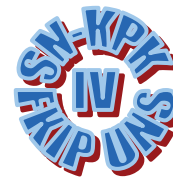


MAKALAH PENDAMPING : PARALEL B



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA IV
"Peran Riset dan Pembelajaran Kimia dalam Peningkatan Kompetensi
Profesional"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 31 Maret 2012



PEMBUATAN MEMBRAN KOMPOSIT KV/PVA/LEMPUNG SEBAGAI MEMBRAN POLIMER ELEKTROLIT

Wiwit Ariyanto^{1*}, Edi Pramono¹, Candra Purnawan¹

¹Kelompok Penelitian Material Organik Sub Divisi Kimia Polimer Jurusan Kimia, FMIPA, UNS,
Surakarta, Indonesia

*Korespondensi: aiwod@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian pembuatan membran komposit kitosan-vanilin (KV)/Polivinil alkohol (PVA)/lempung untuk aplikasi membran polimer elektrolit. Pada penelitian ini menggunakan dua jenis lempung yaitu lempung coklat (LC) dan lempung abu-abu (LA). Komposit kitosan-vanilin/PVA/lempung coklat (KVLC) dan komposit kitosan-vanilin/PVA/lempung abu-abu (KVLA) dibuat dengan penambahan resin KV dan PVA kedalam lempung yang dikembangkan dalam larutan asam asetat 1% (w/w) selama 12 jam. Karakterisasi membran komposit dilakukan dengan spektroskopi infra merah (FT-IR), spektroskopi difraksi sinar-X (XRD), analisis termal (TGA), kapasitas penukar kation (KPK), dan *swelling degree* (SD). Hasil analisis KPK menunjukkan membran KVLA lebih besar daripada KVLC yaitu sebesar 2,53 mmeq/g dan SD 27,31%. Nilai KPK meningkat dengan penambahan lempung. Nilai KPK yang tinggi menunjukkan bahwa membran KVLA memiliki potensi untuk digunakan sebagai membran polimer elektrolit. Pengukuran TGA menunjukan stabilitas termal KVLA tidak berbeda signifikan dengan KVLC dan mengalami dua tahap degradasi yaitu degradasi PVA dan polimer kitosan-vanilin.

Kata kunci : komposit, kitosan-vanilin, lempung, membran polimer elektrolit

PENDAHULUAN

Pemakaian bahan bakar fosil di Indonesia terus meningkat. Hal ini menyebabkan penurunan ketersediaan minyak bumi yang merupakan sumber energi yang tidak dapat diperbaharui. Beberapa usaha telah dilakukan untuk mengembangkan pemakaian sumber energi lain yang dapat diperbaharui, seperti sel bahan bakar atau *fuel cells*. Sel bahan bakar adalah alat yang menghasilkan energi listrik secara elektrokimia dengan cara mengubah hidrogen menjadi arus listrik dengan produk samping berupa air. Keuntungan dari sel bahan bakar antara lain efisiensi tinggi, ramah lingkungan, dan dapat diperbaharui. Sel bahan bakar yang banyak dikembangkan saat ini yaitu *Polymer Electrolite Membrane Fuel Cells* (PEMFC) dimana salah satu komponen utamanya berupa membran polimer elektrolit [1,2].

Membran polimer elektrolit berperan sebagai media transfer proton dari anoda ke katoda. Dari sekian banyak

jenis membran polimer elektrolit yang telah dikembangkan, salah satunya adalah *Polymer Exchange Membrane* (PEM) berbasis *perfluorinated* atau polimer asam perflorosulfat misalnya Nafion[®]. Nafion[®]

merupakan membran yang menjadi pilihan utama dan mudah ditemukan dipasaran karena kapasitas penukar kationnya yang tinggi. Selain harganya yang mahal, terdapat beberapa hal yang membatasi pemakaiannya (*life time*) yaitu degradasi, korosif, dan suhu operasi. Nafion[®] dalam aplikasinya terdapat pembatasan suhu yaitu tidak bisa melebihi 80 °C dikarenakan penggunaan diatas suhu tersebut akan membuat membran mengembang akibat dari penyerapan uap air yang berlebihan sehingga mengurangi kinerja membran. Pencarian material baru yang dapat digunakan sebagai pengganti Nafion[®], yang memiliki kapasitas penukar kation dan stabilitas termal tinggi terus dilakukan [3].

