

Pengaruh Komposisi PVA/Kitosan terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Asam Sulfat

Johan Julian dan Eko Santoso

Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: eko.es39@gmail.com

Abstrak—Membran komposit PVA/Kitosan untuk aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) dari PVA, Kitosan dan Grafin Oksida yang terikat silang asam sulfat telah berhasil disintesis. Perbandingan volume PVA dan kitosan adalah 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1 dengan massa Grafin Oksida sebesar 1,5% berat membran. Penambahan komposisi kitosan meningkatkan nilai *tensile strength*, namun menurunkan nilai *break elongation*. Penambahan PVA menyebabkan suhu degradasi meningkat. Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* meningkat seiring bertambahnya komposisi PVA. Penambahan komposisi kitosan membutuhkan waktu perendaman lebih lama agar diperoleh konduktivitas proton lebih besar. Nilai konduktivitas proton tertinggi adalah $8,35 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (PVA/Kitosan 3:3, waktu perendaman 30 menit).

Kata Kunci—Membran; Kitosan; PVA; Grafin Oksida; Asam Sulfat; DMFC; Konduktivitas proton.

I. PENDAHULUAN

Untuk menunjang kehidupan manusia, saat ini banyak digunakan alat-alat elektronik dan kendaraan. Untuk menggerakannya dibutuhkan energi dari bahan bakar. Bahan bakar yang paling banyak digunakan adalah bahan bakar fosil. Selain tidak dapat diperbaharui, proses pembakaran bahan bakar fosil menghasilkan produk berupa hidrokarbon (HC), nitrogen oksida (NO_x), karbon monoksida (CO), dan sulfur dioksida (SO_2) yang merugikan manusia. Oleh karena itu, dibutuhkan energi terbarukan yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan [1].

Salah satu sumber energi terbarukan yang saat ini sedang dikembangkan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*), karena sel bahan bakar mampu mengkonversi energi kimia hidrogen menjadi energi listrik dan air sebagai hasil sampingnya [2]. Salah satu keunggulan dari sel bahan bakar adalah gas buang yang mengandung racun sangat sedikit bahkan dapat mencapai tidak ada. Selain itu, bahan bakar yang digunakan adalah hidrogen, yang dapat diperoleh dari bermacam-macam sumber [3].

Sel bahan bakar terdapat beberapa macam, yang dibedakan berdasarkan sumber bahan bakar hidrogen yang digunakan, salah satunya adalah *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). DMFC merupakan sel bahan bakar dengan sumber

bahan bakar berupa metanol. Metanol kemudian akan dikonversi menjadi hidrogen untuk dapat dielektrolisis dan menghasilkan energi listrik. Selain memiliki suhu operasi yang rendah, DMFC juga memiliki beberapa kelebihan sehingga dapat dikatakan sebagai sumber energi terbarukan yang ramah lingkungan, antara lain tidak memerlukan energi listrik dalam mengoperasikan, memiliki sistem pengisian bahan bakar yang praktis, dan dirancang untuk bekerja dalam jangka waktu yang lama [4]. Akan tetapi kinerja dari DMFC masih memiliki kekurangan, antara lain pada membran penukar proton (PEM) yang digunakan. PEM yang baik adalah membran yang memiliki konduktivitas proton yang tinggi, dan tidak cepat rusak. Pada saat ini, salah satu membran yang banyak digunakan yaitu membran asam perfluorosulfonik atau yang biasa disebut dengan Nafion.

Nafion sudah cukup baik dalam hal konduktivitas proton, akan tetapi Nafion masih kurang optimal jika digunakan sebagai membran penukar proton. Nafion mampu memisahkan reaktan dan penghantar proton hingga $0,1 \text{ Scm}^{-1}$. Akan tetapi, Nafion hanya tahan hingga suhu $80 \text{ }^\circ\text{C}$, hal ini akan berpengaruh terhadap kestabilan komponen. Namun, masalah utama dari Nafion adalah permeabilitas metanolnya yang masih besar yaitu sebesar $4,9 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$. Hal ini menyebabkan efisiensi sel bahan bakar akan menurun dan membran akan cepat rusak. Selain itu, harga Nafion yang masih relatif mahal juga menjadi masalah untuk dapat mengkomersialkan DMFC secara luas. Pada aplikasi sel bahan bakar untuk otomotif, harga Nafion sendiri bisa mencapai 20% dari harga MEA-nya sendiri [5]. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian terhadap bahan pengganti yang lebih baik dari Nafion.

Penelitian membran polimer yang telah banyak dikembangkan saat ini menggunakan kitosan sebagai material utamanya. Kitosan termasuk polimer alami yang keberadaannya melimpah di alam. Kitosan bersifat hidrofobik. Kitosan memiliki kemampuan membentuk lapisan tipis dan memiliki sifat optis aktif [6]. Selain itu, kitosan bersifat mudah terbiodegrasi, tidak beracun dan ramah lingkungan. Akan tetapi, kitosan memiliki keterbatasan dalam hal reaktifitas [7]. Oleh karena itu, biasanya kitosan dikombinasikan dengan bahan lain untuk meningkatkan kualitas dan kereaktifannya.

