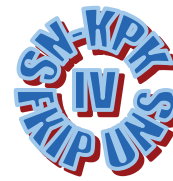


## MAKALAH PENDAMPING : PARALEL B



**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



### PREPARASI MEMBRAN KITOSAN-VANILIN/POLIVINIL ALKOHOL UNTUK APLIKASI MEMBRAN POLIMER ELEKTROLIT

**Pandu Satrio<sup>1\*</sup>, Edi Pramono<sup>1</sup>, Candra Purnawan<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Kelompok Penelitian Material Organik Sub Devisi Kimia Polimer Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia.

\*Korespondensi: asiska88@gmail.com

#### ABSTRAK

Pada penelitian ini, telah dilakukan preparasi membran dengan metode inversi fasa dari campuran kitosan-vanilin dengan polivinil alkohol (PVA) sebagai pemlastis. Polimer kitosan-vanilin dan PVA dicampur menggunakan pelarut asam asetat dengan variasi konsentrasi dan komposisi, kemudian dibuat lapisan tipis dengan pemanasan pada suhu 60 °C selama 5 jam dalam kondisi tertutup. Karakterisasi polimer kitosan-vanilin melalui uji kapasitas penukar kation, spektroskopi *fourier transform infrared* (FTIR) dan analisis *x-ray diffraction* (XRD), sedangkan karakterisasi membran dilakukan melalui penentuan analisis termal, morfologi membran, uji kapasitas penukar kation, uji *water uptake*. Secara umum, data analisis termal menunjukkan bahwa membran mengalami degradasi sebanyak dua tahap utama yaitu pada geometri suhu 250 – 350 °C dan pada suhu 370 – 430 °C. Morfologi membran menunjukkan bahwa homogenitas membran menurun dengan bertambahnya konsentrasi kitosan-vanilin dan PVA dalam larutan cetak. Semakin meningkatnya penambahan PVA mengakibatkan kenaikan *water uptake* membran, namun tidak banyak berpengaruh terhadap kapasitas penukar kation membran. Berdasarkan semua uji yang dilakukan menunjukkan bahwa campuran kitosan-vanilin/PVA berpotensi untuk diaplikasikan sebagai membran polimer elektrolit.

**Kata kunci :** membran, polimer elektrolit, kitosan-vanilin, polivinil alkohol (PVA), inversi fasa

#### PENDAHULUAN

Salah satu sumber energi alternatif yang sedang dikembangkan saat ini adalah sel bahan bakar. Sel bahan bakar merupakan sumber energi yang bekerja secara elektrokimia untuk menghasilkan energi listrik. Sel bahan bakar yang telah banyak dimanfaatkan adalah *Polymer Electrolite Membrane Fuel Cell* (PEMFC) dan *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). Salah satu komponen penting yang terdapat pada kedua sel bahan bakar tersebut adalah membran polimer elektrolit. Komponen tersebut berfungsi untuk memudahkan transport proton dari anoda ke katoda<sup>[1]</sup>.

Beberapa perusahaan yang telah mengembangkan membran polimer elektrolit seperti Dupont (Nafion<sup>®</sup>) dan

Dow Chemical (Dow<sup>®</sup>). Membran yang dihasilkan mempunyai kestabilan kimia dan konduktivitas ionik yang baik sehingga paling banyak digunakan untuk sel bahan bakar. Namun, membran ini masih mempunyai kelemahan yaitu harganya cukup mahal dan pemakaian efektifnya hanya mencapai suhu 80 °C. Oleh karena itu, pengembangan membran polimer elektrolit dibutuhkan untuk mendapatkan membran yang memiliki kestabilan termal yang tinggi dan konduktivitas ionik yang baik dengan harga yang lebih murah. Membran polimer elektrolit dapat disintesis dari polimer alam seperti selulosa, eugenol dan kitosan dengan metode pencampuran atau *blending* dengan senyawa lain<sup>[2]</sup>.

