muncul puncak melebar pada daerah serapan $3050-3220\text{cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus O-H, pada puncak daerah serapan 1715cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus karbonil, pada bilangan gelombang 1648cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus C=C aromatik, dan pada puncak serapan di bilangan gelombang 1040cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-O-C (Paneri dkk, 2014 dan Lin & Lu, 2013). Dari hasil uji FTIR puncak-puncak pada Gambar 4.3 sangat mendukung keterangan gugus-gugus pada sintesis grafit oksida pada Gambar 4.2.

4.2 Variasi Komposisi PVA/kitosan

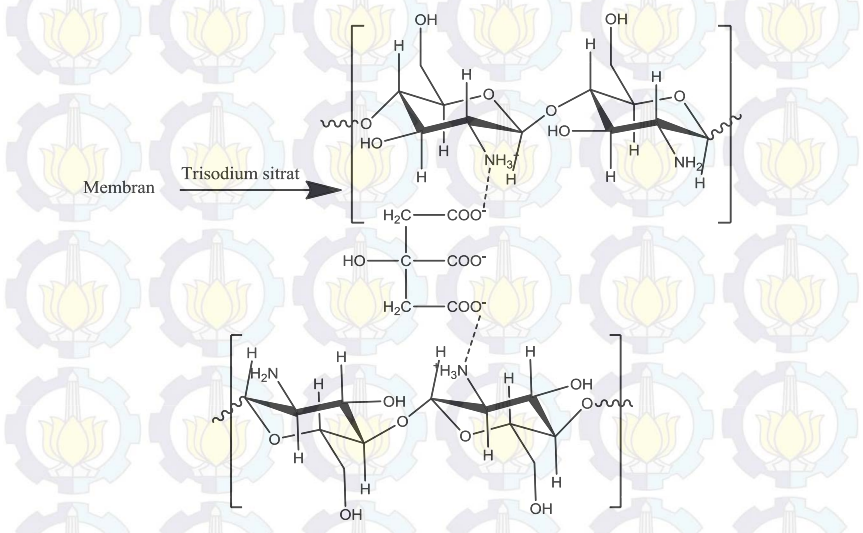
Membran PVA/Kitosan dibuat dengan melakukan lima variasi massa (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1)v/v untuk diuji sifat termal dan mekaniknya.

Membran komposit PVA/kitosan dibuat dengan melarutkan PVA sebanyak 4% m/v dalam air demineral dan kitosan sebanyak 2% m/v dalam asam asetat 2%. PVA dan kitosan dilarutkan pada suhu 70°C dan diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Kitosan dan PVA dilarutkan agar kedua bahan dapat mudah membentuk komposit. Kedua larutan dicampurkan dan di aduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C agar terbentuk larutan yang homogen. Selanjutnya larutan dicetak untuk pembuatan membran.

Larutan dicetak dalam cetakan mika dan didiamkan selama 17 hari. Setelah membran kering dan mengelupas dari cetakan mika, membran diikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit. Campuran PVA dengan kitosan ditunjukkan seperti Gambar 4.4 (Zhang dkk, 2009). Pada penelitian ini menunjukkan membran yang telah terikat silang mempunyai tekstur lebih keras dibandingkan membran sebelum diikat silang. Hal ini dikarenakan adanya interaksi antara gugus-gugus aktif pada membran dengan gugus-gugus aktif pada ikat silang membentuk ikatan hidrogen. interaksi membran dengan trisodium sitrat ditunjukkan pada Gambar 4.5 (Pierog dkk, 2009). Ikat silang membran bertujuan agar membran tidak mudah larut dalam pelarut asam. Setelah proses ikat silang membran dicuci dengan air demineral sampai pH netral.

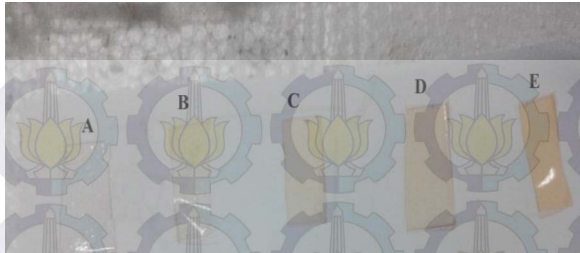


Gambar 4.4 Campuran PVA/kitosan (Zhang dkk, 2009)



Gambar 4.5 Ikatan silang membran komposit PVA/Kitosan dengan trisodium sitrat (Pierog dkk, 2009)

Gambar 4.6 menunjukkan variasi komposisi membran PVA/kitosan. Membran dengan jumlah PVA tinggi berwarna bening dan memiliki tekstur lebih lentur, dengan bertambahnya komposisi kitosan pada membran, menjadikan membran berwarna kuning dan memiliki tekstur lebih keras.



Gambar 4.6 Membran PVA/Kitosan a) 5:1, b) 4:2, c) 3:3, d) 2:4, e) 1:5

Membran yang diaplikasikan pada DMFC harus mempunyai ketahanan termal dan sifat mekanik yang tinggi. Karena membran nantinya diletakan diantara sel yang berisi metanol dan udara. Perbedaan densitas mengakibatkan adanya tekanan pada membran dan panas sebagai hasil samping reaksi. Oleh karena itu membran dikarakterisasi menggunakan TGA dan uji tarik untuk mengetahui ketahanan termal dan sifat mekanik.

4.2.1 Uji Kuat Tarik Membran

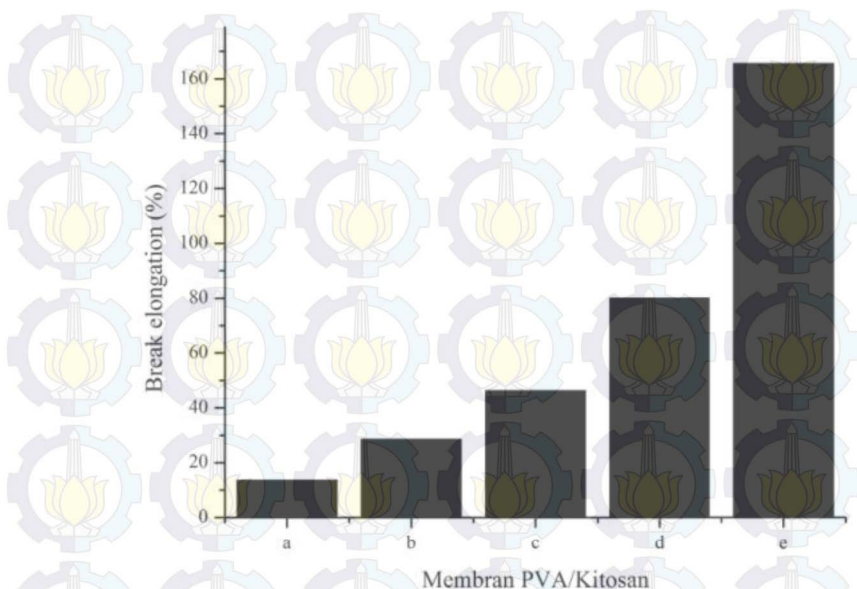
Preparasi uji tarik dilakukan dengan memotong membran kecil-kecil dengan ukuran (15 cm x 2,5 cm). Kemudian membran di uji tarik menggunakan alat (stograph VG 10-E). Uji tarik dilakukan pada suhu ruang dengan kecepatan 50 mm/ menit. Hasil *break elongation* dan *max stress* diolah dalam komputer.

Tabel 4.1 Data hasil uji tarik membran PVA/Kitosan

PVA/kitosan	<i>Break elon (%)</i>	<i>Max Stress (Mpa)</i>
1/5	13,60	39,8
2/4	28,53	32,1
3/3	46,22	26,1
4/2	79,97	30,7
5/1	165,58	30,3

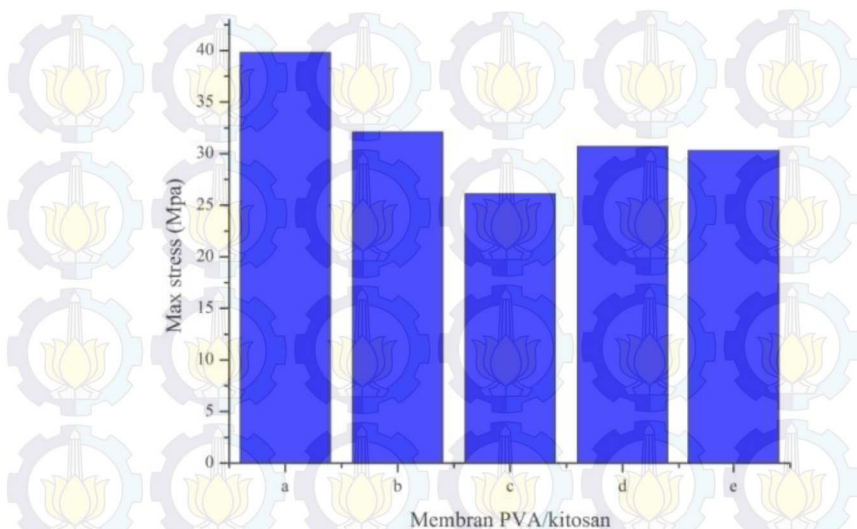
Data hasil uji tarik membran komposit PVA/kitosan ditunjukkan pada Tabel 4.1 bahwa semakin banyak jumlah PVA pada komposisi membran nilai *break elongation* semakin besar. Sedangkan nilai *max stress* membran akan meningkat dengan bertambahnya jumlah kitosan. Membran komposit PVA/kitosan 5/1 menunjukkan nilai *break elongation* paling besar yaitu 165,58%, dan nilai tersebut turun dengan pengurangan komposisi PVA dalam membran. Pada komposisi PVA/kitosan 1/5 menunjukkan nilai *max stress* paling besar yaitu 39,8 MPa dan nilainya akan menurun dengan menurunnya jumlah kitosan pada membran.

Gambar 4.7 menunjukkan pengaruh variasi massa PVA/kitosan terhadap nilai *break elongation*. Semakin banyak PVA yang ditambahkan pada membran nilai *break elongation* semakin besar. Hal ini dikarenakan sifat alami dari PVA yang mempunyai fleksibilitas tinggi mengakibatkan membran bersifat lebih elastis dan tidak getas. Dari penelitian sebelumnya mengatakan PVA merupakan bahan yang cocok digunakan sebagai membran untuk DMFC karena mempunyai stabilitas kimia dan fkeksibilitas yang baik (Maiti dkk, 2011).



Gambar 4.7 Break elongation membran PVA/kitosan (a) 1/5; (b) 2/4; (c) 3/3; (d) 4/2; (e) 5/1

Gambar 4.8 menunjukkan pengaruh variasi massa PVA/kitosan terhadap nilai *max stress*. Membran dengan komposisi lebih banyak kitosan akan memperbesar nilai *max stress*. Karena kitosan mempunyai sifat mekanik yang tinggi. Tetapi membran PVA/kitosan 3/3 menunjukkan nilai *max stress* lebih rendah dibandingkan dengan membran dengan variasi PVA/kitosan 4/2 dan 5/1. Hal ini dimungkinkan pada proses pencampuran PVA dengan kitosan kurang homogen, sehingga interaksi gugus aktif pada PVA dengan gugus aktif pada kitosan kurang maksimal.



Gambar 4.8 Max stress membran PVA/kitosan (a)1/5; (b)2/4; (c) 3/3; (d) 4/2; (e) 5/1

Membran dengan komposisi lebih banyak kitosan menunjukkan hasil uji tarik yang buruk terutama *break elongation*. Dengan penambahan PVA pada kitosan menghasilkan membran yang mempunyai sifat mekanik lebih baik. Penelitian sebelumnya mengatakan penambahan PVA pada membran kitosan dapat meningkatkan sifat mekanik pada membran. (Danwanichakul dan Sirikhajornnam, 2012).