Penggunaan polimer alam sebagai membran polimer elektrolit mulai

dikembangkan. Polimer alam berbasis hidrokarbon seperti kitosan memiliki stabilitas termal yang cukup tinggi namun memiliki kapasitas penukar kation yang sangat rendah. Selain itu, membran polimer elektrolit berbasis polimer hidrokarbon lebih cepat dalam tranfer proton daripada membran yang berbasis polimer asam perflorosulfat [4-5]. Modifikasi kitosan dilakukan untuk meningkatkan kapasitas penukar kationnya. Modifikasi kitosan dengan vanilin menghasilkan derivat kitosan-vanilin (KV) dengan gugus fenol pada rantai sampingnya. Adanya gugus fenol pada kitosan menyebabkan polimer mudah membentuk muatan negatif sehingga kitosan-vanilin dapat diaplikasikan sebagai membran polimer elektrolit. Stabilitas termal kitosan-vanilin dapat ditingkatkan dengan penambahan oksida pada pembuatan komposit. Oksida dengan karakteristik bermuatan negatif pada strukturnya akan memberikan nilai lebih pada kapasitas penukar kation membran sehingga kinerja membran dalam proses transfer proton akan lebih baik dari membran KV sebelumnya. Oksida yang memiliki karakteristik tersebut salah satunya adalah montmorilonit [6,7].

Montmorilonit merupakan mineral yang banyak terkandung dalam bentonit. Bentonit adalah nama perdagangan sejenis lempung yang banyak terdapat di Indonesia salah satunya di kecamatan Wonosegoro, Boyolali. Sifat lempung yang mudah mengembang membuat material ini banyak dimodifikasi dengan menyisipkan senyawa lain diantara lapisannya. Penyisipan atau interkalasi lempung dengan senyawa lain bertujuan untuk mendapatkan lempung terpoliarisasi yang memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi. Interkalasi lempung dengan kitosan telah banyak dilakukan namun belum pernah dilakukan interkalasi lempung dengan KV. Interkalasi lempung dengan KV diharapkan akan menghasilkan membran polimer elektrolit yang memiliki kapasitas penukar kation dan stabilitas termal yang tinggi [8-10].

Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan membran komposit kitosan-vanilin/PVA/lempung untuk aplikasi membran polimer elektrolit. Variabel yang diteliti adalah pengaruh penambahan lempung terhadap nilai kapasitas penukar kation, swelling degree membran, dan stabilitas termal membran.

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan

Kitosan dengan derajat deasetilasi (DD) 82% dari Bratachem. Lempung berasal dari Kecamatan Wonosegoro, Boyolali. Vanilin, Pyperidin, CH_3COOH , NaOH , NaCl , HCl , Etanol, dan PVA dengan berat molekul (BM) 72.000 berasal dari Merck.

Preparasi lempung

Lempung dilarutkan dalam akuades kemudian disaring dengan kain hingga didapatkan koloid lempung. Koloid didiamkan semalam hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas yang berupa akuades dibuang hingga didapatkan koloid pekat seperti pasta. Pasta dioven dengan suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ hingga kering. Lempung yang sudah kering dihaluskan dengan lumpang porselin dan disaring dengan ayakan 150 mesh.

Pembuatan Kitosan-vanilin (KV)

3,5 g vanilin dilarutkan dalam 15 mL etanol absolut dan ditambahkan 1,25 g kitosan (perbandingan kitosan : vanilin = 1 : 2,8) dengan pengadukan serta ditambahkan 2 tetes larutan piperidin kedalam larutan yang berfungsi sebagai katalis. Pengadukan dilakukan selama 48 jam pada suhu ruang. Proses dilanjutkan dengan pengadukan pada suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$ selama 72 jam. Setelah itu, campuran disaring kemudian endapan dicuci dengan etanol. Kitosan-vanilin yang diperoleh dioven pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ sampai kering [6].