Kitosan merupakan polimer alam derivasi kitin yang terdiri atas monomer

glukosamin yang dihubungkan melalui ikatan (1-4)  $\beta$ -glikosidik. Kitosan memiliki gugus amino dan gugus hidroksil yang memungkinkan untuk dimodifikasi. Modifikasi gugus amino kitosan dengan suatu aldehyd akan membentuk basa schiff atau imina<sup>[3]</sup>. Vanilin merupakan senyawa kimia yang termasuk dalam golongan aldehyd aromatis dan memiliki gugus fenol. Keberadaan gugus fenolik akan mengakibatkan kitosan vanilin lebih mudah melepaskan ion  $H^+$  sehingga memiliki sifat ionik. Kemampuan kitosan vanilin tersebut dapat dijadikan sebagai membran polimer elektrolit penghantar proton. Membran kitosan memiliki sifat getas<sup>[4]</sup> sehingga membran kitosan vanilin, sebagai turunan kitosan, membutuhkan peningkatan fleksibilitas agar mampu dibentuk menjadi membran.

Polivinil alkohol merupakan polimer sintetik yang mampu berfungsi sebagai pemlastis dalam pembentukan suatu membran. Keberadaan gugus hidroksil memungkinkan polivinil alkohol bereaksi dengan berbagai senyawa lain. Tujuan dari kajian ini untuk membentuk membran kitosan vanilin dan mengukur konduktivitas ionik pada membran tersebut. Pada penelitian ini kami melaporkan hasil kajian FTIR, XRD, analisis termal, citra mikroskopi, *water uptake* dan kapasitas penukar kation (KPK).

## PROSEDUR PERCOBAAN

### Material

Kitosan dengan DD 82%(Bratachem), sedangkan vanilin dan PVA BM 72.000 (Merck).

### Sintesis kitosan vanilin<sup>[3]</sup>

Sebanyak 66,5 gram vanilindilarutkan dalam etanol (p.a) kemudian ditambahkan 19 gram kitosan (perbandingan kitosan : vanilin = 1 : 3,5) dengan pengadukan selama 48 jam pada suhu kamar. Proses dilanjutkan dengan melakukan refluks pada suhu 76 °C – 80 °C selama 72 jam, setelah diberi katalis piperidin. Campuran disaring dan diperolehendapan lalu dicuci dengan etanol. Endapan yang terbentuk dipanaskan dalam oven pada suhu 40 °C hingga kering.

### Preparasi membran kitosan vanilin

Kitosan vanilin dilarutkan dalam asam asetat 1% sebanyak 50 mL diaduk selama 24 jam dengan variasi konsentrasi 0,3%; 0,4%; 0,5% dan 0,6% (b/v). Larutan pemlastis polivinil alkohol dibuat dengan

melarutkan polivinil alkohol dalam asam asetat 1% sebanyak 50 mL diaduk selama 2 jam pada temperatur 70 °C – 80 °C. Kemudian didiamkan hingga kembali pada temperatur ruangan. Larutan campuran dibuat dengan penambahan pemlastis polivinil alkohol dalam larutan resin kitosan vanilin variasi konsentrasi. Variasi komposisi dari resin dengan pemlastis mulai dari perbandingan 8:2, 7:3, 6:4 dan 5:5. Setelah itu, material membran dengan komposisi tersebut dituangkan di atas alat cetakan membran lalu dipanaskan pada suhu 60 °C dalam oven selama 5,5 jam. Kemudian hasil cetakan didiamkan selama 1 malam untuk memudahkan pengambilan membran dari alat cetakan membran. Membran yang dihasilkan mempunyai ketebalan kurang dari 1 mm.

### Karakterisasi

Analisis spektrofotometer FTIR menggunakan Shimadzu prestige 21. Analisis difraktogram sinar X (XRD) menggunakan Shimadzu model XRD-600. *Thermogravimetric Analysis* (TGA) dilakukan pada laju kecepatan peningkatan temperatur 20 °C/menit hingga temperatur 700 °C menggunakan STA LINSEIS 1600. Citra mikroskopi menggunakan Mikroskop Nikon eclipse E200 dengan pembesaran 1000 kali.