4.2.2 Thermogravimetri Membran

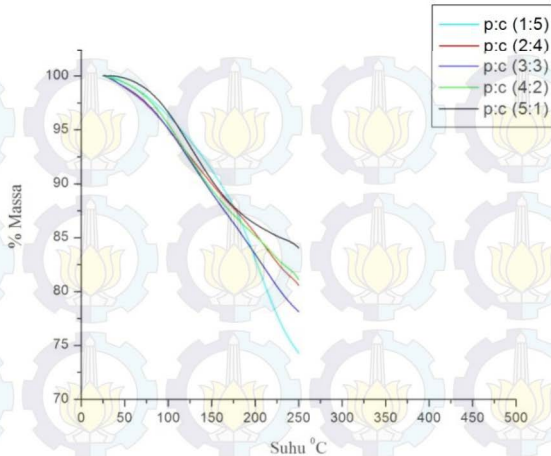
Preparasi uji membran dengan TGA dilakukan dengan memotong membran kecil-kecil (5-10 mg). Pengujian TGA dilakukan dengan kenaikan suhu 5°C per menit pada atmosfer nitrogen.

Tabel 4. 2 Peresentase *weight loss* membran PVA/Kitosan

PVA : Kitosan	<i>Weight loss</i> total (%wt)
1 : 5	25,718
2 : 4	19,43
3 : 3	21,87
4 : 2	18,897
5 : 1	15,964

Persentase *weight loss* ditunjukkan pada Tabel 4.2. Membran dengan perbandingan jumlah PVA/Kitosan 5/1 menunjukkan persentase *weight loss* sebesar 15,964 %, 4/2 sebesar 18,897%, 3/3 sebesar 21,87%, 2/4 sebesar 19,43 dan 1/5 sebesar 25,718%. Dari data tersebut terlihat bahwa membran PVA/Kitosan dengan perbandingan massa 5/1 mempunyai nilai presentase *weight loss* paling kecil sehingga dapat diasumsikan bahwa membran tersebut mempunyai kestabilan termal lebih tinggi sampai suhu 250°C dibandingkan dengan membran komposit PVA/Kitosan dengan komposisi 4/2, 3/3, 2/4, 1/5. Hasil tersebut diperkuat dari hasil penelitian sebelumnya tentang membran kitosan, PVA, dan PVA/Kitosan dimana membran PVA mempunyai ketahanan termal lebih tinggi dibandingkan dengan membran kitosan (Yang dan Chiu, 2012).

Dari grafik hasil TGA (Gambar 4.9) menunjukkan dekomposisi membran PVA/Kitosan yang terikat silang trisodium sitrat sampai suhu 250°C. Membran mengalami satu tahap dekomposisi termal pada pengujian sampai suhu 250°C. Tahap dekomposisi terjadi pada rentang suhu 50-225°C menunjukkan hilangnya molekul air yang terabsorb didalam membran disertai dengan rusaknya rantai samping polimer pada membran (Smitha dkk, 2005).



Gambar 4.9 Grafik hasil TGA membran PVA/kitosan

Uji mekanik dan termal membran PVA/Kitosan dengan perbandingan 5/1 menunjukkan hasil yang paling bagus. Sehingga PVA/kitosan 5/1 dimodifikasi dengan penambahan variasi massa grafin oksida.

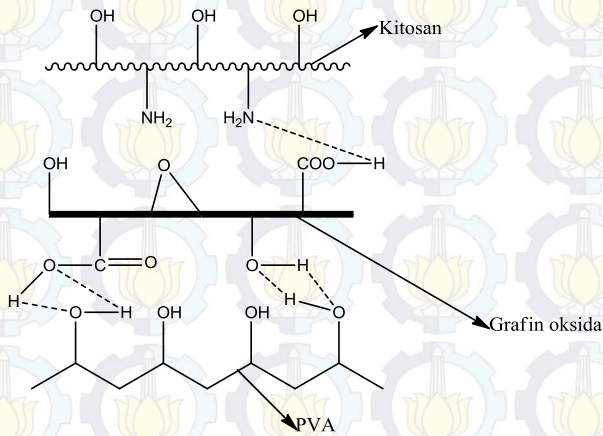
4.3 Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin oksida

Grafin oksida yang ditambahkan dalam PVA/Kitosan (5/1) dilakukan untuk mengetahui pengaruh grafin oksida dalam membran terhadap *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton. Variasi massa grafin oksida yang ditambahkan yaitu (0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%) berat membran.

Tahap awal sintesis yaitu grafit oksida didispersikan dalam air demineral 1:1 (m/v) dengan bantuan *ultrasonic cleaner* selama 6 jam agar terbentuk grafin oksida. Kemudian PVA sebanyak 3,088 gram dilarutkan dalam 78 mL air demineral dan 0,56 gram kitosan dalam 29 mL asam asetat 2%. Masing-masing diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C. Keduanya dilarutkan agar mudah membentuk komposit polimer. Grafin oksida ditambahkan kedalam larutan PVA dan diaduk selama 15 menit. Kemudian larutan kitosan ditambahkan dalam campuran

PVA/grafin oksida dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C. Campuran menjadi kental dan siap dicetak dalam cetakan. Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida kering dan mengelupas selama 17 hari. Selanjutnya membran diikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit, kemudian dicuci menggunakan air demineral sampai pH netral.

Grafen oksida yang dicampurkan dalam membran komposit PVA/kitosan berperan sebagai filer organik. Ketiga bahan tersebut berinteraksi melalui gugus fungsi membentuk ikatan hidrogen seperti ditunjukkan pada Gambar 4.10 (Ye dkk, 2013 dan Yang dkk, 2010). Membran yang didapat ditunjukkan pada Gambar 4.11 semakin banyak jumlah grafen oksida dalam membran warna semakin hitam pekat.

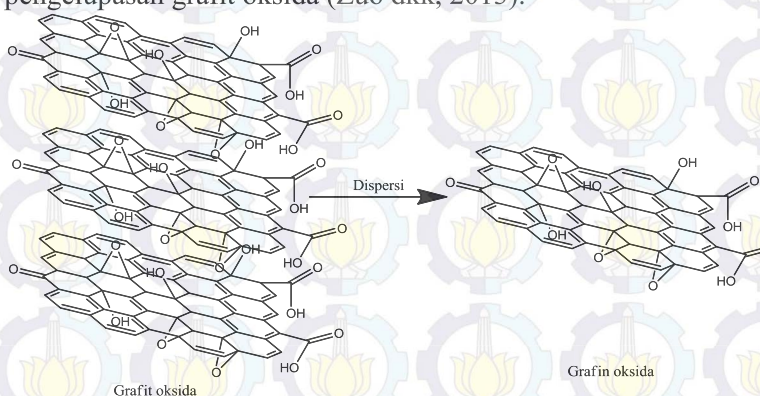


Gambar 4.10 Campuran PVA/kitosan/grafin oksida



Gambar 4.11 Membran PVA/Kitosan (5/1) dengan penambahan GO (0, 0,5, 1, 1,5 dan 2%)

Grafrit oksida didispersikan agar terbentuk grafen oksida. Dijelaskan pada Gambar 4.12 grafen oksida merupakan hasil dari pengelupasan grafit oksida (Zuo dkk, 2013).



Gambar 4.12 Dispersi grafit oksida menjadi grafen oksida

4.3.1 Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan/Grafit Oksida

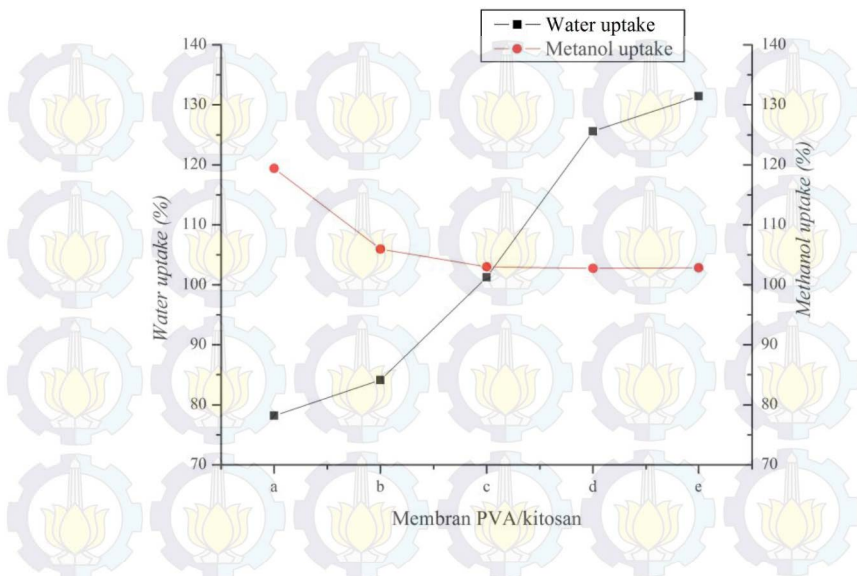
Nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran sangat penting untuk diketahui karena kedua sifat ini sangat berpengaruh terhadap kinerja sel bahan bakar. Semakin besar *water uptake* semakin besar pula konduktivitas proton begitupula dengan bertambah besarnya *methanol uptake* akan berdampak tingginya permeabilitas metanol (Marita, 2011).

Tabel 4.3 Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* membran PVA/kitosan dengan variasi grafin oksida

Grafin Oksida dalam Membran PVA/kitosan (5:1) (%)	<i>Water uptake</i> (%)	<i>Methanol uptake</i> (%)
0	78,18	119,38
0,5	84,13	105,97
1	101,25	102,97
1,5	125,61	102,76
2	131,45	102,83

Tabel 4.3 menunjukkan nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan/grafin oksida, dimana penambahan grafin oksida berbanding lurus dengan *water uptake* dan berbanding terbalik dengan *methanol uptake*. Persentase *water uptake* terbesar pada membran dengan variasi penambahan grafit oksida 2% sebesar 131,45% dengan nilai *methanol uptake* sebesar 102,83%.

Membran PVA merupakan membran yang hidrofilik dan mampu menyerap air sekitar 100% beratnya sendiri. Hal ini dikarenakan adanya ikatan hidrogen yang terbentuk antar gugus hidroksil pada rantai PVA yang dapat menahan sejumlah besar air. Selain itu PVA hidrogel dapat terbentuk sangat mudah karena adanya interaksi intramolekuler dan intermolekuler antara rantai PVA sendiri dan molekul air (Yang dkk, 2004). Sedangkan membran kitosan mempunyai nilai *water uptake* lebih rendah daripada membran PVA. Seperti yang sudah diketahui kitosan tidak dapat larut dalam air karena adanya ikatan hidrogen antara gugus amina (-NH₂) dan hidroksil (-OH) pada rantai kitosan terlalu kuat. Ketika kitosan dicampurkan dengan PVA membentuk membran komposit polimer, hidrofilisitas membran akan meningkat. Tingginya hidrofilisitas membran komposit PVA/kitosan mengakibatkan peningkatan *water uptake* (Svang-Ariyaskul dkk, 2006).



Gambar 4.13 *Water uptake* dan *Metanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan dengan kadar grafिन oksida (a) 0%, (b) 0,5, (c) 1%, (d) 1,5, (e) 2%.

Gambar 4.13 menunjukkan pengaruh penambahan grafिन oksida pada membran komposit PVA/kitosan berbanding lurus dengan *water uptake* dan berbanding terbalik dengan *metanol uptake*. Ketika grafिन oksida yang ditambahkan pada PVA/kitosan lebih dari 1% menunjukkan nilai *water uptake* lebih besar dibandingkan dengan *metanol uptake*. Hal ini mengindikasikan bahwa *water uptake* pada membran PVA/kitosan/Grafिन oksida diatas 1% lebih mendominasi daripada *methanol uptake*.

