



## PENGARUH KONSENTRASI KITOSAN TERHADAP SIFAT MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN-SILIKA UNTUK SEL BAHAN BAKAR

M. ALI ZULFIKAR<sup>1)</sup>, D. WAHYUNINGRUM<sup>2)</sup>, DAN N. TANYELA BERGHUIS<sup>2)</sup>

- 1) K.K. Kimia Analitik, Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10 Bandung, Telp. 022-2502103, Faks. 022-2504154, e-mail: zulfikar@chem.itb.ac.id
- 2) K.K. Kimia Organik, Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10 Bandung, Telp. 022-2502103, Faks. 022-2504154

### ABSTRAK

Membran komposit kitosan-silika pada berbagai konsentrasi kitosan telah berhasil disintesis. Membran komposit kitosan-silika disintesis dengan menggunakan metoda sol-gel dan pembalikan fasa pada berbagai konsentrasi kitosan. Membran yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi sifat fisika dan kimianya dengan menganalisis permeabilitas metanol, kapasitas pertukaran ion (KPI), struktur dengan menggunakan FTIR, daya hantar ionik dan analisis morfologi dengan menggunakan SEM. Hasil karakterisasi terhadap membran komposit kitosan-silika pada berbagai konsentrasi kitosan menunjukkan bahwa permeabilitas metanol membran dan kapasitas penukar ion (KPI) menurun dengan meningkatnya konsentrasi polimer di dalam membran. Hasil pengukuran FTIR membran menunjukkan bahwa spektrum absorpsi infra merah yang dihasilkan mempunyai pola yang hampir sama antara satu sama lain dan dipengaruhi oleh konsentrasi polimer dalam membran. Pada semua membran, terdapat puncak  $1377\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak dari eter siklik, puncak  $3454\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak dari O-H, puncak pada  $1662\text{--}1666\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak dari C=O asetamida, dan  $3454\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak N-H. Ketinggian puncak-puncak serapan ini bervariasi dan bergantung kepada konsentrasi polimer dalam membran. Hasil pengukuran daya hantar ionik membran menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi polimer dalam membran, daya hantar ionik semakin menurun. Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa membran mempunyai struktur yang rapat dan semakin tinggi konsentrasi polimer kitosan dalam membran, struktur membran menjadi lebih rapat.

**kata kunci:** kitosan, silika, konsentrasi, membran, sel bahan bakar

## PENDAHULUAN

Permasalahan yang dihadapi dunia dewasa ini adalah masalah pencemaran udara karena penggunaan bahan bakar serta krisis bahan bakar mineral (minyak bumi). Sebagaimana diketahui bahwa kemampuan negara-negara di dunia untuk menyediakan bahan bakar semakin lama semakin berkurang dan pada suatu saat akan mencapai puncaknya, karena hampir semua daerah yang mengandung minyak telah ditemukan dan di eksplorasi. Sedangkan permintaan akan bahan bakar terus meningkat dengan tajam, sehingga cadangan minyak dunia semakin menipis.

Melihat kondisi tersebut, Pemerintah Republik Indonesia telah mengumumkan rencana untuk mengurangi ketergantungan Indonesia pada bahan bakar minyak, dengan meluncurkan Peraturan Presiden Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional untuk mengembangkan sumber energi alternatif sebagai pengganti bahan bakar minyak. Salah satu bahan bakar alternatif yang berpotensi untuk mengatasi permasalahan bahan bakar di Indonesia adalah *fuel cell*. *Fuel cell* bersifat ramah lingkungan, karena dalam proses kerjanya tidak ada polusi yang ditimbulkan.