Uji kapasitas penukar kation kitosan vanilin diawali dengan menimbang kitosan vanilin seberat 0,25 gram ditambahkan 50 mL akuades kemudian dimasukkan ke dalam oven dipanaskan dalam suhu 60 °C selama 1 jam. Kemudian ditambahkan 50 mL natrium klorida 0,5 M dan didiamkan selama 1 malam. Larutan campuran diambil sebanyak 25 mL kemudian ditambahkan indikator *phenolphthalein* (PP) 2 tetes dilanjutkan dengan titrasi menggunakan natrium hidroksida 0,05 M hingga dicatat volume natrium hidroksida yang dibutuhkan, sedangkan pada membran berat yang diukur untuk uji KPK sebesar 0,01 gram. Setelah itu, untuk mendapatkan nilai KPK digunakan persamaan<sup>[5]</sup>:

$$KPK = (V_{NaOH} \times M_{NaOH}) / W_{sampel}$$

Dimana:

$V_{NaOH}$  adalah volume NaOH yang digunakan untuk titrasi

$M_{NaOH}$  adalah konsentrasi NaOH yang digunakan untuk titrasi

$W_{sampel}$  adalah berat kering sampel sebelum dititrasi

Uji *water uptake* membran kitosan vanilin dilakukan dengan memotong membran dalam ukuran 1 cm x 1 cm kemudian ditimbang berat kering awalnya. Kemudian direndam dalam akuades sebanyak 100 mL selama 24 jam. Hasil rendaman dikeringkan dengan diletakkan di atas kertas tisu kemudian ditimbang berat kering akhirnya. Setelah itu, untuk mengetahui nilai *water uptake* membran digunakan persamaan<sup>[6]</sup>:

$$S (\%) = ((W_s - W_d)/W_d) \times 100$$

Dimana:

S adalah nilai *water uptake* membran

W<sub>s</sub> adalah berat basah membran

W<sub>d</sub> adalah berat kering membran

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### FTIR kitosan, vanilin dan kitosan vanilin

Karakteristik pada kitosan, vanilin dan resin kitosan-vanilin dapat diketahui dari jenis vibrasi gugus – gugus fungsionalnya pada serapan IR seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Perubahan utama pada kitosan untuk menghasilkan kitosan-vanilin terjadi pada ikatan gugus amina yang berubah menjadi gugus imina pada kitosan-vanilin.

Pada kitosan terdapat serapan vibrasi –NH pada bilangan gelombang 1595,13 cm<sup>-1</sup>. Namun, pada kitosan vanilin bilangan gelombang tersebut hilang dan muncul bilangan gelombang 1637, 56 cm<sup>-1</sup> disebabkan terbentuknya ikatan C=N (imina)<sup>[7]</sup>. Selain serapan C=N, pada kitosan vanilin diperoleh serapan karakteristik pada bilangan gelombang 1595,13 cm<sup>-1</sup> & 1516,05 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi rentangan C=C aromatis dari vanilin. Rentangan gugus C-OH dari fenol pada kitosan vanilin ditunjukkan 1290,38 cm<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>.

### Difraktogram sinar X (XRD)

Perbedaan difraktogram kitosan dengan kitosan vanilin ditunjukkan pada Gambar 2. Difraktogram kitosan menunjukkan tiga puncak tertinggi 2θ dengan dua diantaranya berada pada kisaran 20° dan puncak lain 2θ = 10°<sup>[6]</sup>, pada penelitian kali ini puncak tertinggi kitosan 2θ = 19,75° dan puncak tinggi lain 2θ = 10,15°. Pada difraktogram kitosan-vanilin juga menunjukkan tiga puncak tertinggi namun dengan perubahan posisi sudut dari kitosan, terutama pada 2θ = 10,15° yang tidak nampak lagi. Puncak

vanilin pada kitosan-vanilin muncul pada 2θ = 13, 20°<sup>[3]</sup>.