Pembuatan membran komposit KV/PVA/Lempung

Sintesis membran komposit KV/PVA/lempung dilakukan dengan menggunakan konsentrasi berat/berat (b/b). 0,025 g lempung ditambahkan kedalam 49,25 g asam asetat kemudian diaduk selama 12 jam menggunakan magnetik stirer. Setelah itu, 0,375 g kitosan-vanilin dan 0,35 g PVA ditambahkan kedalam campuran sehingga berat total campuran 50 g. Campuran kemudian diaduk selama 12 jam pada temperatur kamar. Campuran dioven pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama 30 menit untuk melautkan sisa-sisa PVA. Larutan kemudian dicetak diatas plat kaca yang dilapisi plastik stiker dan dikeringkan pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Langkah yang sama digunakan untuk variasi penambahan berat lempung 0,05 g, 0,075 g, 0,1 g, dan 0,125 g.

Analisis Kapasitas Penukar Kation (KPK)

Membran dengan ukuran $2 \times 2\text{ cm}$ ditimbang dan dicatat beratnya. Membran dimasukan dalam erlenmeyer dan ditambahkan 50 mL akuades kemudian dioven pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama satu jam.

Kedalam erlenmeyer ditambahkan 50 mL larutan NaCl 1 M dan didiamkan semalam. Larutan kemudian diambil 10 mL dan dititrasasi dengan larutan NaOH 0,005 M. Penentuan nilai KPK menggunakan persamaan:

$$KPK = \frac{V NaOH \times M NaOH}{berat membran}$$

Swelling degree (SD) air pada membran

SD membran ditentukan dengan menimbang membran dengan ukuran 2 x 2 cm sebagai berat kering kemudian membran direndam dalam 50 mL akuades selama 24 jam. Akuades yang menempel dipermukaan membran dibersihkan dengan tissue kemudian membran ditimbang sebagai berat basah. Nilai derajat *swelling* ditentukan sebagai persen (%) perbandingan membran berat kering dengan berat membran basah. Swelling air pada membran dihitung menggunakan persamaan :

$$swelling\ degree = \frac{W\ basah - W\ kering}{W\ kering} \times 100\%$$

Analisis inframerah

Analisa spektra FT-IR diperoleh dari pengukuran menggunakan alat IR Prestige-21 SHIMADZU dengan plat KBr. Range bilangan gelombang dari 4000-370 cm^{-1} dengan resolusi 4 cm^{-1} .

Analisis Termal

Stabilitas termal membran komposit dan membran kitosan-vanilin dianalisa menggunakan alat Linseis STA PT-1600. Pemanasan dilakukan pada suhu 30-700 °C dengan kecepatan pemanasan 20 °C per menit pada atmosfer udara dan referensi Al_2O_3 .

Analisis XRD

Karakterisasi difraksi sinar-X menggunakan XRD-600 SHIMADZU dengan radiasi dari $K\alpha$ Cu, voltage 40 kV. Pengukuran dilakukan pada range 2θ 3° - 70°.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini menghasilkan membran dari jenis lempung yang berbeda. Membran komposit yang pertama adalah KV/PVA/lempung coklat (KVLC) dan membran yang kedua adalah KV/PVA/lempung abu-abu (KVLA). Hasil karakterisasi FTIR (Gambar 1) tidak menunjukkan perbedaan spektra antara lempung coklat (LC) dan lempung abu-abu (LA). Serapan pada bilangan gelombang sekitar 3406 merupakan serapan rentangan gugus -OH yang tumpang tindih dengan gugus -NH sedangkan serapan disekitar 1631 cm^{-1} merupakan OH bending pada

lempung. Serapan sekitar 2900 cm^{-1} menunjukkan serapan rentangan CH. Serapan gugus imina (C=N) dari kitosan-vanilin ditunjukkan pada serapan 1643 cm^{-1} , rentangan C=C aromatis dan rentangan C-OH fenol secara berturut-turut pada 1517 dan 1288 cm^{-1} . Serapan kuat disekitar 1043 cm^{-1} merupakan vibrasi Si-O stretching dan Si-O bending pada 468 cm^{-1} . Serapan Mg-O stretching pada 522 cm^{-1} , Al-OH dan Mg-Al-OH terlihat pada serapan lemah di sekitar 918 dan 883 cm^{-1} [6,11].

