

Pengaruh Variasi Konsentrasi Metanol terhadap Sifat Pemeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/Monmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Diah Ayu Wulansari, Lukman Atmaja

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: lukman_at@chem.its.ac.id

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

Kata Kunci— Kitosan; Monmorillonit; Silan; Membran; Permeabilitas Metanol.

I. PENDAHULUAN

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

Pada dasarnya sel bahan bakar terdiri atas sebuah system elektrolit dengan anoda dan katoda yang dipisahkan oleh sebuah membran polielektrolit. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi terhadap metanol yang digunakan sehingga akan menghasilkan proton. Proton-proton tersebut akan bergerak menuju katoda melalui membran polielektrolit dimana lalu terjadi reaksi reduksi [1]. Oleh karena proton terbentuk, maka pada oksidasi tersebut juga terbentuk elektron. Elektron-elektron ini mengalir ke katoda dan menghasilkan energi.

Membran polielektrolit pada aplikasi sel bahan bakar berperan dalam mengatur difusi cairan dan menentukan besarnya konduktivitas proton melalui banyak atau sedikitnya proton yang bergerak melewati membran dari anoda menuju katoda. Jika proton yang bergerak melewati membran jumlahnya sedikit, maka kinerja dari sel bahan bakar akan menurun. Membran yang baik

digunakan untuk aplikasi sel bahan bakar adalah membran dengan konduktivitas tinggi, permeabilitas terhadap metanol rendah, mampu beroperasi pada suhu tinggi, dan berasal dari bahan baku yang murah.

Pada saat ini Nafion® merupakan material membran yang secara komersil diaplikasikan untuk sel bahan bakar. Nafion® merupakan membran polimer berbasis asam perfluorosulfonat dengan struktur *backbone* tertrafluoroetilen [2], namun disisi lain Nafion® diketahui memiliki beberapa kelemahan seperti penurunan konduktivitas pada suhu tinggi, permeabilitas metanol yang tinggi dan biaya produksi yang mahal [3]. Pengembangan terhadap membran polielektrolit alternatif untuk menggantikan Nafion® terus dilakukan. Kebutuhan akan membran yang memiliki kinerja yang lebih baik, ramah lingkungan, dan biaya produksi rendah menjadi pertimbangan dalam membuat membran polielektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar.

Salah satu material yang menarik perhatian beberapa peneliti untuk dikembangkan sebagai pengganti Nafion® pada aplikasi sel bahan bakar adalah kitosan. Hal ini didasarkan pada fakta bahwa kitosan memiliki permeabilitas metanol rendah, mudah dimodifikasi secara kimia, mampu menyimpan air pada suhu tinggi, dan relatif murah. Kitosan termasuk ke dalam golongan senyawa polisakarida yang berasal dari turunan senyawa kitin yang dapat dijumpai pada hewan golongan *crustacea* seperti udang, kepiting dan cumi-cumi. Kitosan dapat disintesis melalui proses deasetilasi pada kitin dengan derajat deasetilasi diatas 50% [4].

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran komposit dengan kitosan sebagai matriks yang ditambahkan suatu *filler* anorganik sebagai agen pengkomposit. Penggunaan agen pengkomposit untuk kitosan dalam pembuatan membran komposit bertujuan untuk meningkatkan sifat ketahanan metanol. [5] Telah melakukan review mengenai penggunaan zeolit sebagai agen pengkomposit pada membran sel bahan bakar. Hal ini didasarkan pada sifat zeolit yang mampu meningkatkan konduktivitas proton, ketahanan terhadap metanol, dan sifat termal dari membran. [6] Menggunakan zeolit-beta sebagai agen pengkomposit, dimana diperoleh permeabilitas metanol sebesar $5,80 - 9,55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [2] Melaporkan penggunaan zeolit-Y sebagai agen pengkomposit dan diperoleh peningkatan ketahanan metanol, namun mengalami penurunan konduktivitas proton jika dibandingkan dengan membran

kitosan murni. Selain kedua material tersebut, monmorillonit menjadi salah satu material yang sering digunakan sebagai *filler* pada sintesis membran komposit untuk aplikasi sel bahan bakar.

Pada penelitian ini, sebelum digunakan sebagai *filler*, monmorillonit dimodifikasi dengan silan 10%. Tujuan dari modifikasi terhadap *filler* ini adalah untuk memperkuat interaksi yang terjadi antara kitosan dan monmorillonit. Sifat hidrofobik yang dimiliki oleh monmorillonit ini jika digunakan sebagai *filler* dalam membran komposit akan membantu dalam mengontrol *transport methanol* memasuki membran.