Berdasarkan jenis elektrolit yang digunakan, saat ini telah dikenal *fuel cell* yang disebut sebagai Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). DMFC biasanya dioperasikan pada temperatur yang relatif rendah (biasanya di bawah 100 °C), dan oleh sebab itu DMFC banyak digunakan dalam portable device, khususnya kendaraan (Larminie & Dicks, 2003). Kunci utama dari jenis *fuel cell* ini adalah membran padat polielektrolit yang berperan sebagai pembawa ion dalam sel. Sejumlah usaha telah dilakukan untuk mengembangkan kinerja membran polielektrolit tersebut, dan dari sekian banyak jenis membran yang diteliti membran Nafion didapati memberikan kinerja yang maksimum. Bagaimanapun, membran Nafion mempunyai beberapa kelemahan, di antaranya adalah temperatur kerja yang terbatas, tidak ekonomis dan belum dapat mencegah parasitic methanol crossover secara baik (Thomas *et al.*, 2002).

Membran polimer elektrolit padat alkali (SPE) dalam bentuk membran komposit polimer terlarut ion banyak digunakan dalam DMFC alkali. Membran yang banyak digunakan adalah polietilen oksida (PEO) yang ditambahkan KOH, karena menunjukkan karakteristik tegangan – rapat arus yang baik (Scott *et al.*, 1997). Bagaimanapun, dikarenakan tingginya derajat kristalinitas membran PEO, rapat arus sel bahan bakar yang dihasilkan tidak dapat ditingkatkan (Agel *et al.*, 2001). Kitosan merupakan biopolimer karbohidrat alam yang diturunkan dari proses deasetilasi kitin, suatu komponen utama dari kulit udang. Kitosan mempunyai sifat biocompatible, biodegradable dan tidak beracun. Selain itu kitosan juga merupakan suatu polielektrolit alkali dan mempunyai kestabilan kimia, mekanik dan termal yang baik (Guinot *et al.*, 1998). Bagaimanapun, jika membran kitosan digunakan sebagai sel bahan bakar SPE, rapat arus yang dihasilkan masih rendah karena hantaran ion membran kitosan masih relatif rendah. Tambahan lagi, kristalinitas membran kitosan mempunyai pengaruh terhadap keadaan hantaran ionik membran. Dalam rangka meningkatkan hantaran ionik membran dan khususnya untuk

memicu laju migrasi ion melalui membran, perlu dilakukan modifikasi terhadap membran kitosan. Modifikasi yang dilakukan adalah menambahkan kalium hidroksida (KOH) ke dalam membran yang berfungsi sebagai sumber ion dan meningkatkan derajat kristalinitas membran kitosan dengan cara mereaksikan kitosan dengan senyawa tetraetoksi ortosilan (TEOS) untuk menghasilkan ikatan silang. Selain itu dalam penelitian ini juga akan dilihat pengaruh konsentrasi kitosan yang digunakan terhadap sifat membran komposit kitosan-silika yang dihasilkan.

## METODOLOGI

### *Bahan dan Peralatan*

Bahan yang digunakan adalah kitosan, KOH, tetrahidroksi ortosilan (TEOS), asam asetat dan air bebas mineral.

Peralatan yang digunakan adalah alat-alat gelas, plat kaca, pisau *casting*, sel membran, kompresor, oven vakum, neraca analitik elektronik, pH meter, *plate spreader* dan spektrofotometer FTIR.

### *Sintesis membran komposit*

Sintesis membran komposit kitosan – silikat dilakukan menggunakan metode sol gel secara *in situ*. Pada tempat yang terpisah polimer kitosan dilarutkan dalam pelarut asam asetat pada konsentrasi 10%, 15% dan 20% (berat/berat) dan diaduk sampai larut sempurna. Kemudian ke dalam masing-masing larutan di atas ditambahkan TEOS sebanyak 0; 1,5 mL dan terus diaduk sampai larutan menjadi homogen. Kemudian larutan tersebut *dicasting* di atas cawan petri pada ketebalan tertentu. Membran yang dihasilkan kemudian direndam dalam larutan KOH pada konsentrasi 3 M selama 24 jam dan kemudian dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 60 °C selama 6 jam dan disimpan dalam ruang tertutup.