Peningkatan *water uptake* dikarenakan grafिन oksida yang bersifat hidrofilik mengakibatkan kurangnya volume bebas yang terjadi akibat adanya interaksi PVA/Kitosan dengan grafिन oksida sehingga *water uptake* pada membran meningkat (Lin dan Lu, 2013). Penambahan grafिन oksida yang bersifat hidrofilik kedalam komposit polimer PVA/Kitosan yang juga bersifat hidrofilik mengakibatkan terbentuknya membran yang memiliki

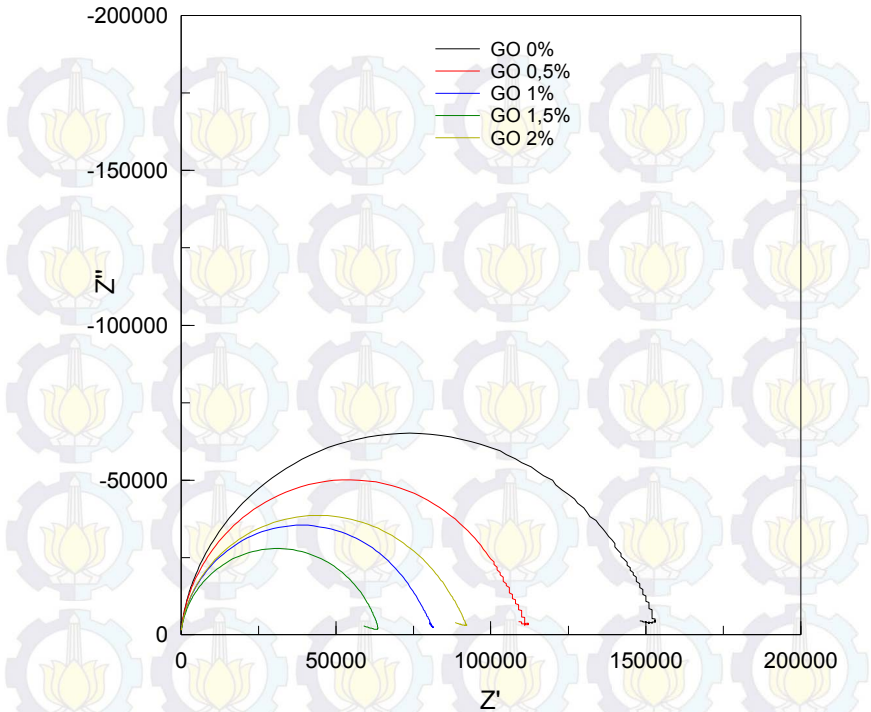
afinitas tinggi terhadap air dan metanol. Menurut (Wu dkk, 2007) penambahan bahan yang memiliki sifat hidrofilik mengakibatkan afinitas adsorpsi air lebih besar dari pada metanol, sehingga mengakibatkan kenaikan *water uptake* dan penurunan *methanol uptake* pada membran.

4.3.2 Konduktifitas Membran PVA/kitosan/Grafin oksida

Uji konduktivitas proton pada membran dilakukan untuk mengetahui seberapa tinggi membran dapat menukar proton. Proton dari anoda akan dilewatkan menuju katoda dengan perantara membran. Semakin besar konduktivitas proton menunjukkan semakin tinggi kemampuan membran menukar proton dan kinerja sel bahan bakar semakin bagus.

Uji konduktivitas proton dilakukan dalam sel konduktivitas EIS (AglientTM E4980A). Preparasi awal dilakukan dengan merendam membran dalam air demineralisasi selama 1 jam yang bertujuan agar membran terhidrasi. Konduktivitas diukur pada frekuensi 20 Hz sampai 2×10^6 Hz pada suhu 20°C.

Gambar 4.14 menunjukkan plot *nyquist* hasil karakterisasi menggunakan EIS (AglientTM E4980A). Dari plot *nyquist* tersebut terlihat nilai tahanan membran PVA/kitosan turun saat penambahan grafin oksida. Tetapi tahanan pada membran dengan penambahan grafin oksida sebanyak 2% meningkat melebihi tahanan pada membran PVA/kitosan/grafin oksida 1%. Dari nilai tahanan ini dapat dihitung konduktivitas proton menggunakan persamaan 3.3



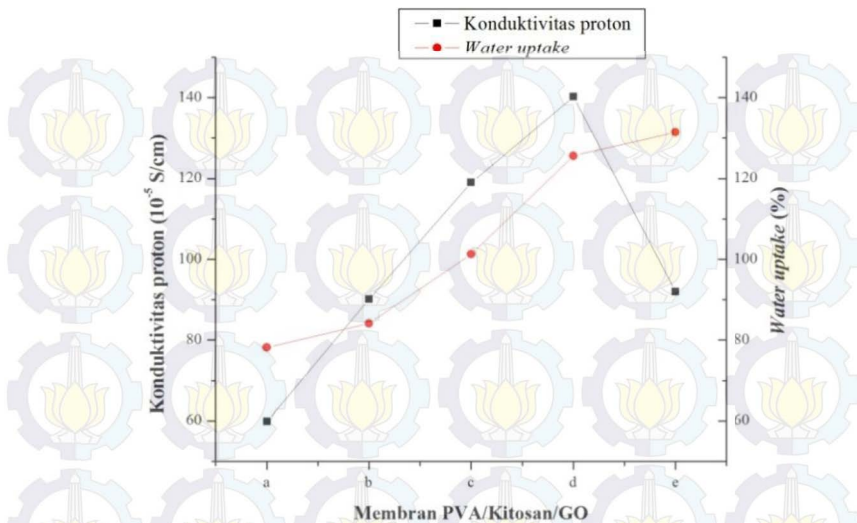
Gambar 4.14 Plot *nyquist* membran PVA/kitosan dengan variasi jumlah penambahan grafina oksida

Tabel 4.4 menunjukkan nilai konduktivitas proton membran komposit PVA/Kitosan dengan variasi penambahan grafina oksida sebanyak 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, dan 2% pada suhu 20°C. Membran komposit PVA/Kitosan/Grafina oksida 1,5% menunjukkan nilai konduktivitas tertinggi sebesar $1,4025 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

Tabel 4.4 Konduktivitas proton membran komposit PVA/Kitosan (5:1) dengan penambahan grafin oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%)

Kadar GO dalam membran komposit PVA/Kitosan 5/1 (%)	Tahanan (Ω)	l (10^{-2} cm)	Konduktivitas 10^{-3} (S/cm)
0	145700	4,300	0,5985
0,5	107830	3,867	0,901
1	78172	4,000	1,19
1,5	61114	4,375	1,4025
2	87657	4,650	0,92

Hal ini menunjukkan bahwa penambahan grafin oksida sebanyak 1,5% pada membran PVA/Kitosan 5/1 memiliki kompatibilitas terbaik antara membran komposit dengan grafin oksida. Ada dua hal yang menjelaskan hal tersebut diantaranya gugus fungsi yang reaktif sebagai protonasi dan besar *water uptake*. Dari data yang diperoleh membran komposit tanpa penambahan grafin oksida menunjukkan hasil konduktivitas paling rendah. Hal tersebut dikarenakan kurangnya gugus fungsi yang reaktif sebagai protonasi pada membran. Ketika protonasi melalui membran PVA/Kitosan/Grafit oksida ion H^+ atau H_3O^+ berpindah memalui daerah hidrofilik atau berpindah dari gugus fungsi satu ke gugus fungsi yang lain. Adanya gugus hidroksil pada PVA dan grafin oksida yang berinteraksi membentuk ikatan hidrogen dengan gugus amina pada kitosan berkontribusi sebagai transfer proton pada membran sehingga memfasilitasi perpindahan proton dengan energi aktivasi yang rendah.



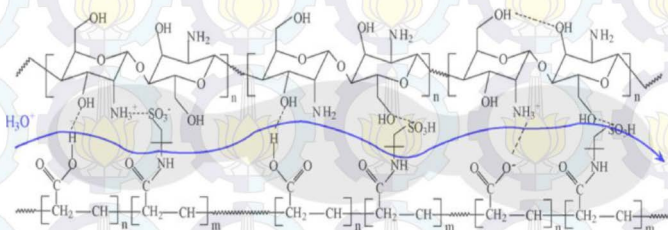
Gambar 4.15 Kurva pengaruh kadar grafen oksida dalam membran terhadap konduktivitas proton dan *water uptake* (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 1% (d) 1,5%, (e) 2%

Kurva pada Gambar 4.15 menunjukkan pengaruh grafen oksida yang ditambahkan pada membran terhadap nilai *water uptake* dan konduktivitas proton. *Water uptake* dan konduktivitas proton meningkat seiring dengan bertambahnya kadar grafen oksida dalam membran. Namun grafen oksida sebanyak 2% yang dicampurkan dalam membran mengakibatkan kenaikan *water uptake* sebesar 131,45% tetapi menurunkan konduktivitas proton. Hal ini dikarenakan kadar air dalam membran yang terlalu tinggi akan menghambat laju difusi proton dan dapat merusak antar muka pada membran sehingga mengakibatkan konduktivitas proton menurun.

Seperti dijelaskan pada sub bab 4.3.1 bahwa *water uptake* dapat berpengaruh terhadap konduktivitas proton. Proton dapat bergerak melalui daerah hidrofilik pada membran dengan membentuk ion H_3O^+ , $H_5O_2^+$ dan $H_9O_4^+$. Oleh sebab itu semakin

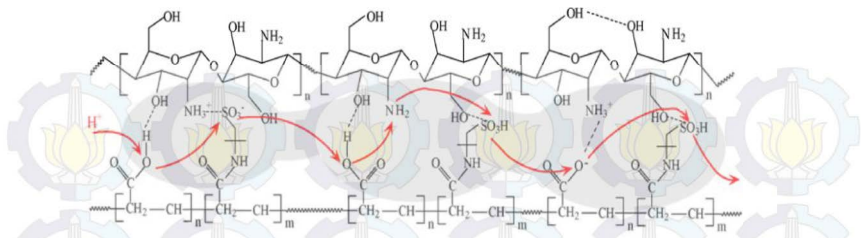
meningkatnya *water uptake* maka konduktivitas proton juga semakin meningkat. Tetapi dengan bertambahnya *water uptake* juga dapat menghambat transfer proton melalui mekanisme *hopping* (melalui gugus fungsi). Dari penelitian sebelumnya mengatakan kandungan air dalam membran memang sangat dibutuhkan sebagai transfer proton, tetapi jumlah air yang berlebih mengakibatkan kerusakan antar muka pada membran (Tripati dan Shahi, 2011).

Menurut Jiang (2008) proses proton melewati membran terjadi melalui 2 kemungkinan. Pertama melalui mekanisme *vehicle* (Gambar 4.16) yaitu proton bergerak dengan perantara air (H_3O^+) melalui daerah hidrofilik membran.



Gambar 4.16 Skema mekanisme *vehicle*

Kedua melalui mekanisme *hopping* (Gambar 4.17). Pada mekanisme ini proton bergerak melalui ikatan hidrogen dan ionik pada membran dengan cara protonasi dari gugus fungsi satu ke gugus fungsi yang lain.



Gambar 4.17 Skema mekanisme *hopping*



DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, H., Kamarudin, S.K., Hasran, U.A., dan Daud, W.R.W. (2010). Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2160-2175

Ariyanti, D. (2013), peran filler abu layang termodifikasi terhadap membran komposit Kitosan-Abu layang termodifikasi dalam aplikasi fuel cell. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Bagotsky, V. S. (Ed.). (2005). *Fundamentals of electrochemistry* (Vol. 44). John Wiley & Sons.