Index kristalinitas pada kitosandan kitosan vanilin ditentukan berdasarkan persamaan sebagai berikut<sup>[7]</sup>:

Index Kristalinitas (%) =

$$\frac{(I_{110} - I_{am})}{I_{110}} \times 100\%$$

Dimana I<sub>110</sub> adalah intensitas maksimum kitosan pada kisaran 2θ = 20° dan I<sub>am</sub> adalah intensitas dari difraksi amorf pada kisaran 2θ = 16°. Berdasarkan persamaan tersebut dapat diperoleh bahwa kitosan memiliki index kristalinitas sebesar 77, 25%, sedangkan kitosan vanilin memiliki index kristalinitas sebesar 56, 60%. Penurunan kristalinitas pada kitosan vanilin disebabkan oleh halangan sterik dengan masuknya vanilin secara acak pada unit ulang kitosan<sup>[8]</sup>. Selain itu, kitosan dimungkinkan mengalami perubahan homogenitas. Struktur kristal kitosan vanilin yang sebagian amorf akan memudahkan polivinil alkohol (PVA) maupun kertas untuk berinteraksi dengan polimer kitosan vanilin sehingga membran menjadi lebih mudah dibentuk.

### Analisis termal membran kitosan vanilin

Termogram membran kitosan vanilin berpemlastis PVA pada memiliki 5 daerah pembagian perubahan utama pada membran kitosan-vanilin/PVA ditunjukkan pada Gambar 3. Daerah pembagian pertama pada suhu sekitar 100 °C yang mengindikasikan hilangnya kandungan air dalam membran. Pada daerah kedua yaitu pada sekitar suhu 250 °C merupakan suhu awal kitosan terdekomposisi, terutama pada gugus amina yang tidak ikut bereaksi dengan vanilin.

Pada daerah ketiga yaitu pada sekitar suhu 350 °C menunjukkan lepasnya gugus vanilin<sup>[3]</sup> pada rantai polimer. Pada daerah keempat, sekitar suhu 370 °C hingga daerah kelima sekitar suhu 430 °C merupakan dekomposisi dari struktur polimer PVA<sup>[9]</sup>. Fenomena ini terlihat lebih jelas pada grafik TGA membran kitosan-vanilin/PVA dengan perbandingan 5:5 (grafik D). Kandungan PVA yang cukup banyak dimungkinkan mengakibatkan PVA tidak berinteraksi sempurna dengan kitosan-vanilin dan PVA yang tidak berinteraksi akan memunculkan sifat – sifat murni PVA yang masih tersisa yang ditandai dengan grafik D. Pada daerah kelima setelah suhu di atas 430 °C maka semua membran kitosan-vanilin/PVA sudah

terdekomposisi menjadi molekul – molekul yang lebih kecil.

Jika PVA dengan konsentrasi relatif kecil ditambahkan dalam pada kitosan vanilin, PVA mudah masuk ke daerah amorf polimer kitosan vanilin sehingga meningkatkan kekuatan dan ketahanan yang baik dari membran. Interaksi intermolekuler yang terjadi juga mampu menambah karakter termal membran disebabkan terbentuknya ikatan hidrogen yang relatif kuat antara gugus –OH kitosan dengan gugus –OH PVA<sup>[10]</sup>. Sebaliknya, jika PVA ditambahkan terlalu banyak maka PVA yang berlebihan sebagian tidak berinteraksi secara baik dengan kitosan vanilin sehingga karakter PVA sebagai pemlastis muncul lebih kuat dalam sistem membran. Selain itu, penambahan PVA yang relatif besar pada komposisi membran akan memunculkan karakter termal asli PVA.

#### *Morfologi membran*

Morfologi membran pada Gambar 4 menunjukkan bahwa pada konsentrasi larutan 0,4% membran masih relatif homogen namun pada konsentrasi 0,6% tingkat homogenitas membran kitosan-vanilin akan menurun dengan semakin bertambahnya konsentrasi material penyusunnya. Blok-blok yang muncul pada bagian tertentu membran dengan luas dan sebaran yang tidak seragam kemungkinan disebabkan oleh gelembung udara yang terbentuk diantara distribusi material penyusunannya<sup>[11]</sup>.