Proses interkalasi lempung dengan KV dapat diketahui dari analisis difraktogram XRD. Interkalasi KV kedalam lapisan lempung akan meningkatkan jarak antar lapis yang menyebabkan peningkatan harga d_{001} yang terletak pada rentang 2θ dari 2-10°. Peningkatan harga *basal spacing* d_{001} lempung ditandai dengan pergeseran puncak difraktogram ke arah 2θ yang lebih kecil [13,14]. Difraktogram KVLC dan KVLA (Gambar 3) tidak memperlihatkan pergeseran puncak d_{001} lempung. Hal ini mengindikasikan bahwa proses interkalsi tidak terjadi dan KV hanya berada dipermukaan lempung. Tidak terjadinya interkalsi KV kedalam lempung diakibatkan oleh BM kitosan yang sangat tinggi dan adanya gaya tolak menolak antara permukaan lempung dengan gugus fenol KV. Permukaan lempung dan gugus fenol KV keduanya bermuatan negatif sehingga mempersulit masuknya KV kedalam antar lapisan lempung. Difraktogram juga menunjukkan perbedaan LC dan LA dimana LC merupakan lempung dengan kandungan montmorilonit sedangkan LA belum diketahui jenis mineralnya [15].

Dari data analisis nilai KPK (Tabel 1) menunjukkan nilai KPK tertinggi untuk membran KVLC yaitu sebesar 2,4 mmeq/g pada penambahan lempung coklat sebesar 0,125 g. Penambahan lempung coklat sebesar 0,05 g memberikan nilai KPK lebih besar dari penambahan lempung coklat 0,75 dan 0,1 g dimungkinkan karena persebaran lempung pada membran yang tidak merata dan saat pemotongan membran didapatkan bagian yang sedikit mengandung lempung coklat. Hal ini terlihat pada nilai KPK membran KVLC 0,05 yang mirip dengan membran KV dimana nilai KPK KVLC 0,05 dan KV adalah 2,16 dan 2,12 mmeq/g. Penambahan lempung abu-abu juga menunjukkan peningkatan nilai KPK membran (Tabel 2). Nilai KPK membran tertinggi untuk lempung abu-abu diperoleh pada penambahan lempung

sebesar 0,1 g dengan nilai KPK sebesar 2,53 mmeq/g yang tidak jauh berbeda dengan membran KVLA 0,125 sebesar 2,52 mmeq/g. Secara umum penambahan lempung yang semakin banyak akan meningkatkan nilai KPK membran baik pada membran KVLC maupun pada KVLA.

Analisis SD membran menunjukkan semakin banyak lempung yang ditambahkan semakin kecil nilai SD membran. Penambahan lempung kedalam membran akan menghalangi pemuatan membran yang disebabkan oleh proses penyerapan air oleh membran. Nilai SD membran terkecil diperoleh dari penambahan lempung 0,125 g baik untuk membran KVLC maupun KVLA. Nilai SD KVLA 0,125 sebesar 17,76 % sedangkan KVLC sebesar 34,33 %. Nilai SD KVLA 0,125 lebih kecil dari KVLA 0,125 dikarenakan lempung coklat lebih banyak menyerap air daripada lempung abu-abu.

Pengujian sifat termal (Gambar 3) membran KV/PVA, KVLA, dan KVLC dilakukan secara *Thermogravimetric Analysis*. Data termogram menunjukkan perubahan masa pada rentang suhu 60-100 °C yang merupakan penguapan air. Degradasi pertama membran terjadi pada suhu 230-340 °C. Pada rentang suhu ini terjadi degradasi PVA, gugus asetil dari kitin dan gugus amino kitosan yang tidak terderivatisasi. Gugus vanilin hilang pada suhu 350 °C. Degradasi rantai polimer PVA terjadi pada daerah suhu 370-420 °C sedangkan pemutusan rantai polimer kitosan terjadi setelah suhu 460 °C. Stabilitas termal membran komposit KVLA dan KVLC tidak berbeda secara signifikan dengan membran KV/PVA dikarenakan proses interkalasi tidak berjalan dengan baik [6,12].