Baker, R. W. (2004). Overview of membrane science and technology. *Membrane Technology and Applications, Second Edition*, 1-14.

Binsu, V.V., Nagarale, R.K., Shahi, V. K., and Ghosh, P. K. (2006). Studies on N-mehtyl phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1619-1629.

Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T.X.H., Kim, N.H., Kin-tak Lau, Lee, J.H. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cell: Recent advances and challenges. *Progres in Polymer Science*, 36, 813-843.

Carter. (2012). The fuel cell today industry. www.fuelcelltoday.com diunduh pada tanggal 10 februari 2015.

- Danwanichakul, P., & Sirikhajornnam, P. (2012). An investigation of chitosan-grafted-poly (vinyl alcohol) as an electrolyte membrane. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- Fu, T., Cui, Z., Zhong, S., Shi, Y., Zhao, C., Zhang, G., Shao, K., Na, H., Xing, W. (2008). Sulfonated poly (ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membrane for direct methanol fuel cell. *J. Power sources* 185, 32-39
- Grove, W. R. (1839). On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine* 3rd series. 14, 127-130.
- Heo, Y., Im, H., and Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425, 11-22.
- Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(15), 2003-2025.
- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- Jiang, Z., Zhao, X., & Manthiram, A. (2013). Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5875-5884.

Kelly, B. T. (1981). *The Physics of Graphite* (London: Applied Science); 1981b. *High Temp. High Pressures*, 13, 245.

Lin C. W. and Lu Y. S. (2013) Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **237**, 187–194.

Maiti, J., Kakati, N., Lee, S. H., Jee, S. H., & Yoon, Y. S. (2011). PVA nano composite membrane for DMFC application. *Solid State Ionics*, 201(1), 21-26.

Merck Index. 11th ed. No.7562. Merck: whitehouse station, NJ ; p. 1208.

Ming Yang, J., and Chih Chiu, H. (2012). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 419, 65-71.

Mulder, M. (1996). *Basic principle of membrane technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher.

Nur, M, A. (2014). Pengaruh Modifikasi Silan terhadap Sifat Konduktifitas Proton dan Permeabilitas Metanol dari Membran Komposit Kitosan-Montmorillonit pada Direct Methanol Fuel Cell. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Oktaviyanti, E, P. (2013). Sifat permeabilitas metanol pada membran komposit kitosan-abu layang termodifikasi dalam aplikasi direct methanol fuel cell (DMFC), Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

- Paneri, A., Heo, Y., Ehlert, G., Cottrill, A., Sodano, H., Pintauro, P., & Moghaddam, S. (2014). Proton selective ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 467, 217-225.
- Pierog, M., Gierszewska-Drużyńska, M., & Ostrowska-Czubenko, J. (2009). Effect of ionic crosslinking agents on swelling behavior of chitosan hydrogel membranes. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. Polish Chitin Society, Łódź, 75, 82.(3)
- Rahmatulloh, A. (2013). Korelasi konsentrasi silan dan suhu operasi terhadap konduktifitas proton membran komposit kitosan –abu layang termodifikasi. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Ramadhan, L.O.A.N., C.L. Radiman., V. Suendo., D. Wahyuningrum., S. Valiyaveetil. (2012). Synthesis and characterization of polyelectrolyte complex N-succinylchitosan-chitosan for proton exchange membrane. *Procedia Chemistry*, 114-122.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progres in Plolymer Science*, 31, 603-632.
- Seo, Jin Ah, Koh, Joo Hwan, Roh, Dong Kyu, Kim, Jong Hak. (2009). Preparation and characterization of crosslinked proton conducting membrane based on chitosan and PSSA-MA copolymer. *Solid state ionic*, 180, 998-1002.
- Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2005). Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *Journal of Polymer*, 41, 1859-1866.

Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2006). Chitosan–poly (vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of power sources*, 159(2), 846-854.

Srinivasan, S. (2005). Fuel cell : Fundamentals to applications. Springer-Verlag, New York.

Svang-Ariyaskul, A., Huang, R. Y. M., Douglas, P. L., Pal, R., Feng, X., Chen, P., & Liu, L. (2006). Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280(1), 815-823.

Tripathi, B.P., Shahi, V.K. (2011). Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progres in Polymer Science*, 36, 945-979.

Üçtuğ, F. G., & Holmes, S. M. (2011). Characterization and fuel cell performance analysis of polyvinylalcohol–mordenite mixed-matrix membranes for direct methanol fuel cell use. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8446-8456.

Xue, S., and Yin, G. (2006). Proton exchange membranes based on poly (vinylidene fluoride) and sulfonated poly (ether ether ketone). *Polymer*, 47(14), 5044-5049.

Yang, C. C., Lee, Y. J., & Yang, J. M. (2009). Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes. *Journal of Power Sources*, 188(1), 30-37.

- Yang, J. M., & Wang, S. A. (2015). Preparation of graphene-based poly (vinyl alcohol)/chitosan nanocomposites membrane for alkaline solid electrolytes membrane. *Journal of Membrane Science*, 477, 49-57.
- Yang, J. M., & Chiu, H. C. (2012). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 419, 65-71.
- Yang, J. M., Su, W. Y., Leu, T. L., and Yang, M. C. (2004)“ Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 236, no. 1-2, pp. 39–51.
- Yang, X., Tu, Y., Li, L., Shang, S., & Tao, X. M. (2010). Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, 2(6), 1707-1713.
- Ye, Y. S., Cheng, M. Y., Xie, X. L., Rick, J., Huang, Y. J., Chang, F. C., & Hwang, B. J. (2013). Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 239, 424-432.
- Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T. (2003). Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer*, 44, 1057-1065.
- Wang, Y., Shan, H., Hauge, R. H., Pasquali, M., & Smalley, R. E. (2007). A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(6), 1249-1252.

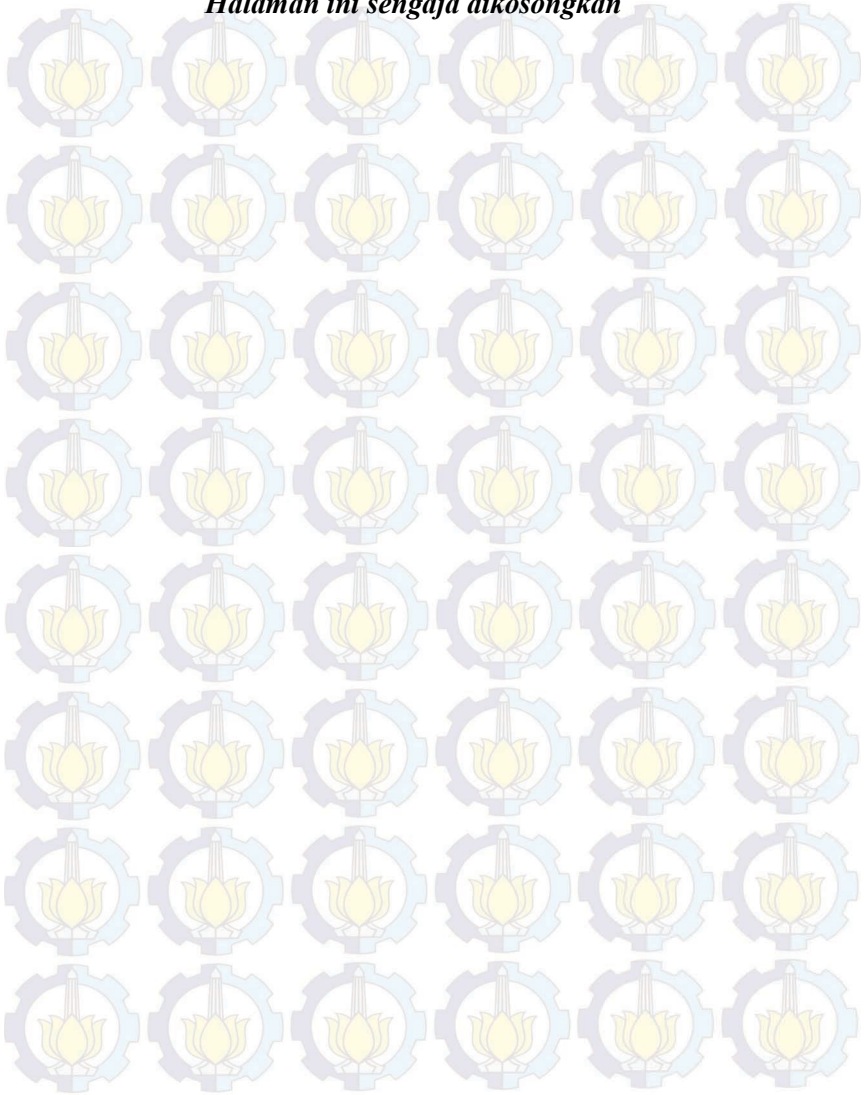
Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., Jiang, Z. (2007). Surface modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173, 842-852.

Zaidi, S. J., and Rauf, M. A. (2009). Fuel cell fundamentals. In *Polymer Membranes for Fuel Cells* (pp. 1-6). Springer US.

Zhang, Y., Cui, Z., Liu, C., Xing, W., & Zhang, J. (2009). Implantation of Nafion® ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194(2), 730-736.

Zuo, P. P., Feng, H. F., Xu, Z. Z., Zhang, L. F., Zhang, Y. L., Xia, W., & Zhang, W. Q. (2013). Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 39.

Halaman ini sengaja dikosongkan



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

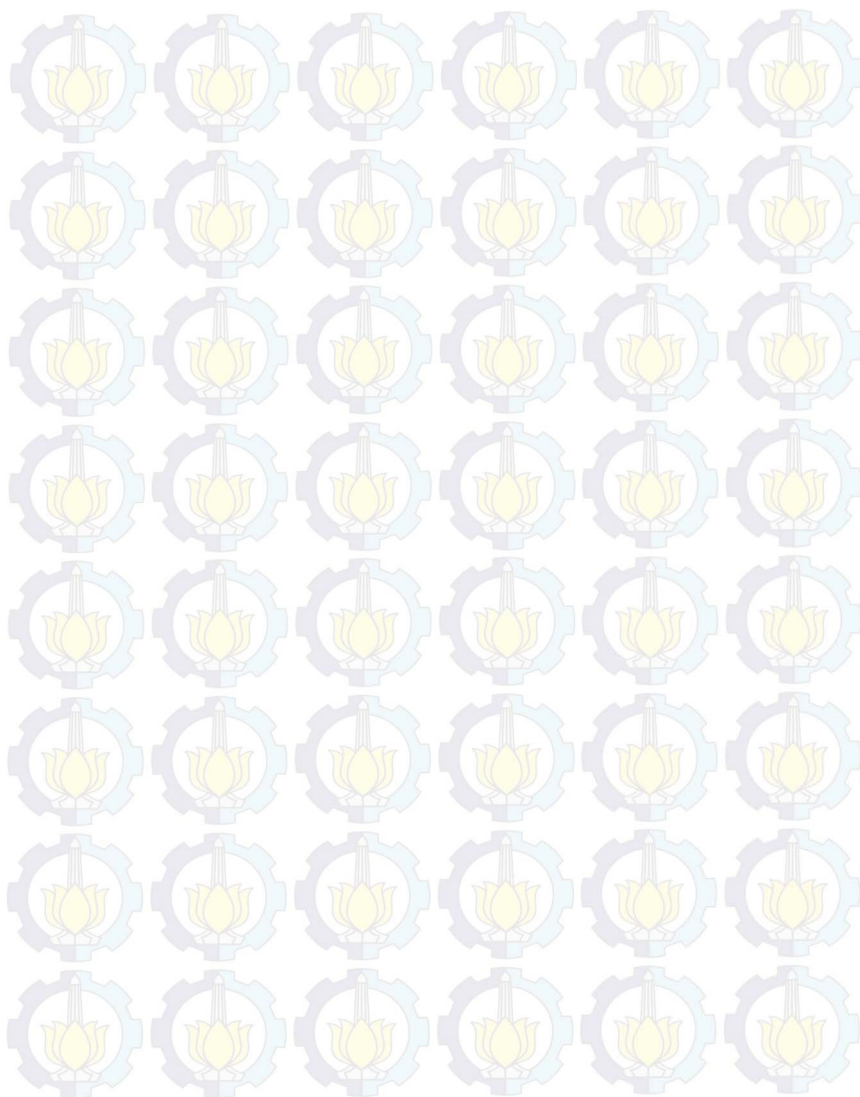
Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Penambahan PVA dalam membran kitosan meningkatkan kekuatan mekanik dan termal
2. Kadar grafin oksida 1,5% menunjukkan nilai konduktivitas proton paling tinggi yaitu $1,4025 \times 10^{-3}$ S/cm
3. *Water uptake* membran komposit PVA/kitosan meningkat sebanding dengan kenaikan jumlah grafin oksida
4. *Methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan menurun dengan bertambahnya grafin oksida sampai 1,5% dalam membran
5. Konduktivitas membran PVA/Kitosan/Grafin oksida 1,5% tidak lebih bagus dibandingkan dengan membran Nafion® 115