Polivinil alkohol (PVA) merupakan senyawa yang sering dikombinasikan dengan kitosan. Sebagai polimer

sendiri, PVA memiliki titik leleh 228-256 °C, sehingga memungkinkan untuk beroperasi pada suhu yang tinggi. Selain itu, PVA juga sangat mudah mengembang jika berinteraksi dengan air karena gugus aktif PVA berupa OH, sehingga bersifat hidrofilik. Akan tetapi, PVA baru akan larut dalam air pada suhu 90 °C. Gugus keton pada PVA juga dapat membentuk ikatan asetal dengan gugus hidrosil dari rantai lain, sehingga molekul cabangnya membentuk ikatsilang (*crosslink*) [6]. Dengan dikombinasikannya kitosan/PVA, maka akan menghasilkan polimer aktif yang sedikit bersifat semipolar. Selain itu juga meningkatkan sifat mekaniknya. Seperti penelitian yang dilakukan oleh Indah F. Farha [8] kitosan 100% memiliki sifat mekanik yang baik, namun dengan ditambah PVA, maka sifat mekaniknya meningkat. Hal ini dibuktikan dengan campuran kitosan/PVA 75%:25% lebih baik dibandingkan campuran 100%:0%. Hal serupa juga terjadi pada campuran 50%:50% dan 25%:75% yang terus menurun. Ini menunjukkan bahwa semakin banyak PVA yang ditambahkan akan menurunkan kualitas mekanik kitosan/PVA. Untuk nilai fluksnya juga menunjukkan perilaku yang sama dengan sifat mekaniknya. Oleh sebab itu, perlu diketahui komposisi kitosan:PVA yang sesuai agar menunjukkan nilai optimumnya.

Selvy [9] melakukan penelitian dengan membuat variasi membran kitosan/PVA dengan variasi grafir oksida (GO) yang diikat silang dengan asam sulfat. Membran kitosan/PVA 3:3 ditambahkan dengan variasi GO 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2% berat membran. Hasilnya yang paling besar permeabilitas protonnya, dan paling rendah *metanol uptake* dan *water uptakenya* adalah variasi GO 1,5%. Karena variasi GO yang paling optimal sudah ditemukan, maka penelitian ini dilakukan untuk menentukan perbandingan komposisi kitosan/PVA yang paling optimal dengan penambahan GO sebesar 1,5% berat membran yang diikat silang dengan asam sulfat.

II. METODOLOGI PENELITIAN

1) Karakterisasi Grafir Oksida dengan FTIR

Karakterisasi gugus fungsi terhadap grafir oksida dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Analisis dilakukan pada panjang gelombang 500-4500 cm⁻¹. Terlebih dahulu serbuk grafir oksida dipreparasi dengan digerus dan ditambah dengan KBr kemudian dibentuk pelet

2) Proses Melarutkan Grafir Oksida dalam Air

Serbuk GO dilarutkan dalam aqua DM (0,1%) (m/v) menggunakan *ultrasonic bath* dengan daya 120 W selama 6 jam sampai seluruh GO terdispersi. Massa GO yang digunakan yaitu 1,5% berat membran.

3) Sintesis Membran PVA/kitosan/grafir oksida

Serbuk PVA dan kitosan ditimbang dengan perbandingan volume PVA:kitosan = 1:5, 2:4, 3:3 4:2, 5:1. Perbandingan volume pada percobaan ini disajikan pada tabel 3.1.

Tabel.1 Perbandingan Komposisi PVA:Kitosan

Perbandingan Volume PVA:Kitosan	PVA		Kitosan	
	Larutan PVA (mL)	PVA padat (g)	Larutan Kitosan (mL)	Kitosan padat (g)
1:5	0,53	0,615	2,66	2,744
2:4	1,06	1,230	2,13	2,195
3:3	1,6	1,845	1,6	1,646
4:2	2,13	2,460	1,06	1,098
5:1	2,66	3,076	0,53	0,549

Untuk selanjutnya perbandingan massa PVA/Kitosan 1:5 disebut tipe 1, 2:4 disebut tipe 2, 3:3 disebut tipe 3, 4:2 disebut tipe 4 dan 5:1 disebut tipe 5. Dan kemudian ditambahkan grafir oksida sebanyak 1,5% dari massa PVA/Kitosan. PVA dilarutkan dalam aqua DM (4%) (m/v) dan kitosan dilarutkan dalam asam asetat 2% pada suhu 70 °C diikuti pengadukan sampai larut. Setelah masing-masing PVA dan kitosan larut, larutan PVA dicampur dengan dispersi GO, diaduk dengan menggunakan magnetik stirrer dan dipanaskan selama 15 menit. Larutan kitosan dimasukkan kedalam larutan PVA/GO dan diaduk selama 3 jam pada suhu 70 °C. Larutan membran komposit PVA/Kitosan/GO dituang ke dalam cetakan membran yang terbuat dari akrilik dengan ukuran 16 x 8 cm. Larutan membran komposit dikeringkan pada suhu ruang sampai pelarutnya menguap dan membran terkelupas dari cetakan [10].