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian dapat disimpulkan bahwa penambahan lempung dapat meningkatkan nilai kapasitas penukar kation dan menurunkan *swelling degree* membran polimer elektrolit kitosan-vanilin. Membran dengan penambahan lempung abu-abu 0,1g merupakan membran dengan nilai kapasitas penukar kation tertinggi sebesar 2,53 mmeq/g dan *swelling degree* 27,31%. Ketahanan termal membran tidak meningkat secara signifikan dengan penambahan lempung dan membran mulai terdegradasi pada suhu 230 °C. Ketahanan termal yang cukup tinggi memungkinkan aplikasi membran sebagai membran elektrolit sel bahan bakar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih penulis ucapkan kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi (DITLITABMAS Ditjen Dikti) yang telah memberikan dana penelitian ini melalui Program Kreativitas Mahasiswa-Penelitian (PKM-P) dan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Dresselhaus, M.S. and Thomas, I. L., 2001, Alternative energy technologies, *Nature*, 414.
- [2] Hall, C., Tharakan, P., Hallock, J., Cleveland, C and Jefferson, M., 2003, Hydrocarbons and the evolution of human culture, *Nature*, 426.
- [3] Adjemian, K.T., Lee, S.J., Srinivasan, S., Benziger, J. and Bocarsly, A.B., 2002, Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C, *J. Electrochem. Soc.*, 3, 149.
- [4] Handayani, S., Purwanto, W.W., Dewi, E.L., Singgih, H., Roekmijati, W.S., 2007, *Blending* Polisulfon Dengan Poli Eter-eter Keton Tersulfonasi Untuk Sel Bahan Bakar Metanol Langsung, *Jurnal Teknologi*, 2, 21.
- [5] Wald, M.L., 2004, *Membrane Breakthrough for Fuel Cells*, The New York Times.
- [6] Wiyarsi, A., 2008, Sintesis Derivat Kitosan Vanilin dan Aplikasinya Sebagai Agen Antibakteri pada Kian Katun, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, Tesis.
- [7] Tan, W., Yihe, Z., Shan, S.Y., and Libing, L., 2001, A Novel Method To Prepare Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites In The Presence Of Hydroxy-Aluminum Oligomeric Cations, *Composite Sci. Tech.*, 68.
- [8] Lumingkewas, S., 2009, Konversi Ca-Bentonit menjadi Na-Bentonit Menggunakan Teknik Pertukaran Ion, *Agritek*, 17, 5.
- [9] Akay, R.G., 2008, Development and characterization of composite proton exchange membranes for fuel cell applications, Middle East Technical University, Tesis.
- [10] Li, Q., Xiao, C., Li, W., Zhang, H., Chen, F., Fang, P., Pan, M., 2010, Enhanced proton conductivity of polymer electrolyte membrane doped

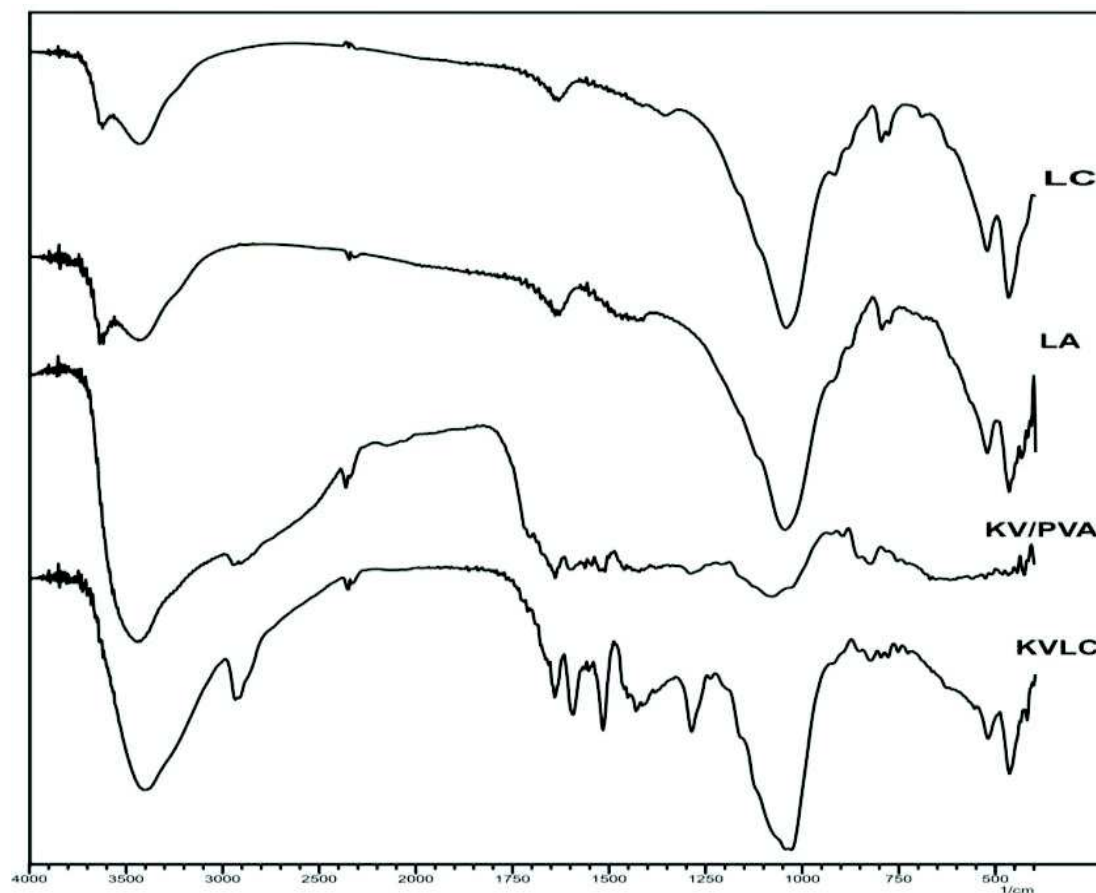
with titanate nanotube, *Colloid Polym. Sci.*, 288.