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

II. URAIAN PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

1) Alat

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

2) Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit udang, monmorillonit K-10, 3 glikidoksi propil-trimetoksi-silan (GPTMS) 10%, dimetil formamida (DMF), H₂SO₄ 2M, asam asetat 2 %, H₂SO₄ 0,2 M, larutan NaOH 3,5 % dan 50 %, NaOH 1 N, HCl 1 N, metanol dan aqua DM.

B. Prosedur Kerja

1) Ekstraksi Kitosan

a. Preparasi serbuk kulit udang

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

b. Deproteinasi

Serbuk kulit udang ukuran 100 mesh sebanyak 100 g dilarutkan dalam NaOH 3.5% dengan perbandingan serbuk kulit udang dengan NaOH 3,5 % sebesar 1 : 10 (b/v). Serbuk kulit udang yang telah dilarutkan tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Selanjutnya endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain. Endapannya kemudian dicuci menggunakan aqua DM sampai pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 105 °C. Endapan kering diuji menggunakan ninhidrin untuk

mengetahui bahwa di dalam endapan tidak mengandung protein [7].

c. Demineralisasi

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

d. Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

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

2) Montmorillonit dengan Agen Pengkopling Silan 10 %

Serbuk montmorillonit sebanyak 2,01 g dan 3-glikidoksi propil trimetoksi silan 10% sebanyak 0,2000 g ditambahkan ke dalam 20 mL Dimetil Formamida (DMF) pada suhu kamar, lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 6 jam. Selanjutnya larutan yang telah homogen dimasukkan ke dalam gelas kimia dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam. Selanjutnya larutan tersebut dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam dan pada suhu 120 °C selama 2 jam. Serbuk yang diperoleh kemudian direndam dalam larutan HCl 1 M pada suhu 80 °C selama 24 jam hingga terjadi hidrolisis dan kondensasi pada larutan tersebut. Serbuk akhir yang dihasilkan merupakan *filler* montmorillonit yang telah dimodifikasi dengan agen pengkopling silan [7].

3) Pembuatan Membran Komposit Kompleks Kitosan/Montmorillonit Termodifikasi Silan 10 %

Sebanyak 2 g serbuk kering kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2 % dengan volume 50 mL dalam *beaker glass*. Pada *beaker glass* yang lain 0,2 gram montmorillonit (MMT) termodifikasi silan dengan kandungan sebesar 10 % dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% 50 mL dan disonikasi selama 30 menit. Kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 80 °C selama 30 menit, kemudian disonikasi selama 30 menit agar seluruh lapisan montmorillonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan [6]. Campuran kemudian dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih, dan dikeringkan pada suhu kamar selama empat hari untuk mendapatkan membran kering. Selanjutnya membran

direndam dalam larutan asam sulfat 2 N selama 24 jam dan kemudian, membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Untuk tahap akhir, membran dikeringkan pada suhu kamar [8]. Selanjutnya membran dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang ada. Selain itu, juga dilakukan pengukuran *water* dan *metanol uptake* membran komposit dan uji permeabilitas metanol menggunakan seperangkat alat uji permeabilitas.

4) Karakterisasi Membran dengan FTIR

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

5) Pengukuran Water dan Methanol Uptake

Sampel membran dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam, kemudian ditimbang. Masing-masing membran yang telah diketahui massanya direndam dalam aqua DM atau metanol dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, dan 5 M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran dikeringkan dengan tisu dan segera ditimbang. Besarnya persentase *water uptake* dapat ditentukan dengan Persamaan 2.1 berikut:

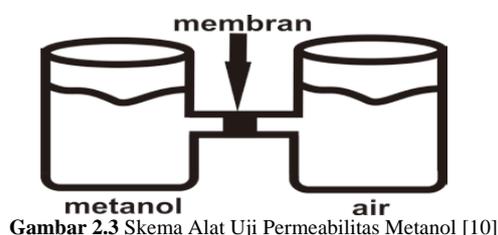
$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2.1)$$

sedangkan *methanol uptake* dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 2.2 berikut:

$$\text{Methanol Uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2.2)$$

6) Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol ditentukan menggunakan alat sel difusi yang terdiri dari 2 kompartemen (Gambar 2.1). Membran komposit dengan ukuran luas penampang 3,14 cm^2 berbentuk lingkaran ditempatkan di antara kompartemen A yang berisi larutan metanol dan kompartemen B yang berisi aqua DM. Kedua kompartemen yang berisi metanol dan aqua DM diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan selama proses pengujian [9].