4) Proses Mengikat Silang Membran Komposit dengan Asam Sulfat

Membran komposit yang sudah kering direndam dalam larutan asam sulfat 0,5 M selama 90 menit dalam suhu ruang. Setelah selesai, membran dibilas dengan aqua DM untuk menghilangkan asam yang masih menempel, kemudian membran dikeringkan pada suhu ruang sampai kering.

5) Uji Kuat Tarik

Stabilitas mekanika membran diukur menggunakan Strogaph VG 10-E. Membran yang akan diuji terlebih dahulu dipotong membentuk ukuran sesuai Standar Nasional Indonesia (SNI). Ketebalan membran yaitu 0,1 mm. Kecepatan regangan yang digunakan yaitu 10 mm/menit dengan kuat tarik 100 N. Pengukuran dilakukan pada suhu ruang.

6) Uji Ketahanan Termal

Dekomposisi termal dari membran diuji menggunakan alat *Thermogravimetric Analyzer* (TGA) yang dilengkapi dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Membran yang akan diuji dipotong dengan massa 5-10 mg terlebih dahulu. Uji dimulai dari suhu 25 °C dan suhu maksimum yang digunakan yaitu 450°C dengan kecepatan analisis 5°C/ menit. Pengujian ini menggunakan nitrogen sebagai atmosfernya.

7) Uji Water Uptake dan Methanol Uptake

Water uptake dan *methanol uptake* dilakukan dengan cara mengukur perbedaan berat membran sebelum dan sesudah direndam dalam air atau metanol. Berat kering (W_{kering}) diukur dari membran yang dikeringkan selama 24 jam pada suhu ruang. Berat basah (W_{basah}) diukur dari membran yang

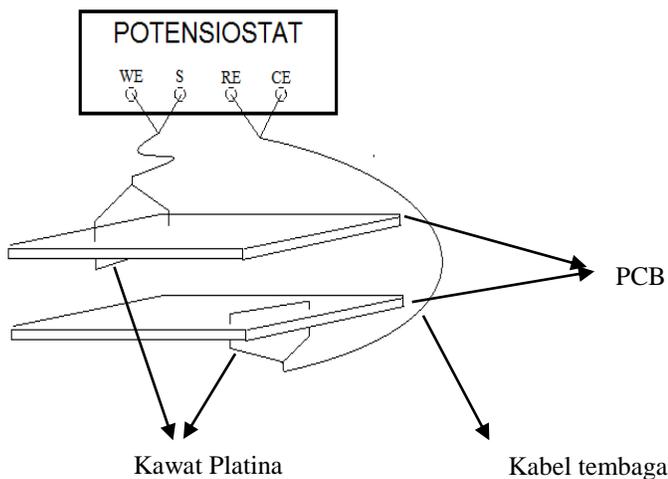
direndam pada air atau metanol 5 M selama 24 jam. Perhitungan *water uptake* dan *methanol uptake* seperti pada Persamaan (1).

$$\% \text{ Water Uptake/Methanol Uptake} = \frac{W_{wet}-W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

8) Uji Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton pada membran diukur menggunakan metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Sebelum dilakukan pengukuran konduktivitas proton, terlebih dahulu dilakukan pengukuran konduktivitas bahan. Membran terlebih dahulu direndam dalam aqua DM selama variasi waktu yang telah ditentukan. Variasi waktu yang digunakan adalah 1 menit, 1,5 menit, 2 menit, 3 menit, 5 menit, 15 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit, dan 120 menit. Pengukuran konduktivitas proton dilakukan dengan menggunakan potensiostat yang telah dihubungkan dengan elektroda platina pada dua buah PCB dan konduktivitas membran diukur menggunakan dua probe seperti Gambar 1. Membran yang akan diukur konduktivitasnya, diletakkan diantara kedua PCB. Pengukuran dilakukan pada frekuensi 1×10^{-1} Hz hingga 1×10^5 Hz, arus listrik 1mA, amplitudo 1×10^{-5} A pada suhu 25°C. Nilai konduktivitas proton dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan 2.