### *Karakterisasi membran komposit*

#### *Permeabilitas metanol*

Pengukuran permeabilitas metanol membran dilakukan dengan menggunakan sel difusi. Sel difusi terdiri atas dua kompartemen dan dipisahkan oleh membran. Kompartemen sel pertama (A) diisi dengan larutan metanol 1 M sebanyak 25 mL dan kompartemen kedua (B) diisi dengan aqua dm. Peningkatan konsentrasi metanol dalam kompartemen kedua pada setiap waktu diukur dengan menggunakan kromatografi gas (GC) HP 750 dengan detektor FID. Permeabilitas metanol membran (P) dihitung dengan menggunakan persamaan (Li *et al.*, 2006): :

$$P = \frac{1}{A} \frac{C_B}{C_A} \frac{L}{t} V_B \quad (2.1)$$

dimana  $A$  merupakan luas membran efektif,  $C_A$  merupakan konsentrasi metanol dalam kompartemen A,  $C_B$  konsentrasi metanol dalam kompartemen B,  $L$  ketebalan membran,  $V_B$  volume larutan metanol dalam kompartemen B dan  $t$  waktu permeasi.

#### *Kapasitas pertukaran ion*

Kapasitas pertukaran ion (KPI) diukur dengan menggunakan teknik titrasi biasa. Setelah mencelupkan sampel membran dalam air suling, membran tersebut kemudian direndam dalam larutan HCl 0,1 M untuk merubah membran dalam bentuk  $H^+$ . Sampel membran kemudian dicuci dengan air suling dan kemudian direndam dalam larutan 0,1 M NaOH. Nilai KPI ditentukan dari pengurangan alkali yang dianalisis dengan menggunakan titrasi balik. Nilai KPI dihitung dengan menggunakan persamaan (Kim *et al.*, 2004):

$$KPI = \frac{(M_{o,NaOH} - M_{e,NaOH})}{W_{dry}} \quad (2.2)$$

di mana  $M_{o,NaOH}$  adalah miliekivalen NaOH pada saat dimulai titrasi,  $M_{e,NaOH}$  adalah miliekivalen NaOH setelah kesetimbangan dan  $W_{dry}$  berat kering membran. Kajian ini dilakukan sebanyak 3 kali dengan menggunakan lembaran membran terpisah bagi mendapatkan hasil yang repeatability dan reproducibility dan nilai yang didapat merupakan nilai rata-rata.

#### *Analisis struktur*

Perkembangan struktur membran komposit ditentukan dengan menggunakan alat spektrofotometer FTIR. Spektrum FTIR komposit membran dicatat antara 4000 dan 450  $cm^{-1}$  pada spektrometer infra merah Bio-Rad FTS 165. Sampel dicampurkan dengan KBr dan dibuat dalam bentuk pelet, diletakkan pada pemegang sampel dan kemudian dicatat. Sampel diimbas sebanyak 18 kali dengan hasil setiap 2  $cm^{-1}$  pada jangkauan bilangan gelombang antara 4000 – 450  $cm^{-1}$ .

#### *Analisis hantaran ionik*

Daya hantar ionik membran ditentukan dari tahanan membran yang diukur dengan menggunakan spektroskopi impedansi ac (VoltaLab 1287). Masing-masing sampel membran dipotong dengan ukuran 1  $cm^2$  dan ditempatkan pada sel. Pengukuran impedansi ac dicatat dengan menggunakan perangkat lunak impedansi ZPLOT. Daya hantar ionik ( $\tau$ ) dihitung dengan menggunakan persamaan (Li *et al.*, 2006):

$$\tau = \frac{l}{R} \frac{1}{S} \quad (2.3)$$

dimana  $l$  dan  $S$  adalah tebal dan luas membran,  $R$  didapat dari data impedansi.