Gambar 2.3 Skema Alat Uji Permeabilitas Metanol [10]

Konsentrasi larutan metanol yang digunakan adalah 1, 2, 3, 4, dan 5 M untuk setiap pengujian membran komposit kitosan/asam sulfat-montmorillonit termodifikasi silan. Setiap 10, 20, 30, dan 40 menit, sisi kompartemen B diambil larutannya sebanyak 10 mL untuk mengetahui konsentrasi metanol pada kompartemen B. Penentuan konsentrasi metanol dilakukan menggunakan piknometer. Kurva kalibrasi terlebih dahulu dibuat dari kerapatan vs konsentrasi metanol. Kurva kalibrasi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi metanol yang lewat.

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

Proses ekstraksi kitin dari limbah kulit udang dilakukan melalui 2 tahap yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Pada penelitian ini, serbuk kulit udang yang telah dihaluskan (100 mesh) direndam dengan NaOH 3,5% dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Keberhasilan pelepasan protein dari kulit udang ditandai dengan warna larutan menjadi kekuning-kuningan dan terbentuk busa. Hasil yang diperoleh serbuk berwarna agak kecokelatan dengan berat 50,5090 g dari berat awal 100 g. Hal ini mengindikasikan bahwa kadar protein dalam kulit udang cukup tinggi dengan pengurangan jumlah sampel yang cukup signifikan.

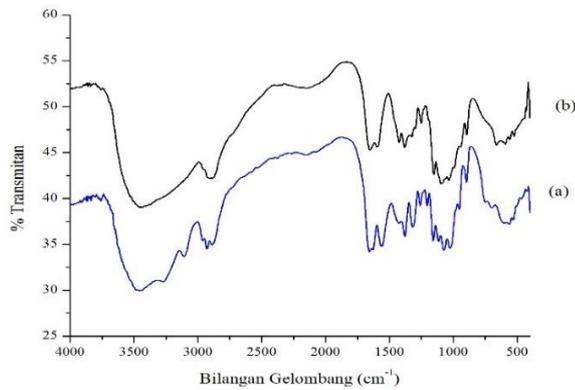
Selain protein, kulit udang juga banyak mengandung mineral – mineral anorganik, seperti CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Pada penelitian ini, proses demineralisasi dilakukan dengan pelarutan serbuk kulit udang (hasil deproteinasi) dalam larutan HCl 0,1 N, yang diikuti dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu kamar. Pada proses ini, senyawa kalsium yang terdapat pada serbuk kulit udang bereaksi dengan asam klorida yang larut dalam air, dan proses penghilangan mineral ditandai dengan terbentuknya gas CO_2 yang berupa gelembung pada saat asam klorida ditambahkan [11]. Hasil dari proses demineralisasi berupa serbuk berwarna kuning kecokelatan yang merupakan serbuk udang bebas protein dan mineral atau biasa disebut senyawa kitin dengan bobot sebesar 29,9482 g.

Setelah diperoleh kitin, proses selanjutnya adalah transformasi senyawa kitin menjadi kitosan melalui proses deasetilasi. Pada proses ini, terjadi pemutusan ikatan gugus asetil dari gugus N-asetil pada kitin menghasilkan kitosan melalui penambahan larutan alkali NaOH. Pada reaksinya gugus hidroksil (OH^-) dari basa kuat NaOH akan menyerang gugus asetil sehingga gugus ester dari asetil dapat terlepas dan membentuk gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada kitosan. Pada penelitian ini digunakan NaOH 50 % dengan perbandingan kitin/NaOH sebesar 1 : 10 % w/v, suhu reaksi sebesar 120 °C yang berlangsung selama 4 jam. Hasil proses deasetilasi pada penelitian ini berupa serbuk yang berwarna putih kekuningan yang merupakan senyawa kitosan sebesar 20,2623 g.