5.2 Saran

Membran PVA/kitosan/grafin oksida mempunyai *water uptake* besar. Besarnya nilai *water uptake* pada membran dapat menurunkan kinerja dalam DMFC khususnya pada konduktivitas proton. Untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan modifikasi dengan menambahkan bahan yang bersifat hidrofobik misal MMT untuk mengurangi tingkat *water uptake* pada membran.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

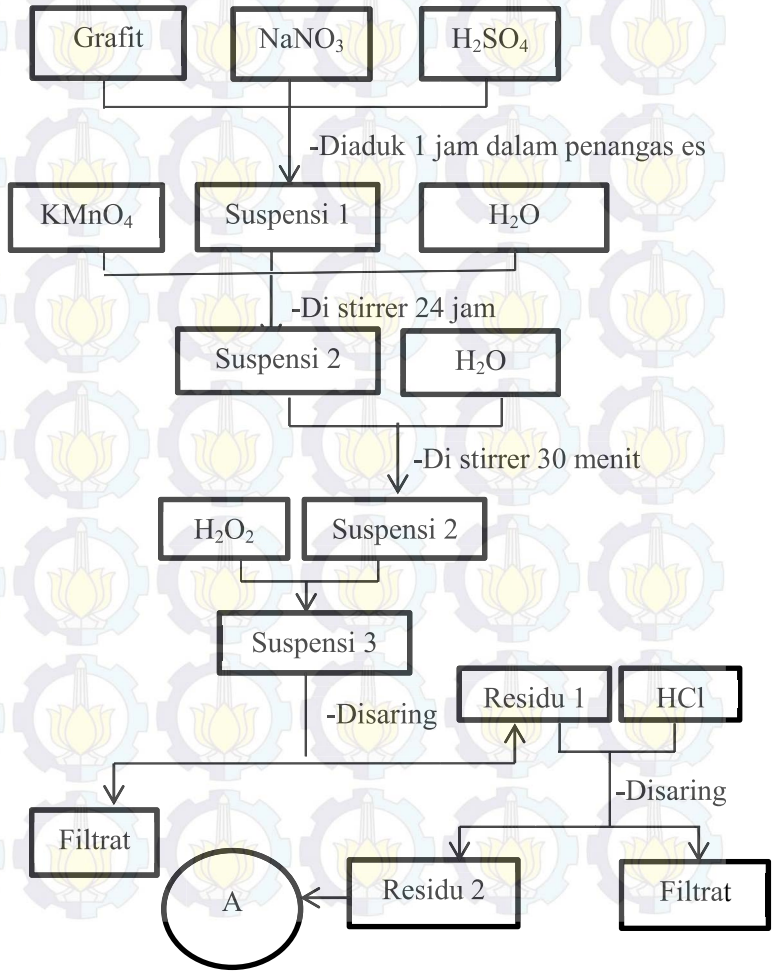


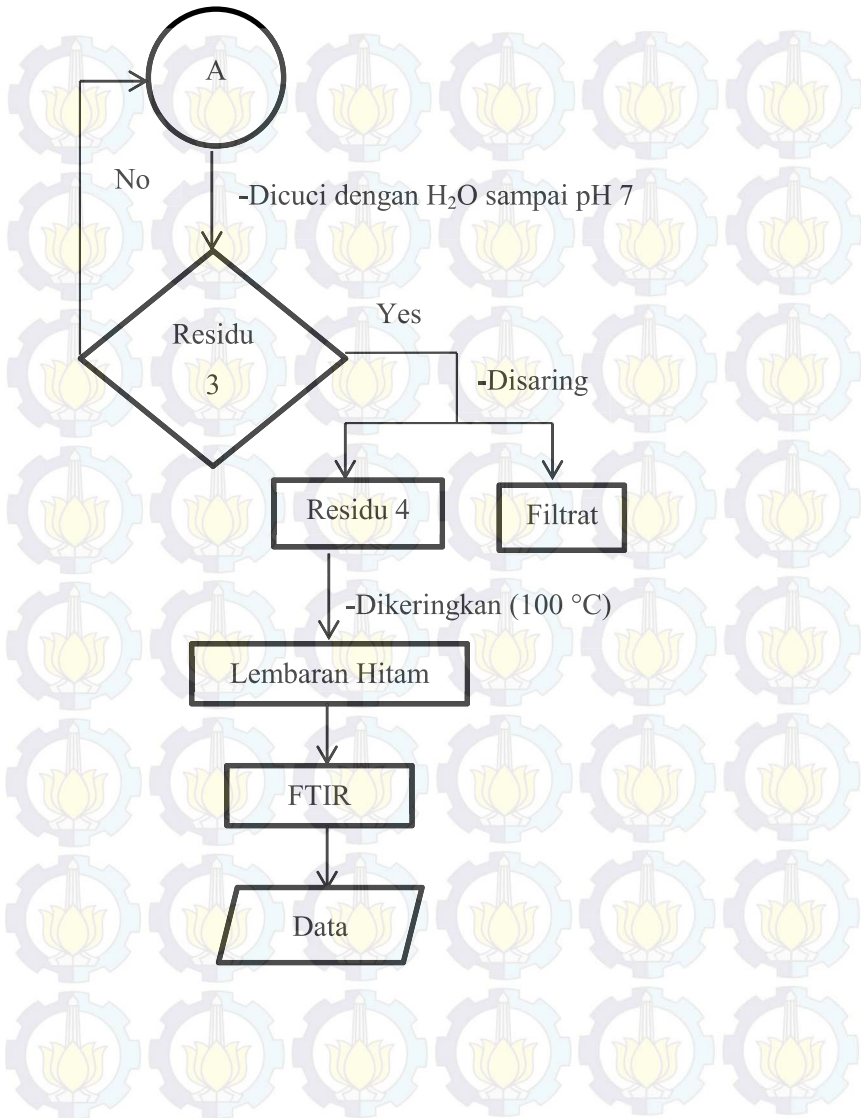
LAMPIRAN

LAMPIRAN

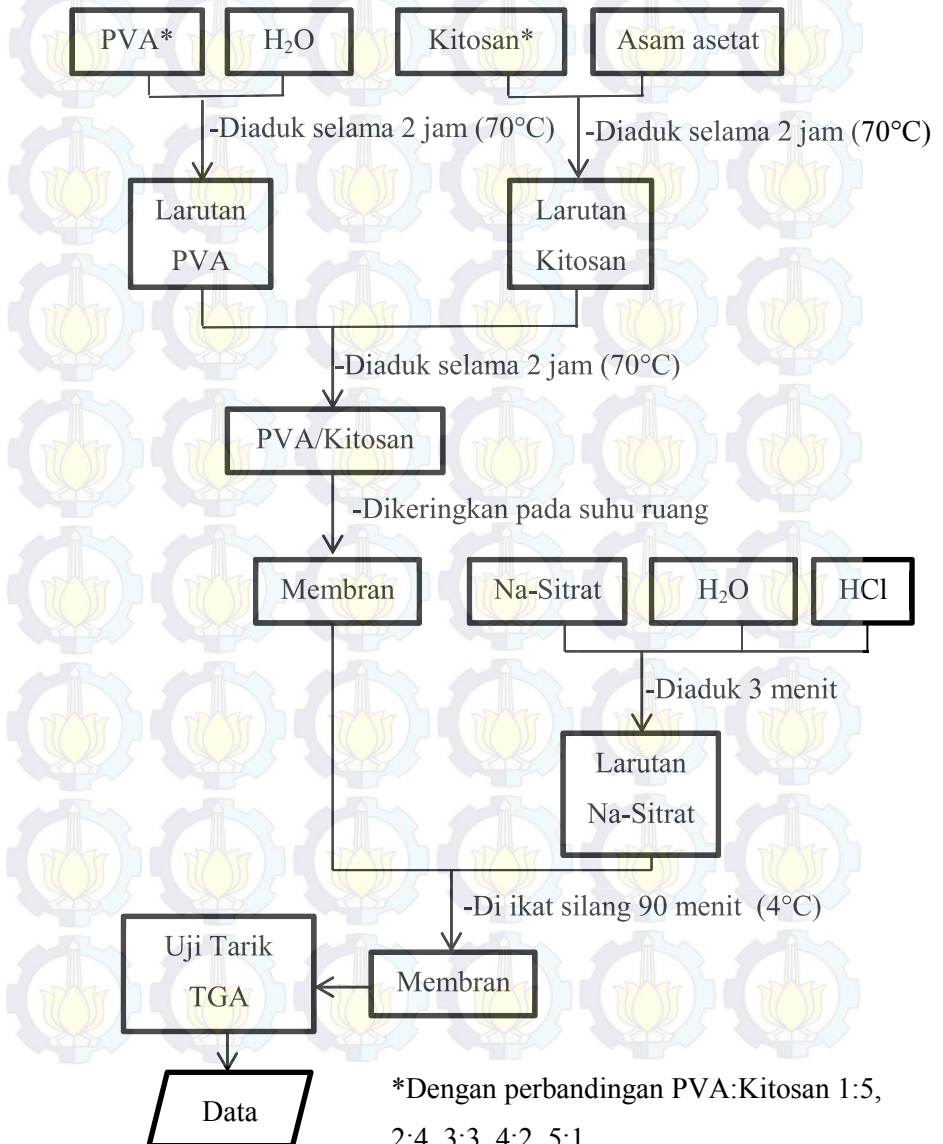
LAMPIRAN A: SKEMA KERJA

1. Sintesis Grafit Oksida

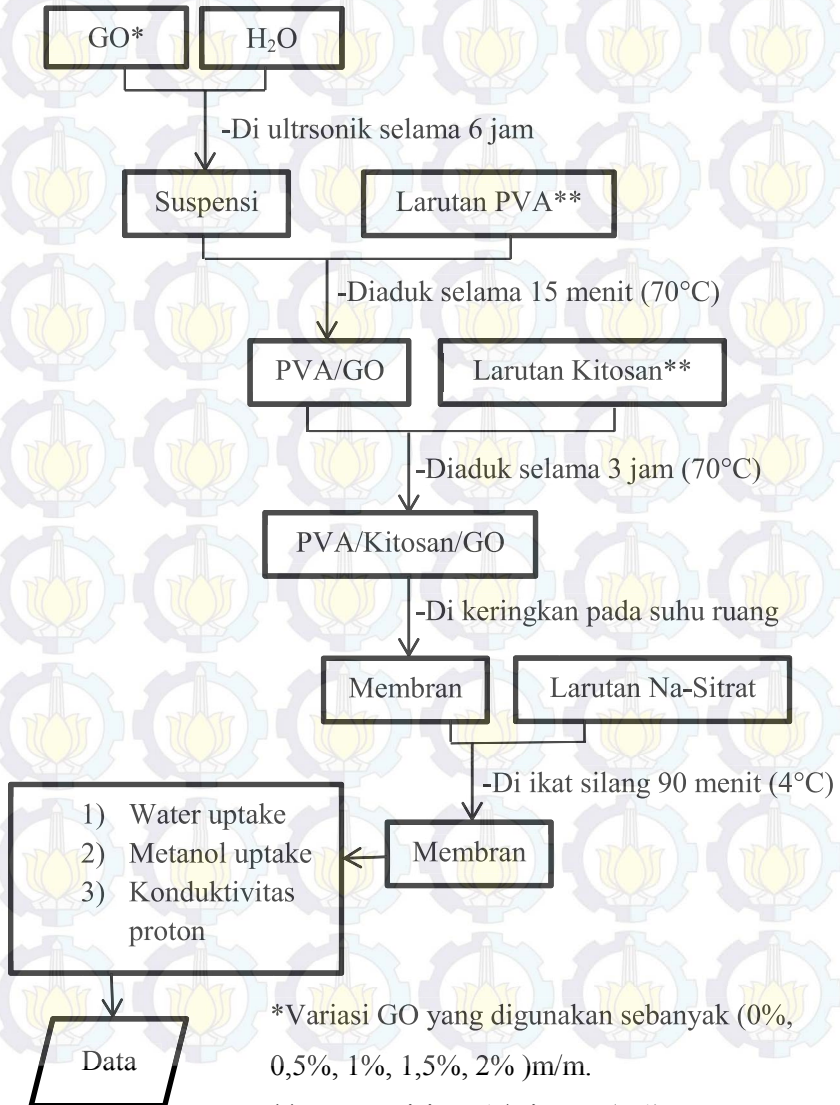




2. Pembuatan membran komposit PVA/kitosan



3. Pembuatan Komposit PVA/Kitosan/Grafit Oksida (GO)



LAMPIRAN B

PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan larutan asam asetat 2%

Teoritis:

Konsentrasi larutan asam asetat awal 99,7 %

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 99,7\% \times V_1 &= 2\% \times 500 \text{ mL} \\ V_1 &= 10,03 \text{ mL} \end{aligned}$$

Praktek:

Larutan asam asetat 99,7% yang diambil sebanyak 10,1mL.

2. Pembuatan larutan H₂O₂ 30%

Teoritis:

Pengenceran larutan H₂O₂ 35% menjadi 30%

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 35\% \times V_1 &= 30\% \times 25 \text{ mL} \\ V_1 &= 21,43 \text{ mL} \end{aligned}$$

Praktek:

Larutan H₂O₂ 35% yang diambil sebanyak 21,5 mL.

3. Pembuatan larutan HCl 3%

Teoritis:

Pengenceran larutan HCl 37% menjadi 3%

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 37\% \times V_1 &= 3\% \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= 4,054 \text{ mL} \end{aligned}$$

Praktek:

Larutan HCl 37% yang diambil sebanyak 4,1 mL.

LAMPIRAN C

PERHITUNGAN DENSITAS PVA DAN KITOSAN

Diketahui :

$$\text{Massa pikno} = 24,2865 \text{ gram}$$

$$\text{Volume pikno} = 25 \text{ mL}$$

$$\text{Massa kitosan} = 0,1 \text{ gram}$$

$$\text{Massa PVA} = 0,2 \text{ gram}$$

$$\text{Massa pikno} + \text{massa non pelarut} = 40,7824 \text{ gram}$$

$$\text{Massa pikno} + \text{non pelarut} + \text{kitosan} = 48,8224 \text{ gram}$$

$$\text{Massa pikno} + \text{non pelarut} + \text{PVA} = 40,8720 \text{ gram}$$

Perhitungan mencari densitas PVA dan kitosan :