#### *Analisis Morfologi*

Untuk mengamati permukaan dan penampang lintang membran, digunakan mikroskop elektron scanning (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) dengan perbesaran 500x, 1000x dan 1500x, menggunakan perbedaan tegangan 8 kV – 15 kV. Sampel membran yang digunakan bagi tujuan analisis SEM dalam penelitian ini dipatahkan dalam nitrogen cair kemudian dilapisi dengan paladium (Pd) selama 15 menit.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### *Permeabilitas metanol*

Transport larutan seperti metanol dan air melalui suatu membran merupakan suatu proses yang kompleks. Pengukuran permeasi memberikan informasi mengenai mekanisme transport dan pengaruh dari struktur membran. Dari Tabel 1 terlihat bahwa permeabilitas metanol membran menurun dengan meningkatnya konsentrasi kitosan di dalam membran. Kecenderungan menurunnya permeabilitas metanol disebabkan oleh semakin rapatnya struktur membran. Kecenderungan menurunnya permeabilitas metanol disebabkan oleh semakin rapatnya struktur membran dan meningkatnya ketebalan membran dengan meningkatnya konsentrasi polimer (Matsuyama *et al.*, 1999). Kandungan polimer yang tinggi dalam larutan *dope* memudahkan terjadinya pembentukan agregat di antara molekul kitosan dalam proses gelasi dan ini menyebabkan struktur membran menjadi lebih rapat, sehingga metanol menjadi sukar untuk melewati membran dan menyebabkan permeabilitasnya menjadi menurun.

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi kitosan terhadap permeabilitas metanol dan KPI membran komposit kitosan-silika

Membran	Permeabilitas metanol ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	KPI (ekiv/g)	Daya hantar ionik, $\tau$ (S/cm)
C10	$4,72 \times 10^{-5}$	0,475	$2,37 \times 10^{-4}$
C15	$6,10 \times 10^{-5}$	0,394	$3,57 \times 10^{-7}$
C20	$9,25 \times 10^{-5}$	0,312	$2,38 \times 10^{-7}$

#### *Penentuan kapasitas pertukaran ion (KPI)*

Tabel 1 memperlihatkan kapasitas pertukaran ion (KPI) sebagai fungsi dari konsentrasi kitosan. Seperti yang terlihat pada Tabel 1, nilai kapasitas pertukaran ion menurun dengan meningkatnya konsentrasi kitosan di dalam membran. Kapasitas pertukaran ion pada membran kitosan ditentukan oleh gugus amina dan hidroksil. Seperti yang telah dibicarakan di atas bahwa dengan kandungan polimer yang tinggi dalam larutan *dope* memudahkan terjadinya pembentukan agregat di antara molekul kitosan yang disebabkan oleh interaksi gugus amina dan hidroksil satu dengan yang lain. Oleh sebab itu jumlah gugus amina dan hidroksil yang bebas menjadi berkurang sehingga ion-ion menjadi sukar untuk melewati membran dan menyebabkan KPI-nya menjadi menurun.

#### *Analisis struktur*

Karakterisasi struktural membran kitosan yang telah disintesis dilakukan dengan menggunakan analisis FTIR. Dari hasil analisis dapat dilihat bahwa spektrum absorpsi infra merah yang dihasilkan mempunyai pola yang hampir sama antara satu sama lain dan dipengaruhi oleh konsentrasi polimer dalam membran. Pada semua membran, terdapat puncak  $1377\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak dari eter siklik, puncak  $3454\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak dari O-H, puncak pada  $1662\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak dari C=O asetamida, dan  $3454\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak N-H. Ketinggian puncak-puncak serapan ini bervariasi dan bergantung kepada konsentrasi polimer dalam membran.

#### *Daya hantar ionik*

Pengukuran hantaran sangat penting dilakukan untuk menguji kontribusi berbagai gugus ionik dalam membran. Menurut literatur, polimer yang mengandung gugus fungsi hidroksil dan amina mempunyai hantaran yang baik. Membran yang mempunyai hantaran ionik/proton lebih besar dari  $1 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$  bisa digunakan untuk operasi sel bahan bakar (Smitha *et al.*, 2006). Hasil pengukuran hantaran ionik membran dapat dilihat pada Tabel 1. Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi polimer dalam membran, daya hantar ionik semakin menurun. Seperti yang dijelaskan sebelumnya, bahwa dengan meningkatnya konsentrasi polimer, terjadi pembentukan agregat di antara molekul kitosan melalui ikatan hidrogen intramolekular, sehingga air akan sukar untuk masuk ke dalam struktur membran. Akibatnya jumlah gugus OH<sup>-</sup> yang dihasilkan menjadi menurun, sehingga menyebabkan daya hantar ionik