Transformasi kitin menjadi kitosan (Gambar 3.1b) dari proses deasetilasi ditandai dengan perubahan serapan 3470,06 cm^{-1} menjadi lebih lebar dan bergeser ke arah bilangan gelombang lebih kecil, intensitas puncak serapan 3109 cm^{-1} pada kitin (Gambar 3.1a) yang menunjukkan intensitas gugus N-H semakin rendah sehingga tidak terlihat pada kitosan. Hal ini kemungkinan disebabkan terjadi tumpang tindih dengan serapan $-\text{NH}_2$ dan $-\text{OH}$ yang mengalami pergeseran. Indikasi lain yang menunjukkan pelepasan gugus asetil dari kitin adalah semakin rendahnya intensitas serapan pada daerah 1653,05 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *stretching* gugus C=O dan semakin meningkatnya serapan pada daerah 1593,25 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *bending* N-H dari $-\text{NH}_2$.

Parameter lain untuk menentukan keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan adalah penentuan

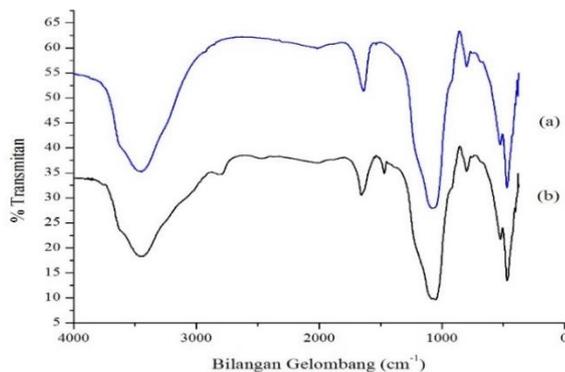
derajat deasetilasi. Pada penelitian ini diperoleh kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 70,225 %.



Gambar 3.1 Spektrogram FTIR Kitin (a) dan Kitosan (b)

B. Modifikasi Monmorillonit Menggunakan Silan 10%

Proses modifikasi dilakukan dengan konsentrasi silan 10% menggunakan pelarut Dimetil Formamida. Pada penelitian ini, dilakukan reaksi pada suhu 60, 100, 120, dan 80 °C secara berturut-turut selama 24 jam, 1 jam, 2 jam, dan 24 jam. Kemudian serbuk monmorillonit yang telah dimodifikasi adalah sebanyak 3,1120 g dan terlihat berwarna putih keabu-abuan. Serbuk tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR (Gambar 3.2) untuk mengetahui keberhasilan modifikasi monmorillonit dengan silan.



Gambar 3.2 Spektrogram FTIR Monmorillonit (a) dan Spektrogram Monmorillonit + Silan 10% (b)

Gambar 3.2a memperlihatkan puncak monmorillonit murni muncul pada bilangan gelombang 3462,34 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* gugus hidroksil (-OH); 1080,17 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* Si-O dan 1641 cm^{-1} merupakan vibrasi *bending* H-O-H. Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang 468,72 – 798,56 cm^{-1} merupakan vibrasi ikatan Si-O dan Al-O aluminosilikat. Gambar 3.2b memperlihatkan keberhasilan modifikasi monmorillonit. Hal ini terlihat dari terdapatnya puncak baru yang muncul pada bilangan gelombang 2812,31 cm^{-1} , 1469,81 cm^{-1} , dan 897,36 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* -CH₂, vibrasi *bending* -CH₂ dan Si-O-Si.

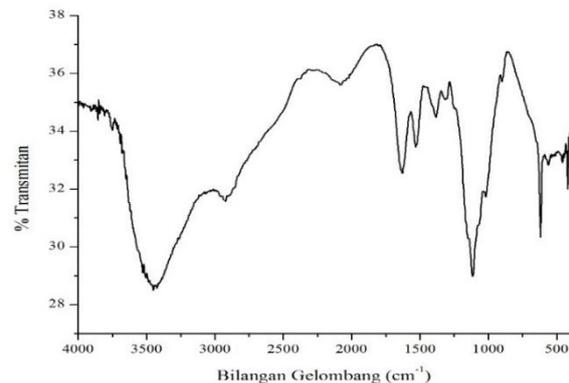
C. Pembentukan Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%

Pembuatan membran komposit kitosan – monmorillonit termodifikasi silan dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Pada penelitian ini, kitosan bertindak sebagai matriks, asam sulfat sebagai agen pengikat silang, dan monmorillonit termodifikasi silan sebagai *filler*. Tahap awal sintesis membran dilakukan dengan melarutkan kitosan dan monmorillonit

termodifikasi silan ke dalam larutan CH₃COOH 2 %, dimana digunakan perbandingan rasio komposisi antara matriks kitosan dan *filler* monmorillonit sebesar 98 % : 2 %. Proses pelarutan kitosan dilakukan pada suhu 80 °C selama 30 menit sedangkan monmorillonit dilarutkan dengan cara diaduk menggunakan ultrasonik selama 30 menit. Pelarutan awal ini dapat meningkatkan homogenitas campuran ketika keduanya dicampurkan. Proses pencampuran dilakukan dengan mengaduk kedua bahan tersebut selama 30 menit pada suhu 80 °C.