- [11] Mekhamer, W.K., 2011, Energy storage through adsorption and desorption of water vapour in raw Saudi bentonite, *Arabian J. Chem.*,
- [12] Samal, S.K., Fernandes, E.G., Chiellini, F., Chiellini, E., 2009, Thermal analysis of PVA/CNTs 2D membrane, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 97.
- [13] Ahmad, M.B., Hoidy, W.H., Ibrahim, N.A.B., Jaffar, E.A., 2009, Modification

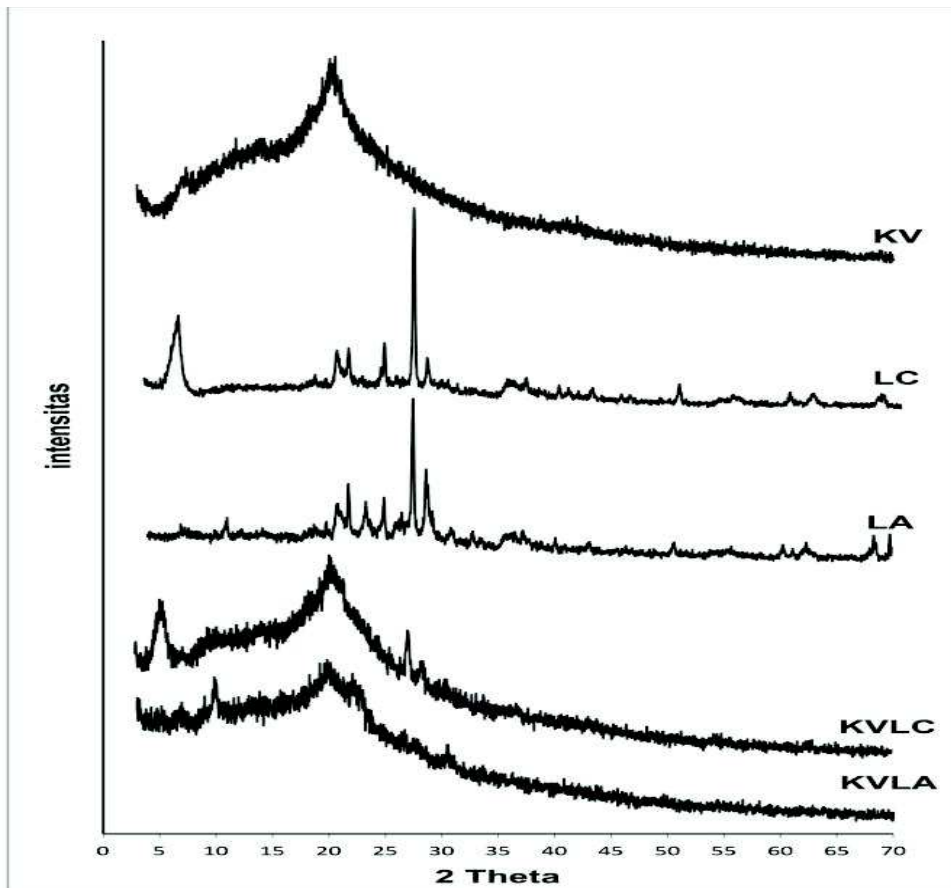
of montmorillonit by new surfactants, *J. Eng. Applied Sci.*, 4, 3.