#### *Water uptake membran*

Hasil uji *water uptake* membran kitosan-vanilin ditunjukkan pada Gambar 5. Kemampuan membran kitosan-vanilin dalam menyerap air dipengaruhi oleh banyaknya gugus hidrofil pada membran dan juga daya ikat antar rantai pada membran. Secara umum, pada Gambar 5 menunjukkan semakin bertambahnya PVA yang ditambahkan sebagai pemlastis pada membran maka akan meningkatkan nilai *water uptake* membran. Jika PVA bertambah, gugus hidroksil dalam membran akan semakin bertambah sehingga mengakibatkan membran semakin mudah menyerap air<sup>[10]</sup>.

Nilai *water uptake* sangat berpengaruh pada membran karena mengindikasikan bahwa jika nilai *water uptake* terlalu besar maka akan berpengaruh pada ketahanan membran yakni membran akan terlalu mengembang dan dalam aplikasi PEMFC akan

mengakibatkan *fuel cross over* atau bahan bakar bergerak melewati membran.

#### *Kapasitas Penukar Kation (KPK)*

Hasil uji kapasitas penukar kation ditunjukkan pada Gambar 6. Nilai kapasitas penukar kation pada polimer kitosan vanilin menunjukkan banyaknya gugus fenolik yang terkandung di dalamnya dan pada penelitian ini diperoleh sebesar 0,26 mmoleq/gr. Berdasarkan Gambar 6, pada membran kitosan vanilin menunjukkan bahwa semakin banyak konsentrasi kitosan-vanilin pada membran maka nilai kapasitas penukar kation cenderung semakin tinggi pula.

Pada membran kitosan-vanilin/PVA nilai kapasitas penukar kation dari berbagai perbandingan komposisi kitosan-vanilin dengan PVA tidak berbeda jauh. Penambahan PVA pada membran kitosan-vanilin dimungkinkan tidak berpengaruh secara kuat dalam peningkatan nilai kapasitas penukar kation. Hal ini kemungkinan disebabkan gugus-OH dari PVA sebagian berinteraksi dengan -OH fenolik kitosan vanilin<sup>[12]</sup>. Interaksi yang terjadi antara polimer tersebut cenderung mengakibatkan meningkatnya fleksibilitas dari membran kitosan-vanilin yang sebelumnya bersifat getas/rapuh.

#### **KESIMPULAN**

Preparasi membran kitosan vanilin telah berhasil dilakukan menggunakan pemlastis polivinil alkohol (PVA) dengan variasi konsentrasi dan komposisi dalam larutan cetak. Interaksi yang terjadi antara kitosan vanilin dengan PVA cukup kuat dimungkinkan karena adanya ikatan hidrogen yang terbentuk. Kajian mengenai kapasitas penukar kation membran menunjukkan bahwa penambahan PVA tidak menimbulkan pengaruh besar terhadap peningkatan nilai kapasitas penukar kation membran. Namun, nilai *water uptake* membran kitosan vanilin menunjukkan bahwa penambahan PVA akan semakin meningkatkan nilai *water uptake* membran yang mengindikasikan meningkatnya hidrofilisitas membran.

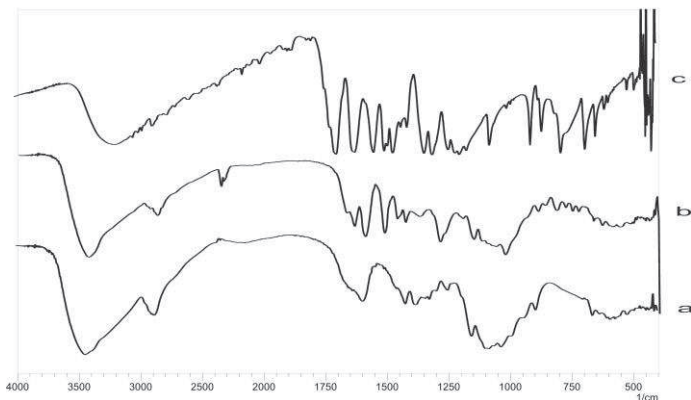
#### **UCAPAN TERIMAKASIH**

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan (FMIPA) Universitas Sebelas Maret (UNS) atas bantuan finansial yang diberikan melalui program DIPA BLU FMIPA UNS 2010