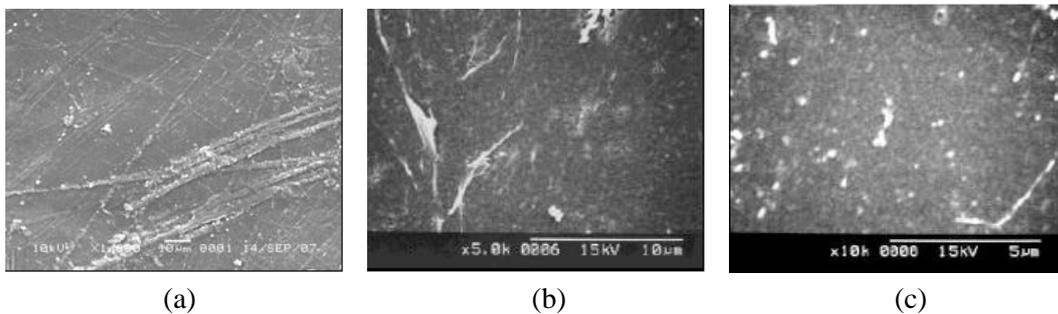
Hantaran ionik (misalnya proton atau hidroksil) hanya akan terjadi ketika membran dalam keadaan basah (terhidrat). Pada membran kitosan, mekanisme yang terjadi diperkirakan melibatkan spesi OH<sup>-</sup> sebagai spesi yang membawa muatan. Ketika air dimasukkan ke dalam membran kitosan, gugus amino bebas pada rantai utama kitosan sebagiannya akan terprotonasi membentuk spesi NH<sub>3</sub><sup>+</sup> dan menghasilkan ion OH<sup>-</sup>, dengan reaksi (Wan *et al.*, 2003a, 2003b):



Karena gugus  $\text{NH}_3^+$  terikat kuat pada rantai utama kitosan, hanya ion  $\text{OH}^-$  yang bebas bergerak dan memberikan arus ionik dan berkontribusi pada hantaran (Wan *et al.*, 2003a). Wan *et al.* (2003) dalam penelitiannya memperlihatkan bahwa nilai derajat deasetilasi (DDA) dan berat molekul (MW) kitosan juga mempengaruhi daya hantar ion. Dari hasil penelitiannya diperoleh bahwa membran yang disintesis dengan menggunakan kitosan dengan nilai DDA yang rendah dan MW yang tinggi mempunyai daya hantar ionik yang tinggi. Bagaimanapun, secara umum terlihat bahwa daya hantar ionik untuk membran kitosan masih berada di bawah membran Nafion yang mempunyai hantaran ionik sebesar  $10^{-2} - 10^{-1}$  S/cm (Rikukawa & Sanui, 2000).

#### *Analisis morfologi*

Morfologi permukaan membran pada berbagai konsentrasi polimer kitosan diamati dengan menggunakan analisis SEM dan hasilnya dapat dilihat pada Gambar 1. Dari Gambar tersebut dapat dilihat bahwa ketiga membran mempunyai struktur yang rapat. Semakin tinggi konsentrasi polimer kitosan dalam membran, struktur membran menjadi lebih rapat. Ini berarti bahwa struktur asimetrik telah terbentuk (Matsuyama *et al.*, 1999). Sintesis membran secara pembalikan fasa melalui dua tahapan proses, yaitu proses evaporasi pelarut dan proses koagulasi (perendaman dengan non-pelarut). Karena proses evaporasi hanya terjadi pada permukaan membran yang bersentuhan langsung dengan udara, telah terjadi gradien konsentrasi kitosan pada membran, dimana pada permukaan tersebut mempunyai konsentrasi kitosan yang tinggi. Sebaliknya pada permukaan membran yang bersentuhan dengan plat kaca mempunyai konsentrasi kitosan yang rendah. Oleh sebab itu struktur asimetrik yang terbentuk pada membran kemungkinan disebabkan oleh adanya gradien konsentrasi kitosan tersebut dalam larutan *dope* membran. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa dengan meningkatnya konsentrasi polimer di dalam membran struktur membran akan semakin rapat dan ketebalan membran juga meningkat.