$$\text{Massa non pelarut} = 40,7824 \text{ gram} - 24,2865 \text{ gram}$$

$$= 16,4959 \text{ gram}$$

$$\rho \text{ non pelarut} = \frac{16,4959 \text{ gram}}{25 \text{ mL}} = 0,66 \text{ gram}$$

$$\text{Massa pikno} + \text{non pelarut} + \text{kitosan} = 48,8224 \text{ gram}$$

$$\text{Massa non pelarut} = (48,8224 - 0,1 - 24,2865) \text{ gram}$$

$$= 16,4359 \text{ gram}$$

$$\text{Volume non pelarut} = \frac{16,4359 \text{ gram}}{0,66 \text{ gram/mL}} = 24,9028 \text{ mL}$$

$$\text{Volume kitosan} = (25 - 24,9028) \text{ mL}$$

$$= 0,0971 \text{ mL}$$

$$\rho \text{ kitosan} = \frac{0,1 \text{ gram}}{0,0971 \text{ mL}} = 1,029 \text{ gram/mL}$$

$$\rho \text{ PVA} = 1,1534 \text{ gram/mL}$$

LAMPIRAN D
PERHITUNGAN MASSA PVA DAN KITOSAN DALAM
MEMBRAN

Diketahui :

$$\text{Volume membran} = (16 \times 8 \times 0,025) \text{ cm}^3 = 3,2 \text{ cm}^3$$

$$\text{Tebal membran} = 0,025 \text{ cm}$$

Perhitungan perbandingan PVA:Kitosan (1:5)

Massa = perbandingan x volume x densitas

$$\text{Massa PVA} = \frac{1}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,1534 \text{ gram/mL} = 0,615 \text{ gram}$$

$$\text{Massa kitosan} = \frac{5}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,029 \text{ gram/mL} = 2,744 \text{ gram}$$

Perbandingan PVA/KITOSAN	PVA	KITOSAN
1/5	0,615 gram	2,744 gram
2/4	1,230 gram	2,195 gram
3/3	1,845 gram	1,646 gram
4/2	2,460 gram	1,098 gram
5/1	3,076 gram	0,549 gram

LAMPIRAN E
PERHITUNGAN MASSA GRAFIT OKSIDA DALAM
MEMBRAN

Komposisi PVA:kitosan yang digunakan dalam pembuatan membran adalah 5:1 dengan massa total (PVA+kitosan) sebanyak 3,625 gram

Perhitungan massa Grafit oksida dalam membrane

$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{\% \times \text{massa total}}{100}$$

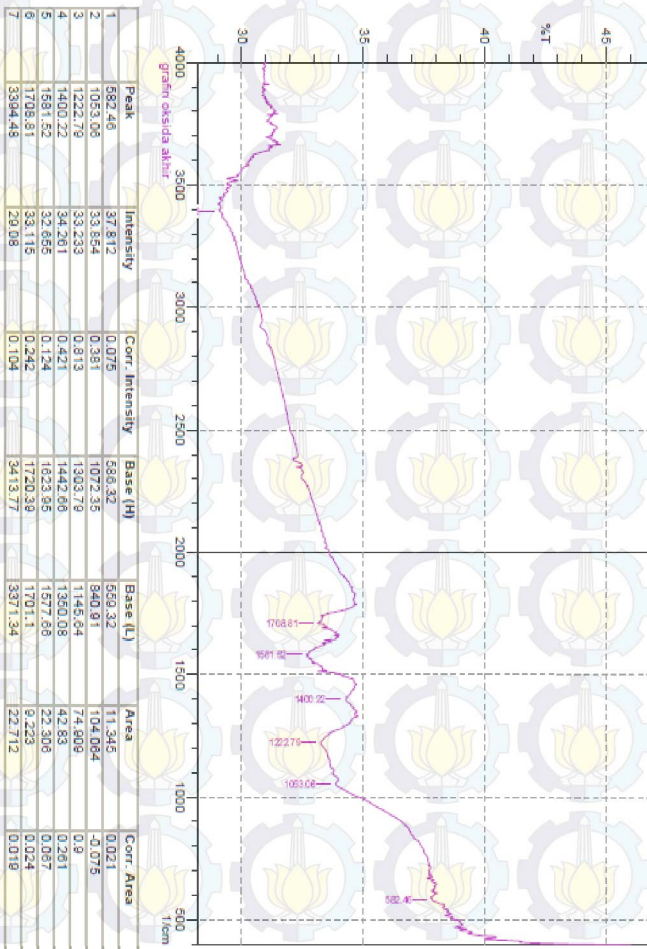
Contoh:

$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{0,5 \% \times 3,625 \text{ gram}}{100} = 0,0181 \text{ gram}$$

Kadar GO (%)	Massa GO (gram)
0	0
0,5	0,0181
1	0,0362
1,5	0,0543
2	0,0733

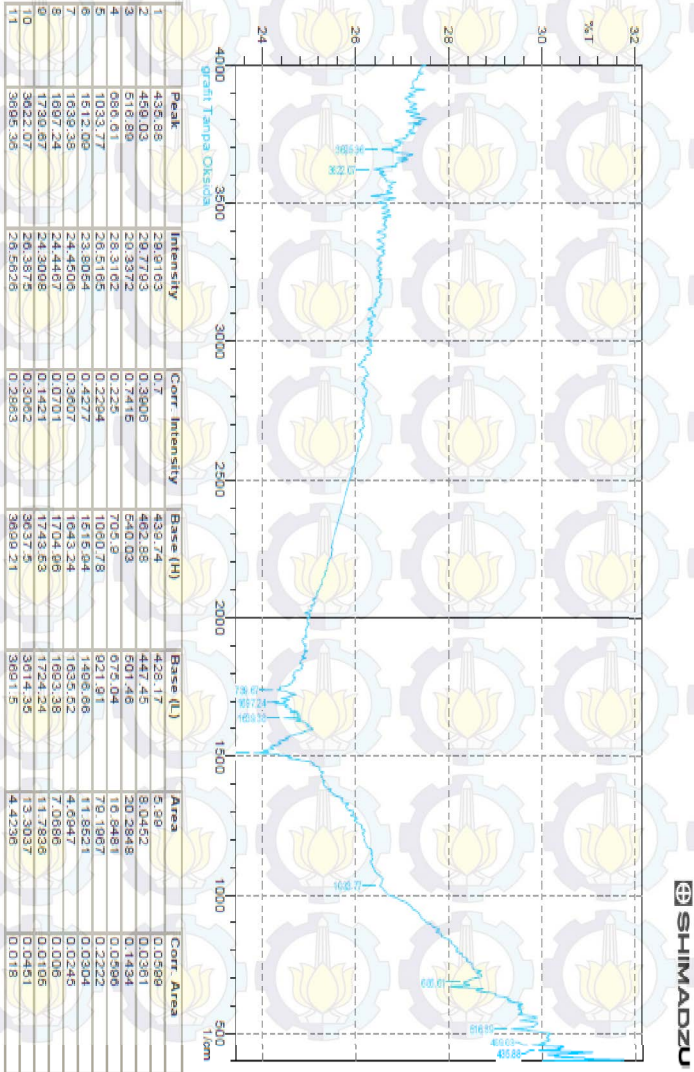
LAMPIRAN F DATA IR

A. Grafit Oksida



SHIMADZU

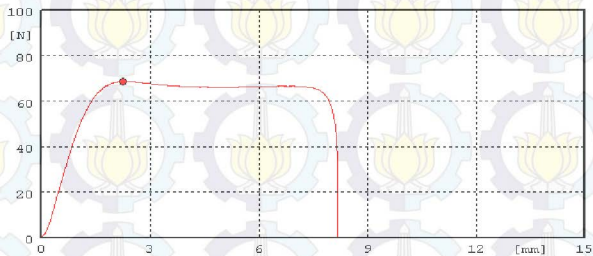
B. Grafit



LAMPIRAN G DATA UJI TARIK

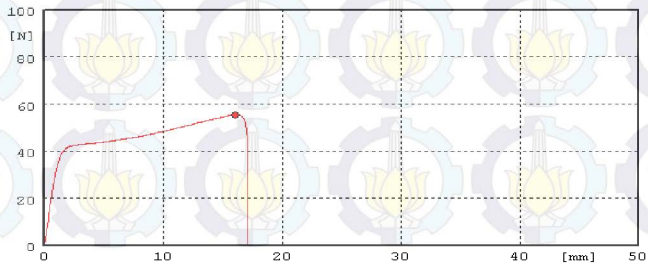
A. PVA : Kitosan (1:5)