Campuran tersebut diaduk menggunakan ultrasonik sebanyak 2 kali untuk memaksimalkan interaksi yang terjadi antara matriks kitosan dan *filler* monmorillonit sehingga campuran akan membentuk *gel*. Campuran tersebut kemudian dicetak dengan cara menuangkannya dalam pelat plastik. Selanjutnya, dikeringkan pada suhu ruang selama 14 hari. Pada saat proses pengeringan, pelarut asam asetat akan menguap ke udara. Seiring dengan hilangnya pelarut maka ikatan yang terbentuk antara matriks kitosan dan *filler* monmorillonit semakin kuat sehingga akan membentuk membran.

Membran yang terbentuk direndam dalam H₂SO₄ 2 M selama 24 jam untuk memberikan kesempatan proses ikat silang antara gugus sulfonat dengan gugus amina dari kitosan yang akan berfungsi sebagai jalur proton. Proses ikat silang ditandai dengan terjadinya sedikit perkerutan dari membran pada saat perendaman, namun setelah beberapa saat membran kembali pada keadaan semula. Kemudian membran dicuci menggunakan aqua DM hingga pH netral. Setelah itu, dikeringkan pada suhu kamar selama 24 jam. Membran yang dihasilkan pada penelitian ini berupa lembaran berwarna kuning kecokelatan, bersifat plastis, dan kaku. Ketebalan yang dimiliki membran komposit kitosan tersebut adalah 0,03 cm.



Gambar 3.3 Spektrogram FTIR Membran Komposit Kitosan/ Monmorillonit Termodifikasi Silan 10%

Berdasarkan Gambar 3.3, terdapat beberapa puncak yang menunjukkan karakteristik dari kitosan dan monmorillonit sebagai komponen pembentuk membran komposit kitosan – monmorillonit termodifikasi silan 10 %. Pada daerah 3450,77 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi -OH dan merupakan puncak khas yang terdapat pada kitosan. Puncak pada daerah 2922,25 cm^{-1} yang merupakan vibrasi gugus -CH₂. Selain itu, terdapat pula serapan pada daerah 1627,97 cm^{-1} merupakan amida I, sedangkan pada puncak 1531,53 cm^{-1} terdapat N-H dari gugus amina (-NH₂). Adapun puncak khas dari monmorillonit muncul pada daerah antara 1018,45 cm^{-1} dan 1114,89 cm^{-1} , yang masing-masing menunjukkan adanya vibrasi *stretching* Si-O dan Al-O. Serapan pada bilangan gelombang 2922,25 cm^{-1} merupakan vibrasi –

CH₂. Namun menurut Wang dkk (2010) bahwa serapan dari -CH₂ tersebut bukan berasal dari kitosan, tetapi dari senyawa silan. Selain berikatan dengan gugus kitosan, silan juga berikatan dengan substrat *filler* montmorillonit. Hal ini dibuktikan dengan munculnya puncak serapan baru dari spektra membran dengan modifikasi silan pada daerah 898,86 cm⁻¹ yang mengindikasikan vibrasi ikatan Si-O-Si antara gugus silanol silan dengan substrat montmorillonit.

D. Water dan Methanol Uptake

Masing-masing membran yang telah di potong dengan ukuran 1x1 cm direndam dengan air maupun metanol dengan lima variasi konsentrasi selama 24 jam. Pada penelitian ini, didapatkan persentase *water uptake* sebesar 35,2697 %. *Water uptake* merupakan parameter yang penting untuk membran DMFC, yaitu kemampuan membran dalam menyerap atau menyimpan air.

Persen *methanol uptake* berpengaruh pada kemampuan membran menyerap metanol, sehingga dapat diprediksikan nilai permeabilitas metanol suatu membran. Pada penelitian ini digunakan lima variasi konsentrasi metanol, yaitu 1, 2, 3, 4, dan 5 M. Hal tersebut bertujuan untuk membandingkan hasil persentase *methanol upake* dengan konsentrasi metanol yang digunakan pada saat proses perendaman.