$$\sigma = \frac{d}{R \times L \times s} \quad (2)$$



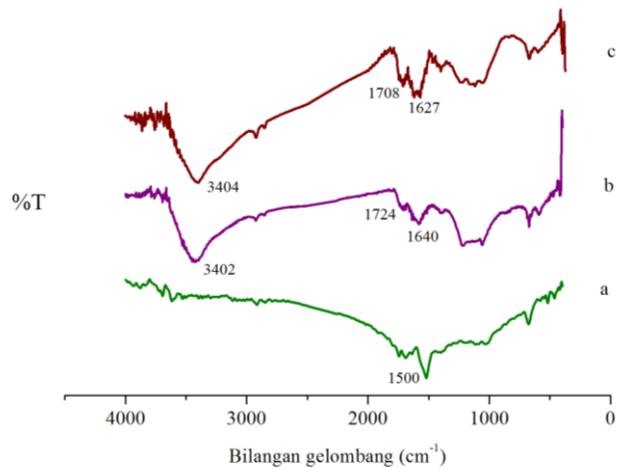
Gambar 1 Skema alat pengukuran konduktivitas membran

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Grafit Oksida dengan FTIR

Grafit oksida pada penelitian ini telah disintesis dan dilaporkan hasilnya [9]. Karakterisasi FTIR dilakukan untuk membuktikan bahwa grafit oksida tidak mengalami perubahan selama masa penyimpanan. Pada Gambar 2 ditunjukkan spektra FTIR untuk grafit (a), grafit oksida (Selvy, 2015) (b), grafit oksida. Gambar 2 (c) terdapat puncak pada bilangan gelombang 3404 cm^{-1} yang menunjukkan ciri puncak serapan dari gugus (C-OH) *stretching*, gugus (C=C) *stretching* pada bilangan gelombang 1627 cm^{-1} , gugus (C=O) *stretching* pada bilangan gelombang 1708 cm^{-1} . Hasil ini sesuai dengan karakterisasi yang pernah dilakukan oleh Selvy [9] yang ditunjukkan pada Gambar 2 (b) yaitu,

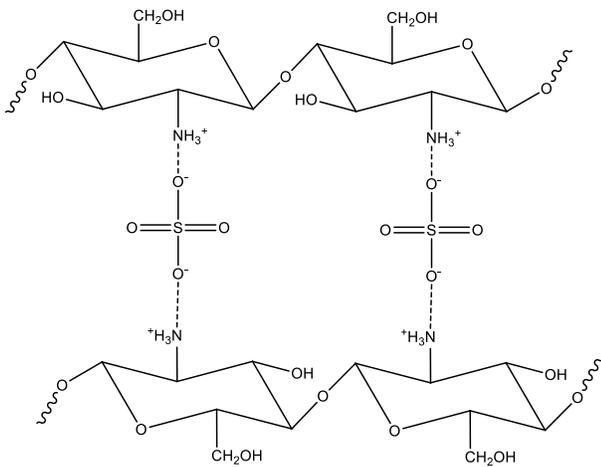
terdapat puncak serapan karakteristik dari gugus hidroksil (C-OH) *stretching* pada bilangan gelombang 3402 cm^{-1} , gugus karbonil (C=O) vibrasi *stretching* pada bilangan gelombang 1724 cm^{-1} , gugus (C=C) *stretching* pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} . Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa padatan yang telah disintesis pada penelitian terdahulu [9] masih dapat digunakan karena karakteristik gugus fungsinya masih sama dan tidak mengalami perubahan. Selain itu, grafit oksida juga telah mengalami perubahan dari grafit. Spektrum FTIR untuk grafit hanya muncul puncak serapan gugus (C=C) *stretching* pada bilangan gelombang 1500 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan perubahan dengan adanya gugus (C-OH) yang ada pada spektrum FTIR untuk grafit oksida. Dapat dipastikan bahwa oksidasi grafit menjadi grafit oksida telah berhasil disintesis.



Gambar 2 Spektrum FTIR (a) Grafit (b) Grafit Oksida (Selvy, 2015), (c) Grafit Oksida

B. Proses Mengikat Silang Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafit Oksida dengan Asam Sulfat

Proses mengikat silang dilakukan dengan cara membran komposit Kitosan/PVA/GO yang telah kering dan mengelupas dari cetakan membran direndam dalam asam sulfat 0,5M selama 90 menit dalam suhu ruang. Membran komposit yang telah direndam tampak menjadi lebih lentur dan membesar dari ukuran awal. Setelah 90 menit, membran dibilas dengan menggunakan aqua DM dan dikeringkan pada kondisi ruang. Membran yang telah diikat silang kembali menyusut dan ukurannya lebih kecil dibandingkan dengan ukuran membran komposit sebelum dilakukan ikat silang. Jarak antar molekul kitosan menjadi lebih dekat karena antar molekul kitosan telah terikat dengan asam sulfat. Membran komposit diikat silang dengan menggunakan asam sulfat diharapkan dapat menambah gugus fungsi yang memiliki banyak pasangan elektron bebas. Gugus amina pada kitosan membentuk ikatan dengan asam sulfat.