Sample No.	∫ Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	13.60	7.00	1596.8	39.8	3.8	39.8	9.97	20.4	6.9	0.3
Ave.	13.60	7.00	1596.8	39.8	3.8	39.8	9.97	20.4	6.9	0.3
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



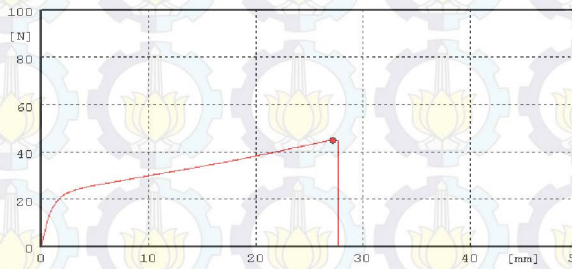
B. PVA : Kitosan (2:4)

Sample No.	∫ Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	28.53	5.65	1229.8	32.1	26.7	32.1	72.48	19.6	6.9	0.3
Ave.	28.53	5.65	1229.8	32.1	26.7	32.1	72.48	19.6	6.9	0.3
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



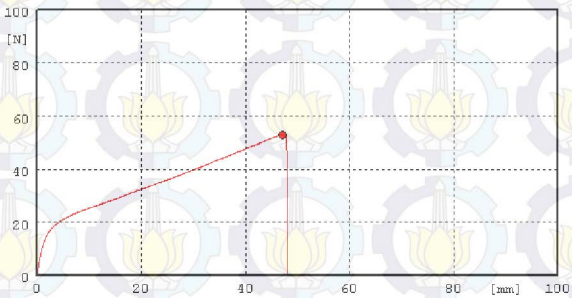
C. PVA : Kitosan (3:3)

Sample No.	J	Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy W/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		46.22	4.58	599.7	26.1	45.3	26.1	66.85	23.9	6.9	0.3
Ave.		46.22	4.58	599.7	26.1	45.3	26.1	66.85	23.9	6.9	0.3
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



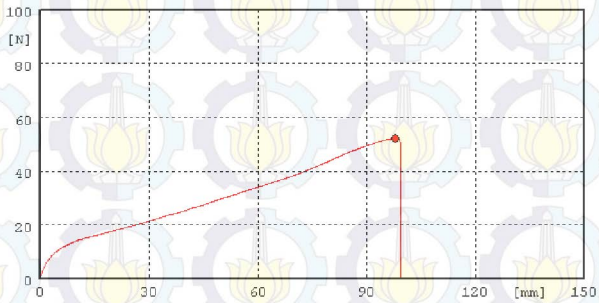
D. PVA : Kitosan (4:2)

Sample No.	J	Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy W/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		79.97	5.39	334.4	30.7	78.5	30.7	163.11	21.1	6.9	0.3
Ave.		79.97	5.39	334.4	30.7	78.5	30.7	163.11	21.1	6.9	0.3
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0

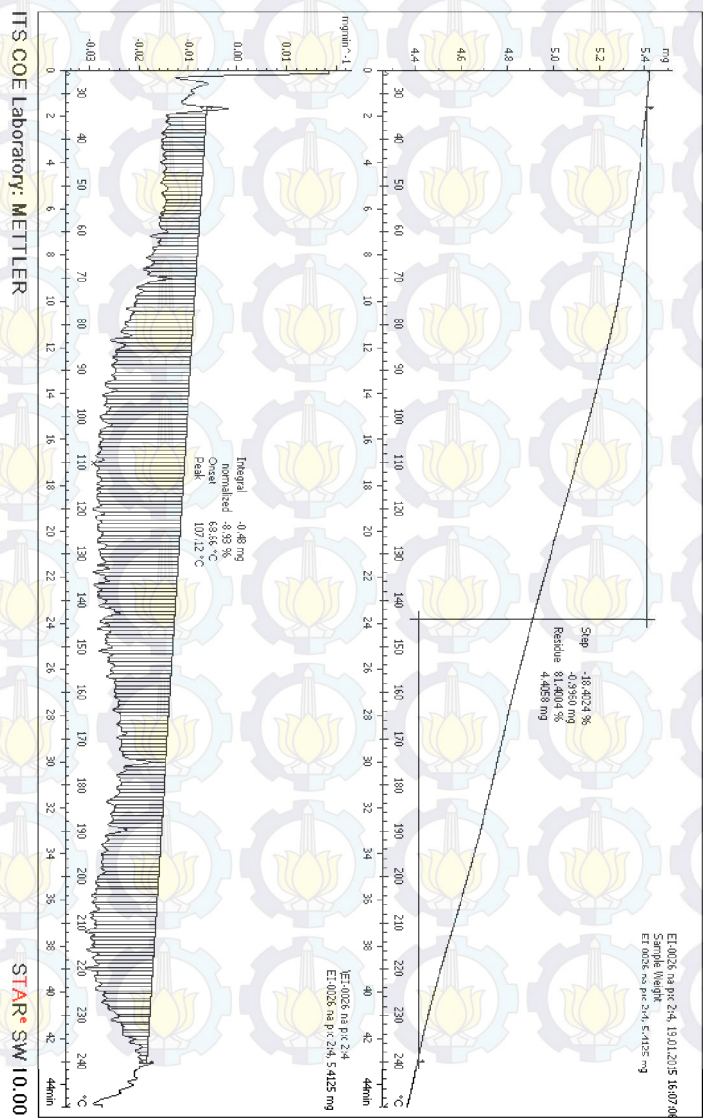


E. PVA : Kitosan (5:1)

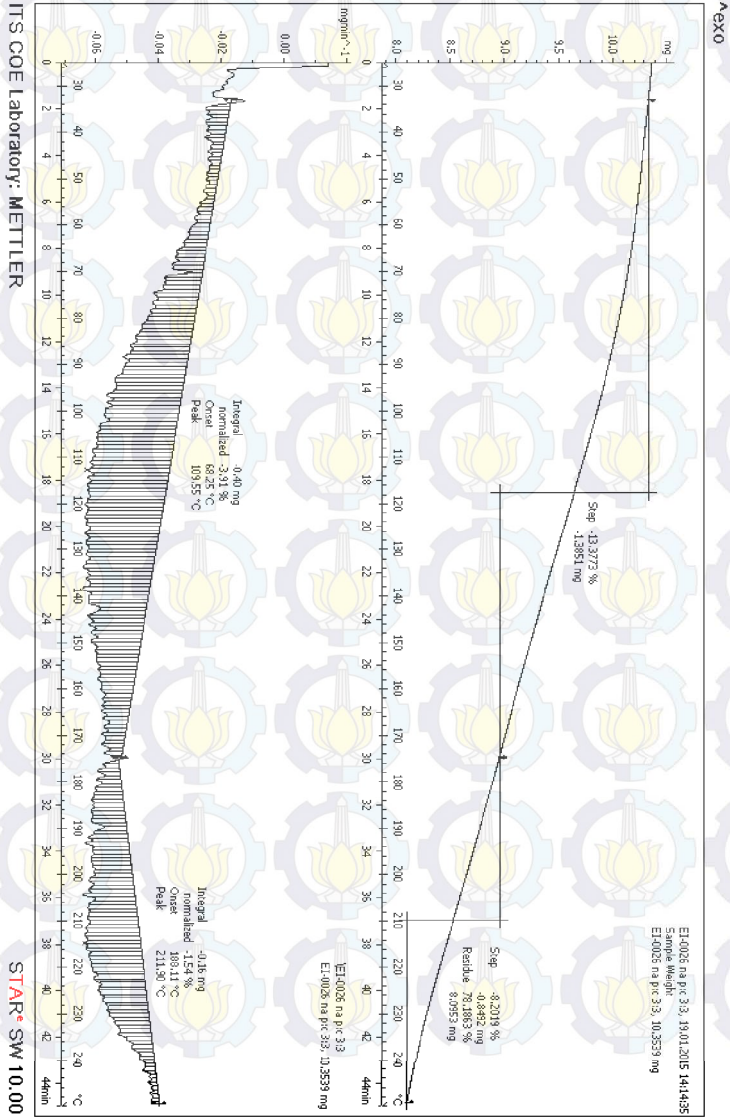
Sample No.	J Break	Max. Force	Modu.	Yield Stress	Yield Elong	Max. Stress	Max. Energy	Break Stress	Width	Thick
	Elon %	kgf	MPa	MPa	%	MPa	W/cm	MPa	mm	mm
1	165.58	5.32	55.4	30.3	162.9	30.3	290.09	28.8	6.9	0.3
Ave.	165.58	5.32	55.4	30.3	162.9	30.3	290.09	28.8	6.9	0.3
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



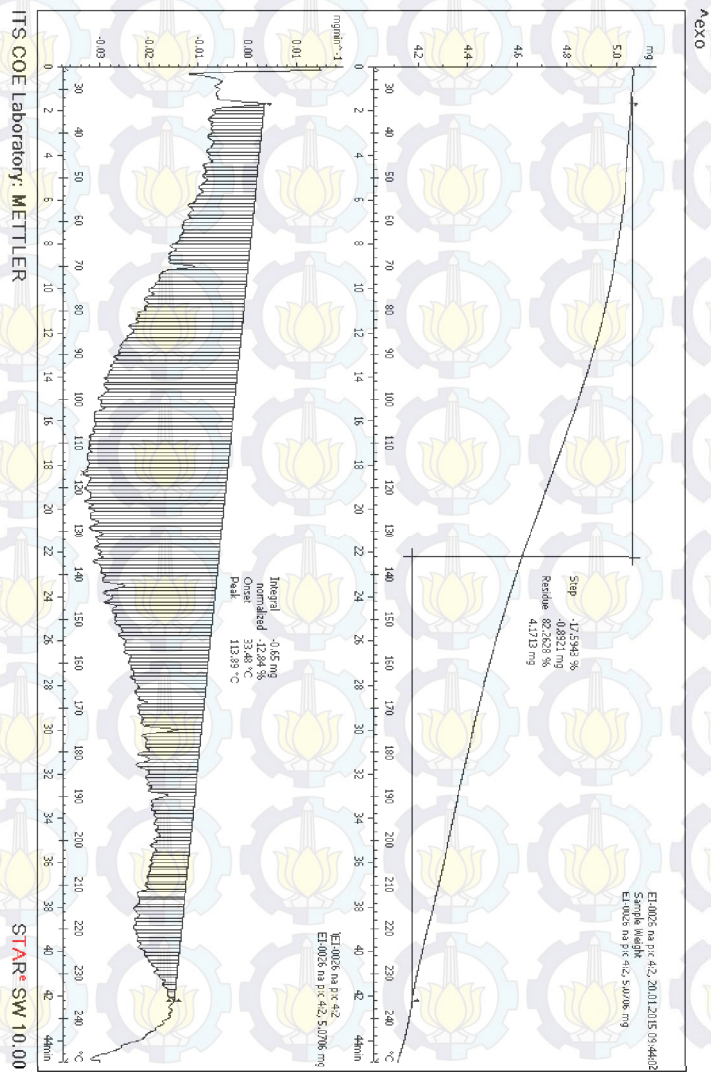
B. PVA : Kitosan (2:4)