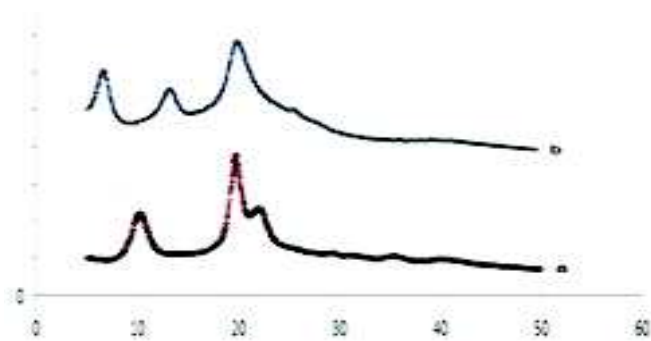
## DAFTAR RUJUKAN

- [1]Christina M. P., Yohan dan N. A. Kundari., 2008, "Studi Pendahuluan Preparasi Membran Untuk Sel Bahan BakarMembran Elektrolit Polimer", *JFN Vol. 2 No. 2*, 157 - 178
- [2]Sridhar, S., D. Gangaa, B. Smithaa, M. Ramakrishnaa, 2005, "Dehydration of 2-Butanol by Pervaporation Through Blend Membrans of Chitosan and Hydroxy Ethyl Cellulose". *Separation Science and Technology*, Vol. 40. 2889 — 2908
- [3]Wiyarsi, Antuny, 2008, "Sintesis Derivat Kitosan Vanilin dan Aplikasinya Sebagai Agen Anti Bakteri pada Kain Katun", Thesis, Program Studi Kimia, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta
- [4]Suyatma, N. E., L. Tighzert. And C. Alain, 2005, "Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, andSurface Properties of Chitosan Films", *J. Agric. Food Chem* Vol. 53, 3950–3957
- [5]Duangkaew, P. and J. Wootthikanokkhan, 2008, "Methanol Permeability and Proton Conductivity Methanol Fuel Cell Membranes Based on Sulfonated Poly(vinyl alcohol)-Layered Silicate Nanocomposites", *Journal of Applied. Polymer Science* Vol 109. 452 – 458
- [6]Abdel-Mohsen, A. M., A. S. Aly, R. Hrdina, A. S. Montaser, A. Hebeish, 2011, "Eco-Synthesis of PVA/Chitosan Hydrogels for Biomedical Application", *J Polym Environ*
- [7]Tripathi, S., G.K. Mehrotra, P.K. Dutta, 2009, "Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film from packaging applications", *Int. J. of Biological Macromolecules* Vol 45, 372 - 376
- [8]Jiao, Ti Feng, Juan Zhou, JingXin Zhou, Lihua Gao, YuanYuan Xing and XuHui Li. 2011. "Synthesis and Characterization of Chitosan-based Chiff Base Coumpounds with Aromatic substituent Groups". *Iranian Polymer Journal* Vol. 20, 123 - 136
- [9]Riham R. Mohamed and A.M. Fekry, 2011, "Antimicrobial and Antocorrosive Activity of Adsorbents Based on Chitosan Schiff's Base", *Int. J. Electrochem. Sci* Vol 6, 2488 – 2508
- [10]El-Hefian, Esam A., Mohamed Mahmoud Nasef and Abdul Hamid Yahaya, 2010, "The Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Blended Films", *E-Journal of Chemistry* Vol 7. 4, 1212 – 1219
- [11]Amri, K., A.Y. Akbar, H.S. Oktaviano, 2006, "Preparasi Membran Polimer Elektrolit Sebagai Komponen Dasar Fuel Cell Dengan Matriks yang Berasal Dari Bahan Alam Indonesia", Universitas Gajah Mada, Yogyakarta
- [12]Lee, D.K., Jung T. P., Jin K. C., Dong K. R., Jung H. L., Young G. S. and Jong H. K., 2008, "Proton Conducting Crosslinked membranes by Polymer Blending of Triblock Copolymer and Poly(Vinyl alcohol)", *Macromoleccule Research* Vol. 16. No. 6. 549 – 554