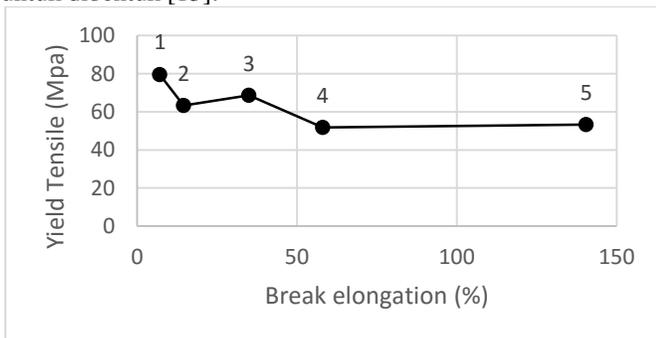
Gambar 3 Struktur Kitosan Terikat Silang dengan Asam Sulfat

Hal ini bertujuan agar membran komposit menjadi lebih selektif untuk memisahkan proton dan elektron, meningkatkan konduktivitas proton, memperkecil saluran ion agar persentase *water uptake* dan *methanol uptake* menjadi semakin kecil. Membran PVA/Kitosan yang terikat silang dengan asam sulfat dapat mengurangi persen *water uptake* dan *methanol uptake*. Hal ini disebabkan gugus amina yang reaktif pada kitosan telah mereaksi dengan asam sulfat [11].

C. Uji Kuat Tarik

Uji tarik berfungsi untuk mengetahui ketahanan membran dari gaya luar yang diberikan. Dalam hal ini, uji tarik membran mengetahui kemampuan membran menahan gaya yang diberikan dan elastisitas membran dalam menahan gaya sebelum membran putus.

Berdasarkan uji yang dilakukan, diperoleh data seperti yang disajikan pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan bahwa membran tipe 5 yang memiliki elastisitas paling besar, yaitu diketahui dari regangannya sebesar 140,47%. Sedangkan tegangan yang paling besar dimiliki oleh membran tipe 1. Membran tipe 5 bersifat lebih elastis karena komposisi PVA yang lebih banyak dibandingkan dengan kitosan. Sedangkan tipe 1 tidak elastis karena komposisi kitosan yang lebih banyak. Sesuai dengan sifat PVA yang memiliki elastisitas dan kestabilan kimia yang baik [12]. Sedangkan kitosan memiliki struktur kimia yang teratur, sehingga bersifat kaku dan susah untuk dibentuk [13].



Gambar 4 Hasil Uji Tarik

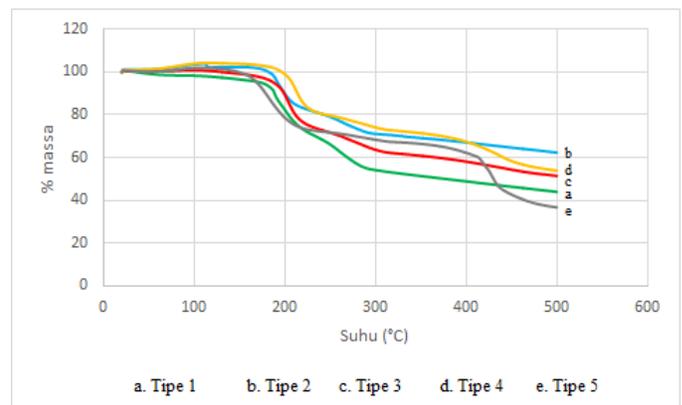
Membran yang dibuat pada penelitian ini diaplikasikan pada DMFC. Pada DMFC, membran tidak harus memiliki

elastisitas yang tinggi, namun harus memiliki ketahanan mekanik yang besar untuk menahan tekanan dari kedua bahan bakar pada anoda dan katoda.

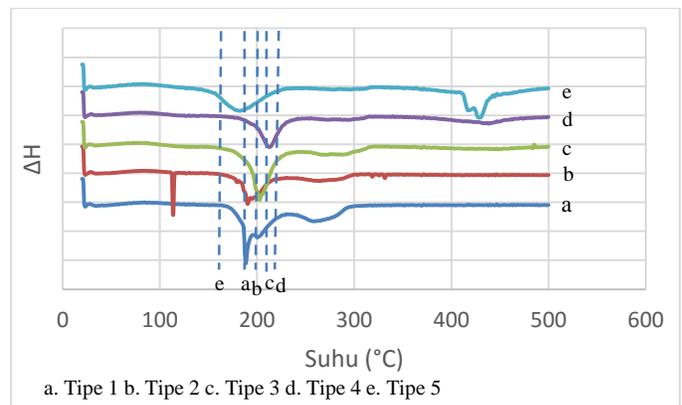
D. Uji Ketahanan Termal

Uji ketahanan termal dilakukan untuk mengetahui sifat termal dari membran komposit. Teknik uji ketahanan termal yang digunakan adalah TGA/DTG. Sampel dipotong kecil dengan massa sekitar 3-5mg. Kemudian sampel diukur suhunya pada suhu 25 °C hingga 450 °C dengan kenaikan 5 °C/menit. Atmosfir yang digunakan selama pengujian adalah nitrogen karena nitrogen yang bersifat inert dan tidak bereaksi.