- [14] Negara, I.M.S., Wijaya, K., Sugiharto, E., 2008, Preparasi dan karakterisasi komposit kromium oksida-montmorilonit, *Jurnal Kimia*, 2, 2.
- [15] Mohsen, Q. and El-maghraby, A., 2010, Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area, *Arabian J. Chem.*, 3.

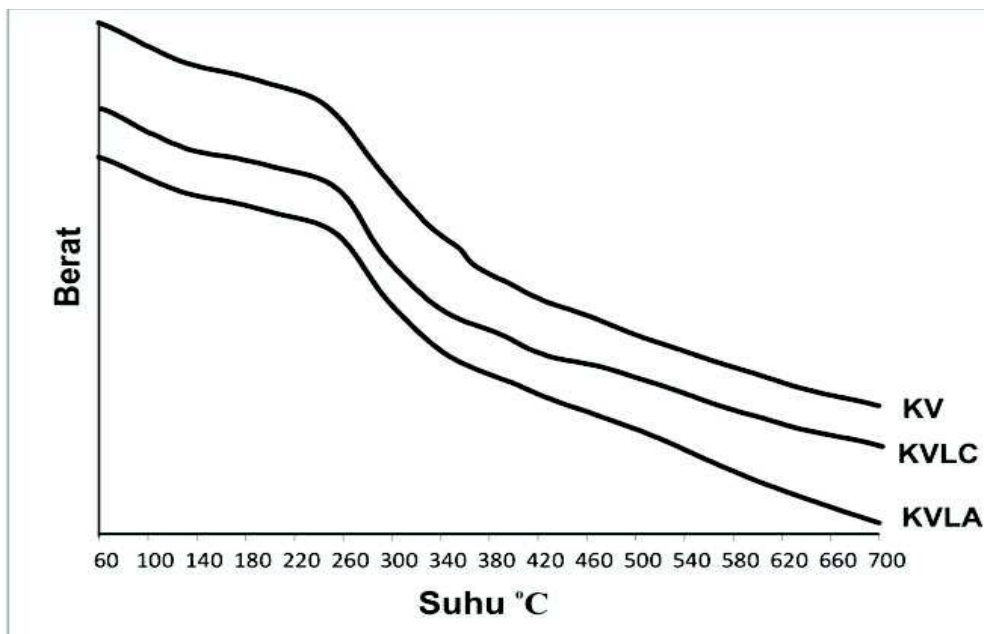
LAMPIRAN



Gambar 1. Spektra IR dari Lempung Coklat (LC), Lempung abu-abu (LA), membran KV/PVA, dan komposit KV/PVA/Lempung coklat.



Gambar 2. Difraktogram dari membran KV/PVA, lempung coklat (LC), lempung abu-bau (LA), komposit KV/PVA/lempung coklat (KVLC), dan komposit KV/PVA/lempung abu-abu (KVLA)



Gambar 3. Termogram dari membran KV/PVA (KV), komposit KV/PVA/lempung coklat (KVLC), komposit KV/PVA/lempung abu-abu (KVLA).

Tabel 1. KPK dan SD membran komposit dengan variasi berat lempung coklat

Jenis Membran	KPK (mmeq/g)	SD (%)
KVLC 0,025	1,72	68,14
KVLC 0,05	2,16	71,82
KVLC 0,075	1,72	69,38
KVLC 0,1	1,76	49,25
KVLC 0,125	2,4	34,33

Tabel 2. KPK dan SD membran komposit dengan variasi berat lempung abu-abu

Jenis Membran	KPK (mmeq/g)	SD (%)
KVLA 0,025	1,96	61,85
KVLA 0,05	2,39	52,22
KVLA 0,075	2,45	64,17
KVLA 0,1	2,53	27,31
KVLA 0,125	2,52	17,76