TABEL 3.1 METHANOL UPTAKE MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN/MONMORILLONIT TERMODIFIKASI SILAN 10 %

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

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

Berdasarkan Tabel 3.1 dapat diketahui bahwa persentase *methanol uptake* tertinggi diperoleh pada konsentrasi metanol 1 M sebesar 34,6290 % dan persentase yang didapatkan semakin menurun seiring dengan semakin meningkatnya konsentrasi metanol. Persentase *methanol uptake* terendah diperoleh pada konsentrasi metanol 5 M sebesar 25,0000 %. Penurunan *methanol uptake* mengindikasikan bahwa membran akan memiliki permeabilitas yang rendah. Hal ini menunjukkan bahwa membran yang dibuat mampu menahan metanol yang melewati membran.

E. Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol merupakan salah satu parameter penting yang dapat menentukan kinerja membran pada *fuel cell*, khususnya *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) yang secara langsung menggunakan metanol sebagai bahan bakar. Semakin tinggi permeabilitas metanol menyebabkan kinerja membran pada *fuel cell* semakin menurun (Marita, 2011). Oleh karena itu, diharapkan permeabilitas metanol yang diperoleh serendah mungkin. Tabel 3.2 menyajikan nilai permeabilitas metanol untuk membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan 10 % pada semua variasi konsentrasi larutan metanol.

TABEL 3.2 PERMEABILITAS METANOL MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN/MONMORILLONIT TERMODIFIKASI SILAN 10 %

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

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

IV. KESIMPULAN

Membran komposit kitosan/monmorillonit termodifikasi silan 10% telah berhasil dilakukan. Persentase *water uptake* yang diperoleh sebesar 35,2697 %, sedangkan persentase *methanol uptake* yang diperoleh semakin menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi metanol, yakni sebesar 34,629 % ; 32,2289 % ; 29,2135 % ; 27,1676 % ; dan 25 % pada konsentrasi metanol 1, 2, 3, 4, dan 5 M berturut-turut. Permeabilitas metanol yang diperoleh pada konsentrasi metanol 1, 2, 3, 4, dan 5 M berturut-turut adalah sebagai berikut 4,7771 x 10⁻⁵ ; 4,7771 x 10⁻⁵ ; 3,1847 x 10⁻⁵ ; 2,3885 x 10⁻⁵ ; dan 1,9198 x 10⁻⁵ cm²/s.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing, Mas Erfan dari ITS atas bantuan analisa FTIR, dan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A. 2003. *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*. England : John Wiley & Sons Ltd.
- [2] Wu H., Zheng B., Zheng X., Wang J., Yuan W. & Jiang Z. 2007. *Surface Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Power Sources**, 188, 30-37.
- [3] Smitha B, Sridhar S, Khan A.A. 2005. *Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications – a Review*. **Journal Membrane Science**, 259, 10-26.
- [4] Pillai, C. K. S., Paul, W. & Sharma, C. P. 2009. *Chitin and Chitosan Polymers : Chemistry, Solubility, and Fiber Formation*. **Progress in Polymer Science**.
- [5] Yeung, A. S., Han, F. (2014). *The Impact of Professional Development and Indigenous Education Officers on Australian Teachers' Indigenous Teaching and Learning*. **Australian Journal of Teacher Education**.

- [6] Wang, Y., Yang, D., Zheng, J., Zhongyi, L. 2008. *Zeolite Beta-Filled Chitosan Membrane with Low Methanol Permeability for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Power Sources**, 183, 454-463.
- [7] Rahmatulloh, A. 2013. *Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi*. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- [8] Tohidian, M., Ghaffarian, S, R., Seyed Emadodin, Shakeri., Erfan Dashtimoghadam., Mahdi, M., Hasani, S. 2013. *Organically Modified Monmorillonite and Chitosan-Phosphotungstic Acid Complex Nanocomposites as High Performance Membranes for Fuel Cell Applications*. **Journal Solid State Electrochem**, 17, 2123-2137.
- [9] Khan, T. A., Peh, K.K., & Ch,hg. H.S. 2002. *Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan*. **Journal Pharmacy Pharmaceutic Science**, 5, 205-212.
- [10] 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.
- [11] Sukardjo. J. S., Nanik. G. M. 2011. *Sintesis Kitosan Dari Cangkang Kepiting Dan Kitosan Yang Dimodifikasi Melalui Pembentukan Bead Kitosan Berikatan Silang Dengan Asetaldehid Sebagai Agen Pengikat Silang Untuk Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)*. **Jurnal Ekosains** Vol. 3 No. 3.