Ketahanan termal membran dapat diketahui dari persen massa yang hilang. Semakin banyak massa yang hilang saat dilakukan pemanasan, maka menunjukkan ketidakstabilan membran. Ketahanan termal dari membran sangat penting untuk diketahui karena saat beroperasi, sistem DMFC akan menjadi panas dan akan berpengaruh terhadap semua komponen yang ada pada sistem DMFC tersebut. Oleh karena itu dibutuhkan material yang memiliki ketahanan termal yang baik pada segala suhu.



Gambar 5 Grafik TGA suhu terhadap perubahan massa



Gambar 6 Grafik Hasil DTG

Data TGA dapat diperkuat dengan data DTG. TGA menyajikan data untuk perubahan suhu terhadap perubahan massa.

Tabel 2 Tabel Hasil DTG Suhu Degradasi Pertama

Tipe Membran	Perbandingan Volume PVA/Kitosan	Suhu Degradasi Tahap Pertama (°C)
1	1:5	200,19
2	2:4	199,78
3	3:3	204,30
4	4:2	208,82
5	5:1	168,45

Dari gambar 5 dapat diketahui bahwa membran tipe 2 yang memiliki ketahanan termal paling baik. Penurunan massa membran tipe dua sebesar 37,8592% dari massa total membran awal. Penurunan massa ini yang paling kecil dibandingkan dengan membran tipe yang lain. Membran tipe 2 mengalami satu kali penurunan massa yang signifikan. Penurunan massa terjadi pada suhu 126,09 °C. Penurunan massa yang paling besar dialami oleh membran tipe 5. Berbeda dengan membran tipe 2, membran tipe 5 mengalami 2 kali penurunan massa yang signifikan. Penurunan pertama terjadi pada suhu 168,45 °C dan penurunan kedua terjadi pada suhu 431,39 °C.

Dari data DTG, diketahui bahwa membran tipe 5 mengalami degradasi terlebih dahulu dibandingkan dengan membran tipe yang lain. Membran tipe 5 memulai degradasinya pada suhu 168,45 °C. Membran tipe 4 yang memiliki suhu degradasi tahap pertama paling tinggi, yaitu 208,82 °C. Membran mengalami dua tahap degradasi. Menurut El-Hefian [14], dekomposisi membran komposit PVA/kitosan mengalami satu tahap degradasi. Disebabkan karena adanya interaksi ikatan antara PVA dan kitosan yang membuat membran memiliki ketahanan termal yang lebih stabil. Pada percobaan ini, dimungkinkan tahap degradasi yang pertama disebabkan karena dekomposisi struktur polimer dan tahap degradasi yang kedua disebabkan karena rusaknya rantai inti polimer. Secara umum tampak bahwa semakin banyak komposisi PVA, semakin meningkat suhu degradasinya. Hal ini disebabkan karena PVA murni memiliki ketahanan termal yang lebih baik dibandingkan dengan kitosan.

E. Uji Water Uptake dan Methanol Uptake

Uji *water uptake* dan *methanol uptake* dilakukan untuk mengetahui kemampuan membran untuk menyerap air atau metanol. Uji ini penting dilakukan karena dapat mempengaruhi kinerja membran jika membran berubah dari kondisi awalnya. Penyimpanan air atau metanol akan mempengaruhi konduktivitas proton dan lama kinerja membran. Membran kering ditimbang dan direndam dengan aqua DM atau metanol 5% selama 24 jam. Setelah itu membran dibersihkan dan ditimbang massanya. Massa setelah direndam dan sebelum direndam dibandingkan dengan menggunakan persamaan dan dinyatakan dalam persen *water uptake* dan *methanol uptake*. Pengujian *water uptake* dan *methanol uptake* masing-masing dilakukan sebanyak tiga kali dan diambil rata-ratanya.

Tabel 3 Hasil *Water uptake* dan *Methanol Uptake*

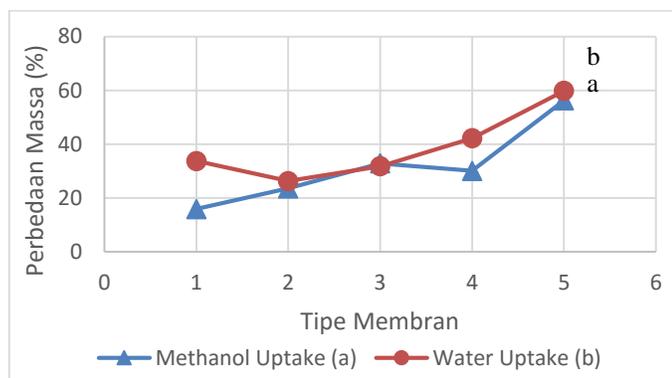
Tipe Membran	Perbandingan Volume PVA:kitosan	<i>Water Uptake</i> (%)	<i>Methanol Uptake</i> (%)
1	1:5	15,856	33,759
2	2:4	23,543	26,275
3	3:3	32,846	31,793
4	4:2	30,043	42,188
5	5:1	56,288	59,814