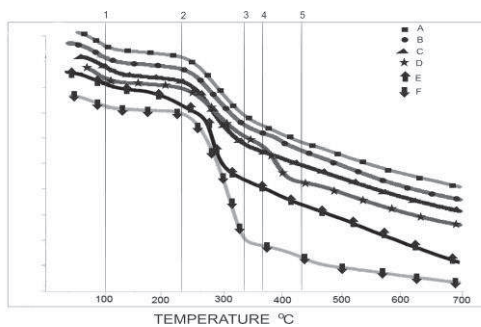
## LAMPIRAN



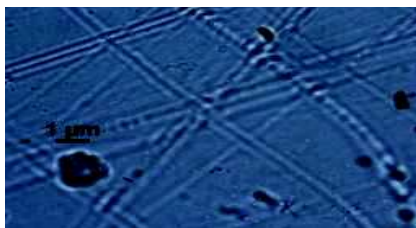
Gambar 1. Spektrum IR: (a) Kitosan, (b) Kitosan-Vanilin dan (c) Vanilin



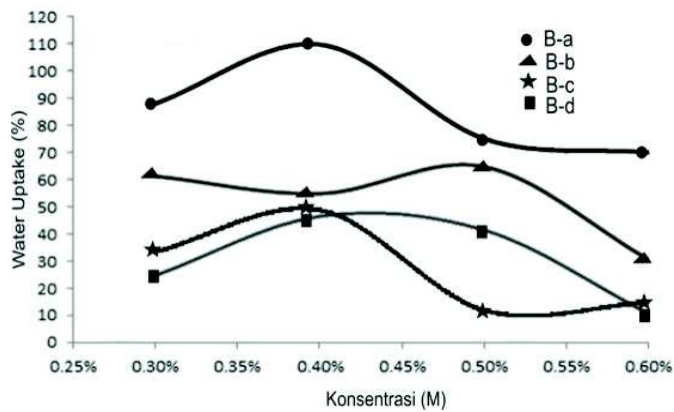
Gambar 2. Difraktogram XRD: (a) Kitosan dan (b) Kitosan Vanilin



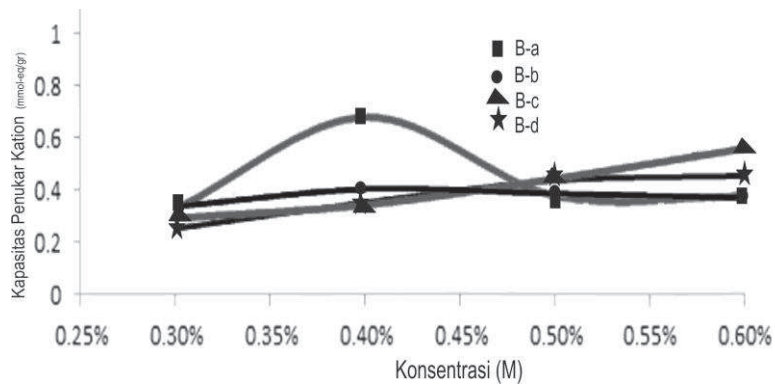
Gambar 3. Termogram TGA membran KVPVA dengan variasi komposisi kitosan/PVA: (A) 8:2, (B) 7:3, (C) 6:4, (D) 5:5, (E) kitosan vanilin, (F) polivinil alkohol



Gambar 4. Foto Mikroskop elektrik membran kitosan-vanilin variasi konsentrasi: (A) 0,4%, (B) 0,6%



Gambar 5. Nilai *water uptake* membran KVPVA dengan variasi perbandingan KV/PVA: (B-a) 5:5, (B-b) 6:4, (B-c) 7:3 dan (B-d) 8:2



Gambar 6. Nilai kapasitas penukar kation membran KV/PVA dengan perbandingan KV/PVA: (B-a) 8:2, (B-b) 7:3, (B-c) 6:4, (B-d) 5:5