C. PVA : Kitosan (3:3)



D. PVA : Kitosan (4:2)



LAMPIRAN I

PERHITUNGAN *WATER UPTAKE* DAN *METHANOL UPTAKE*

I. *Water uptake*

Persentase *water uptake* dihitung menggunakan persamaan:

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

Dimana W_{wet} merupakan berat membran basah dan W_{dry} adalah berat membran kering

Contoh perhitungan :

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{0,0586 - 0,0329}{0,0329} \times 100\% = 78,18 \%$$

Membran	W_{dry} (gram)	W_{wet} (gram)	<i>Water uptake</i>
PVA/Kitosan/GO 0%	0,0329	0,0586	78,18
PVA/Kitosan/GO 0,5%	0,0151	0,0278	84,13
PVA/Kitosan/GO 1%	0,0196	0,0395	101,25
PVA/Kitosan/GO 1,5%	0,0192	0,0433	125,61
PVA/Kitosan/GO 2%	0,0114	0,0264	131,45

2. Methanol uptake

Persentase *methanol uptake* dihitung menggunakan persamaan:

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

Dimana W_{wet} merupakan berat membran basah dan W_{dry} adalah berat membran kering

Contoh perhitungan :

$$\text{Methanol uptake(\%)} = \frac{0,0956 - 0,0436}{0,0436} \times 100\% = 119,38\%$$

Membran	W_{dry}	W_{wet}	<i>Methanol uptake</i>
PVA/Kitosan/GO 0%	0,0436	0,0956	119,38
PVA/Kitosan/GO 0,5%	0,0325	0,0670	105,97
PVA/Kitosan/GO 1%	0,0350	0,0710	102,97
PVA/Kitosan/GO 1,5%	0,0474	0,0961	102,76
PVA/Kitosan/GO 2%	0,0554	0,1124	102,83

LAMPIRAN J

PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON

Konduktivitas proton dihitung dengan menggunakan persamaan:

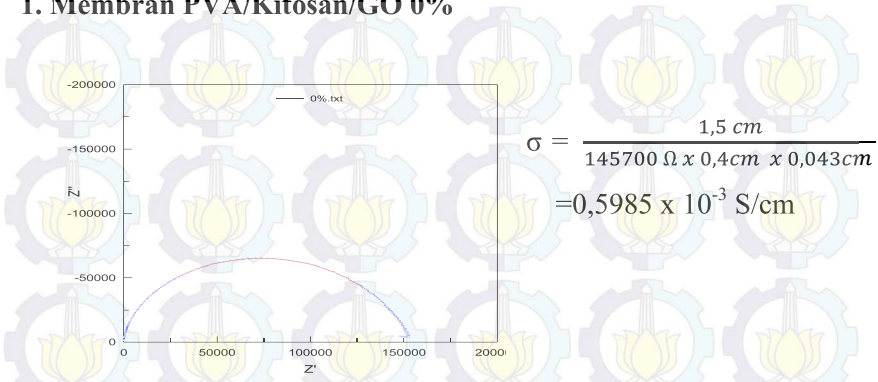
$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

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

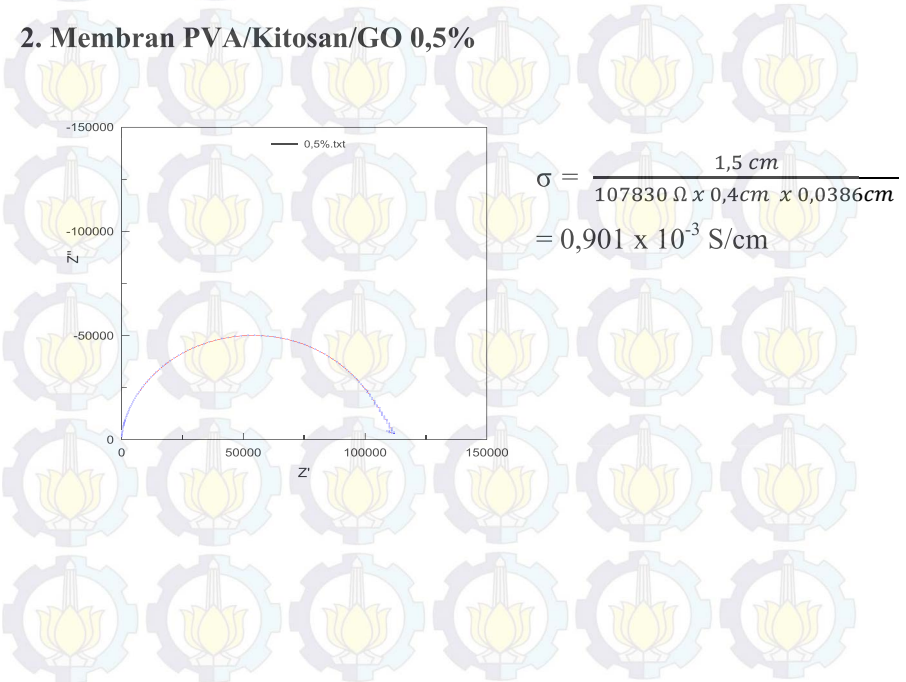
Tabel hambatan membran komposit PVA/Kitosan/Grafin oksida

Kadar GO dalam membran (%)	R1 (Ω)	R2(Ω)	R3 (Ω)	Rata-rata (Ω)
0	146110	142133	14857	145700
0,5	128100	101732	93658	107830
1	76913	79850	77753	78172
1,5	65054	59864	58424	61114
2	85167	83570	94234	87657

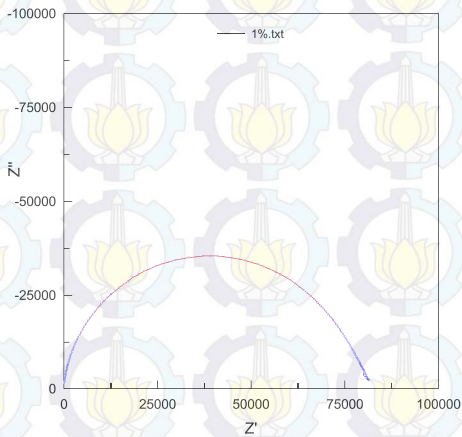
1. Membran PVA/Kitosan/GO 0%



2. Membran PVA/Kitosan/GO 0,5%



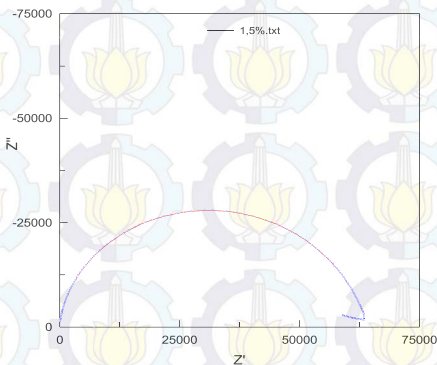
3. Membran PVA/Kitosan/GO 1%



$$\sigma = \frac{1,5 \text{ cm}}{78172 \Omega \times 0,4 \text{ cm} \times 0,04 \text{ cm}}$$

$$= 1,19 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

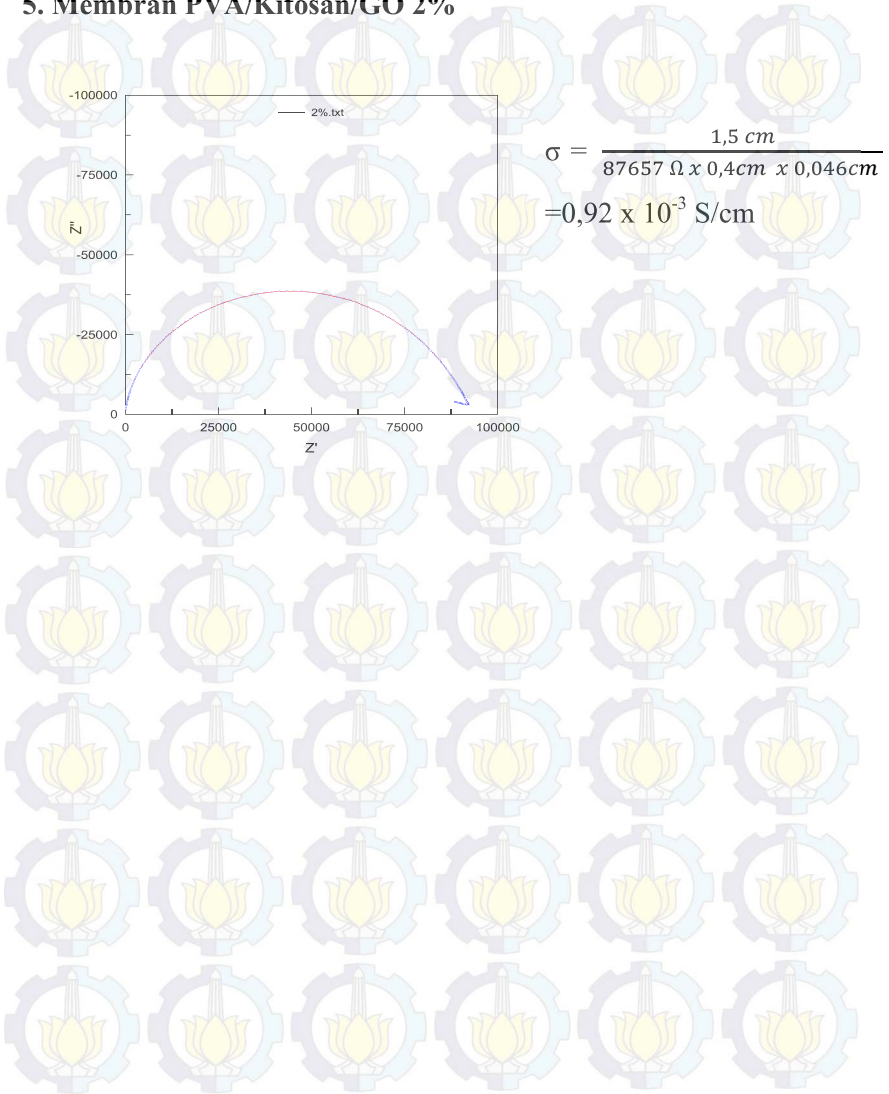
4. Membran PVA/Kitosan/GO 1,5%



$$\sigma = \frac{1,5 \text{ cm}}{61114 \Omega \times 0,4 \text{ cm} \times 0,043 \text{ cm}}$$

$$= 1,4025 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

5. Membran PVA/Kitosan/GO 2%



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Keterangan	Hal
Lampiran A	Skema kerja	57
Lampiran B	Pembuatan larutan	61
Lampiran C	Perhitungan densitas PVA dan kitosan	62
Lampiran D	Perhitungan massa PVA dan kitosan dalam membran	63
Lampiran E	Perhitungan massa grafit oksida dalam membran	64
Lampiran F	Data IR	65
Lampiran G	Data uji tarik	67
Lampiran H	Data TGA	70
Lampiran I	Perhitungan water uptake dan methanol uptake	75
Lampiran J	Perhitungan konduktivitas proton	77