Dari data yang disajikan pada Tabel 3, diketahui bahwa membran komposit PVA/Kitosan/GO yang paling sedikit mengalami penambahan massa untuk *water uptake* yaitu tipe 1 dengan nilai 15,856%. Membran tipe 5 memiliki persentase *water uptake* yang paling besar yaitu 56,288%. Membran dapat bekerja menghantarkan proton jika berada dalam keadaan terhidrasi. Akan tetapi membran juga akan mengalami *swelling* jika terlalu banyak air atau metanol yang melewatinya. Hal ini akan berpengaruh terhadap kinerja dari sel bahan bakar tersebut karena air atau metanol yang melaluinya dapat memperbesar saluran ion pada membran.

Pada uji *methanol uptake*, membran komposit yang mengalami penambahan massa paling sedikit adalah membran tipe 2 sebesar 26,275%. Sedangkan membran komposit yang mengalami penambahan massa paling banyak adalah membran dengan komposisi PVA/Kitosan 5:1 sebesar 59,814%. Banyaknya metanol yang masuk ke dalam membran akan berpengaruh juga pada kinerja sel bahan bakar karena dan metanol akan mengganggu reaksi oksidasi pada katoda.

Peningkatan persentase *water uptake* dan *methanol uptake* disebabkan karena sifat membran, baik dari sifat bahan penyusunnya maupun asam sulfat sebagai agen pengikat silangnya. Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* semakin meningkat seiring penambahan komposisi PVA dalam membran. Hal ini disebabkan karena PVA bersifat mudah larut dalam air, sedangkan kitosan bersifat tidak larut dalam air. Semakin banyak persentase komposisi PVA pada membran, maka persentase *water uptake* dan *methanol uptake* semakin meningkat.

Dari grafik diatas diketahui bahwa *water uptake* dan *methanol uptake* memiliki pola yang hampir sama yaitu, semakin meningkat ke membran tipe 5. Metanol dan air memiliki sifat kepolaran yang hampir sama. Membran tipe 5 memiliki komposisi PVA/Kitosan 5:1. PVA memiliki sifat hidrofilik dan mudah larut dalam air, sehingga sangat mudah untuk menyerap air. Sedangkan kitosan hanya larut dalam asam lemah dan bersifat hidrofobik.



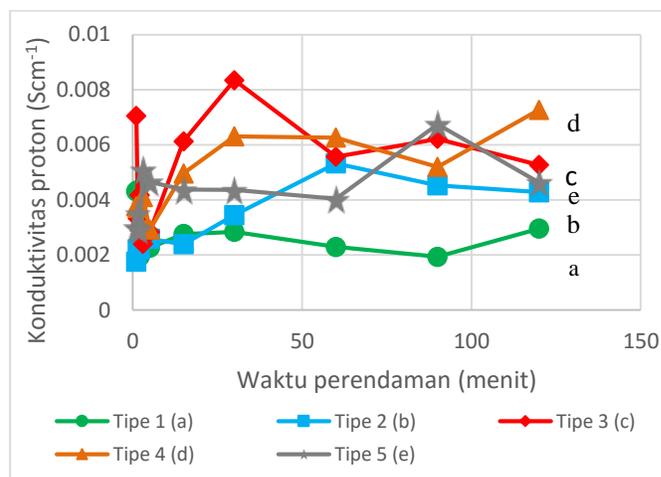
Gambar 7 Grafik Water Uptake dan Methanol Uptake

Semakin besar persentase *water uptake* dan *metanol uptake*, maka dapat mengganggu sistem DMFC. *Water uptake* dan *methanol uptake* dapat berpengaruh pada reaksi oksidasi atau reduksi pada anoda maupun katoda. Hal ini dapat mengurangi efisiensi dari kinerja DMFC. Selain itu juga memperbesar saluran ion yang dapat mengurangi permeabilitas elektron. Membran menjadi kurang selektif dalam memisahkan proton dan elektron.

F. Uji Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton memegang peranan yang sangat penting dalam menentukan efektivitas kinerja DMFC. Semakin besar konduktivitas protonnya maka akan semakin baik kualitas membran penghantar proton. Konduktivitas proton menunjukkan efisiensi dari reaksi sel yang terjadi pada sistem sel bahan bakar.

Konduktivitas membran untuk tipe 1 semakin berkurang seiring bertambahnya waktu perendaman membran dalam aqua DM seperti yang disajikan dalam data terlampir. Berbeda halnya dengan membran tipe 5, konduktivitas membrannya semakin bertambah seiring dengan bertambahnya waktu perendaman. Hal ini menunjukkan bahwa pada membran tipe 1, molekul air belum tersebar secara merata dalam membran pada menit awal. Hal ini disebabkan banyaknya komposisi kitosan yang bersifat hidrofobik pada membran sehingga diperlukan sedikit waktu agar molekul air dapat tersebar secara merata. Sedangkan pada membran tipe 5, lebih banyak komposisi PVA yang bersifat hidrofilik, sehingga lebih cepat bagi molekul air untuk masuk ke dalam membran dan menyebar secara merata. Semakin lama waktu perendaman membran tipe 5, konduktivitasnya semakin menurun karena membran tipe 5 telah mengalami *swelling* akibatnya konduktivitas membran tipe 5 menjadi tidak dapat terbaca dengan baik dan menunjukkan hasil konduktivitas yang semakin besar nilainya.