Gambar 1. Morfologi membran kitosan dengan konsentrasi polimer 10% (a), 15% (b) dan 20% (c)

Menurut Mulder (1996), pada saat proses koagulasi membran, tingginya konsentrasi polimer di dalam larutan *casting* menyebabkan tingginya konsentrasi polimer pada antarmuka membran-larutan koagulan (non-solven). Ini menyebabkan lapisan atas (kulit) membran menjadi kurang porous. Pengaruh konsentrasi polimer akan lebih terlihat nyata ketika kelarutan pelarut-nonpelarut rendah (nilai  $g_{12}$  tinggi). Dengan meningkatnya waktu *delay* proses *liquid-liquid demixing*, jarak antara antarmuka film membran-larutan koagulan (non-solven) pada film juga meningkat, sehingga inti pertama yang terbentuk pada fasa cair terjadi pada jarak yang besar dari antarmuka film membran-larutan koagulan pada film membran. Oleh sebab itu ketebalan lapisan atas (kulit) yang rapat akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi polimer.

#### KESIMPULAN

Membran komposit kitosan-silika telah berhasil disintesis dan diuji sebagai membran untuk sel bahan bakar. Pada penelitian ini membran komposit disintesis dengan menggunakan teknik sol-gel pada kondisi asam pada berbagai konsentrasi kitosan. Film membran yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi meliputi pengukuran permeabilitas metanol, kapasitas pertukaran ion (KPI), analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), analisis daya hantar ionik dan analisis morfologi. Dari hasil karakterisasi terlihat bahwa nilai permeabilitas metanol, KPI dan daya hantar ionik menurun dengan meningkatnya konsentrasi kitosan di dalam membran. Hasil analisis morfologi menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi kitosan, morfologi membran menjadi lebih padat, di mana hal ini disebabkan karena ketebalan membran juga meningkat

#### RUJUKAN

Agel, E., Bouet, J., Fauvarque, J.F. 2001. *J. Power Sources* 101: 267.

Guinot, S., Salmon, E., Penneau, J.F., Fauvarque, J.F. 1998. *Electrochim. Acta* 43: 1163.

Kim, D.S., Park, H.B., Rhim, J.W., Lee, Y.M. 2004 *J. Membr. Sci.* 240: 37.

Larminie, J & Dicks, A. 2003. *Fuel cell system explained*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, Chichester, UK.

Li, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., Sun, H & Jin, W. 2006 *J. Membrane Sci.*, 272: 50.

Matsuyama, H., Shiraishi, H & Kitamura, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **73** (1999) 2715.

Mulder, M. 1996. *Basic principles of membrane technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Dordrecht: Kluwer Academic.

Rikukawa, M & Sanui, K., *Prog. Polym. Sci.*, **25** (2000) 1463.

Scott, K., Taama, W., Cruikshank, J. 1997. *J. Power Sources* 65: 159.

Smitha, B., Sridhar, S & Khan, A.A., *J. Power Sources*, **159** (2006) 846.

Thomas, S.C., Ren, X., Gottesfeld, S., Zeleney, P. 2002. *Electrochem. Acta* 47: 3741.

Wan, Y., Creber, K.A.M, Peppley, B, Bui, V.T., *Polymer*, **44** (2003a) 1057.

Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B & Bui, V.T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **89** (2003b) 306.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas bantuan dana penelitian melalui Program Riset Insentif 2008 dan Program Studi Kimia ITB atas bantuan dan fasilitas untuk penelitian ini.