Gambar 8 Grafik konduktivitas proton semua variasi membran

Setelah diperoleh nilai konduktivitas untuk masing-masing membran, maka dapat ditentukan konduktivitas protonnya. Dengan menggunakan Persamaan (2), nilai konduktivitas proton disajikan pada Gambar 8. Dari grafik tersebut tampak bahwa untuk masing-masing membran memiliki pola yang berbeda-beda. Ada yang konduktivitas proton terbesar terletak pada menit-menit awal, ada yang konduktivitas proton terletak pada kisaran 15 menit hingga 60 menit. Ada juga yang konduktivitas protonnya optimum di atas 60 menit. Akan tetapi menit yang memiliki rata-rata konduktivitas proton cukup besar untuk semua membran adalah pada menit ke 30.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa pengaruh komposisi PVA/Kitosan terhadap perilaku membran komposit PVA/Kitosan/GO yang terikat silang asam sulfat sebagai berikut :

1. Pada uji mekanik, semakin banyak komposisi kitosan di dalam membran komposit semakin besar tegangan, dan semakin banyak komposisi PVA semakin besar regangan.
2. Penambahan PVA menyebabkan suhu dekomposisi/ketahanan termal membran komposit meningkat.
3. Semakin banyak komposisi PVA dalam membran komposit PVA/Kitosan yang terikat silang asam sulfat menyebabkan nilai *water uptake* dan *methanol uptake* meningkat.
4. Membran dengan komposisi kitosan lebih banyak membutuhkan waktu perendaman lebih lama untuk nilai konduktivitas proton yang lebih besar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih kepada tim penelitian membran elektrolit, Laboratorium Kimia Material dan Energi dan Jurusan Kimia FMIPA ITS, serta semua pihak yang ikut membantu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Astra, I Made. (2010). "Energi dan Dampaknya Terhadap Lingkungan". *Jurnal Meteorologi dan Geofisika*, 11(2), 131-139.
- [2] Turner, John A., (1999). "A Realizable Renewable Energy Future". *Journal of Science*, 285(1), 687-689.
- [3] Suhada, Hendrata. (2001). "Fuel Cell sebagai Penghasil Energi Abad 21" *Jurnal Teknik Mesin*, 3(2), 92-100.
- [4] Kamarudin, S.K., Achmad, F., Daud, W.R.W., (2009), "Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6902-6916.
- [5] Dewi, Eniya Listiani, 2009, "Sintesis dan Karakteristik Nanokomposit Membran ABS Tersulfonasi sebagai Material Polielektrolit", *Jurnal Nanosains dan Teknologi*, 2(01), 27-31
- [6] Noezar, I., Praptowidodo, V.S., Agustin, Sin P. Dewita, Reni, (2008), "Membran PVA-Chitosan Crosslinked Untuk Pemisahan Campuran Etanol-Air Secara Pervaporasi". *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 7(1), 724-730
- [7] Kusumawati, Nita. (2009). "Pemanfaatan Limbah Kulit Udang Sebagai Bahan Baku Pembuatan Membran Ultrafiltrasi", *Inotek*, 13(2), 113-120
- [8] Farha, Indah F., Kusumawati, Nita, (2012), "Pembuatan Membran Komposit Kitosan-PVA dan Pemanfaatannya pada Pemisahan Limbah Pewarna Rhodamin-B", *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa*
- [9] Selvy Malita Munarsetya Maksum dan Eko Santoso, 2015, "Pengaruh Komposisi Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Asam Sulfat", *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 4(2), 2337-3520
- [10] 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.
- [11] Nugroho, Dwi, Susatyo, Eko Budi, Prasetya, Agung Tri, (2014), "Sintesis Membran Kitosan/PVA Terikat Silang untuk Menurunkan Kadar Zat Warna *Remazol Red*", *Indonesian Journal of Chemical Science*, 3(1), 28-35
- [12] Nguyen, Hang, (2011), "Polyvinyl Alcohol-funtionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Script, Worcester Polytechnic Institute*
- [13] Vaghari et al. (2013). "Recent advances in Application of Chitosan in Fuel Cell", *Sustainable Chemical Processes*, 1(16), 1-12
- [14] El-Hefian, Esam A. et al. (2010), "The Preparation and Characterization of Chitosan/ Poly (Vinyl Alcohol) Blended Films", *E-Journal of Chemistry*, 7(4). 1212-1219