



PERAN ABU VULKANIK SEBAGAI FILLER DALAM SINTESIS PEM BERBAHAN DASAR KITOSAN

Yhuni Karlina^{*)}, Ella Kusumastuti dan Agung Tri Prasetya

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Maret 2017
Disetujui April 2017
Dipublikasikan Mei 2017

Kata Kunci:
membran kitosan
silika abu vulkanik
surfaktan CTAB

Abstrak

Telah dilakukan penelitian sintesis membran menggunakan kitosan sebagai matriks polimer dan abu vulkanik sebagai *filler* yang dimodifikasi dengan surfaktan kationik CTAB. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui waktu pengadukan optimum sintesis membran silika abu vulkanik/kitosan terbaik dan mengetahui komposisi silika abu vulkanik/kitosan (b/b) optimum yang menghasilkan sifat-sifat terbaik. Sintesis membran menggunakan metode *inverse* fasa dengan variasi komposisi silika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran terbaik dihasilkan oleh membran dengan rasio massa kitosan-silika abu vulkanik 2% yang memiliki *modulus young* sebesar 22,39 N/mm² dengan selektivitas sebesar 7,769.104 S s/cm³. Hasil analisis FT-IR membran optimum menunjukkan hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan silika abu vulkanik. dan hasil analisis SEM yang diperoleh bahwa membran komposit kitosan abu vulkanik termodifikasi memiliki morfologi antarmuka cukup baik.

Abstract

A membrane synthesis had been conducted using chitosan as the matrix polymer and volcanic ash as the filler which was modified using cationic surfactant CTAB. This study aimed to discover the best optimum mixing time of the membrane synthesis volcanic ash silica/ chitosan and to discover the optimum composition of volcanic ash/chitosan silica (b/b) that could produce the best characteristics. Membrane synthesis used inverse method, with variation of silica composition. The result of the research showed in a best membrane produced by the membrane with a mass ratio of chitosan/ash-CTAB 2% which has a young modulus of 22.39 N/mm² with a selectivity of 7.769 S s/cm³. The FT-IR membrane analysis result showed that only physical interaction happened between chitosan and volcanic ash silica. Based on the SEM analysis obtained, it can be conclusion that modified volcanic ash chitosan composite membrane, had a good enough interface morphology.

Pendahuluan

Seiring dengan semakin meningkatnya kebutuhan dunia akan sumber energi, semakin meningkat pula kebutuhan akan energi terbarukan dan ramah lingkungan. Salah satu sumber energi menjanjikan yang dapat menjadi solusi untuk mengatasi krisis energi di masa depan adalah sel bahan bakar (Li, *et al.*; 2003). *Fuel cell* (sel bahan bakar) adalah suatu piranti pembangkit yang menghasilkan listrik langsung melalui proses elektrokimia dengan gas hidrogen (H_2) sebagai bahan bakar dan oksigen sebagai oksidator. Penggunaan *fuel cell* diharapkan dapat menekan ketergantungan masyarakat terhadap bahan bakar minyak dan akan mengurangi rusaknya lapisan atmosfer akibat emisi (Hartanto, *et al.*; 2007).

Dalam sel bahan bakar, membran elektrolit merupakan komponen utama yang berperan untuk memisahkan reaktan dan menjadi sarana transportasi ion hidrogen yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda sehingga reaksi pada katoda menghasilkan energi listrik (Suka, *et al.*; 2010). Membran ini disebut *Proton exchange membrane*, atau *polymer electrolyte membrane* (PEM). PEM adalah salah satu energi ramah lingkungan yang sangat menjanjikan dan sedang dikembangkan. Membran berfungsi sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H^+) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi di anoda, dan juga sebagai pembatas antara kedua elektroda tersebut. Sifat utama yang dimiliki oleh membran ini adalah kemampuannya untuk menukarkan ion. Dalam aplikasi sel bahan bakar, membran elektrolit harus memiliki kapasitas tukar kation dan stabilitas termal yang tinggi (Pramono, *et al.*; 2012).

Membran yang paling banyak digunakan adalah membran nafion. Nafion merupakan salah satu membran yang banyak digunakan dalam sel bahan bakar karena memiliki keunggulan, yaitu memiliki selektifitas yang tinggi (penghalang hidrogen/metanol, oksigen dan konduktivitas proton tinggi), ketahanan termal dan ketahanan mekanik yang baik. Akan tetapi, membran nafion juga mempunyai kelemahan di antaranya adalah temperatur kerja yang terbatas hanya mencapai temperatur 80°C, tidak ekonomis, dan belum dapat mencegah *methanol crossover* secara baik (Zulfikar, *et al.*; 2009). Untuk mengatasi kelemahan-kelemahan ini maka diperlukan suatu polimer lain yang dapat menggantikan peran nafion. Polimer alam seperti kitosan cukup berpotensi dalam aplikasi membran sel bahan bakar. Kitosan mudah

didapat dan memiliki stabilitas termal yang tinggi, namun modifikasi pada kitosan perlu dilakukan agar menghasilkan material yang bermuatan sehingga dapat digunakan sebagai membran polimer elektrolit

Untuk mendapatkan membran kitosan dengan sifat mekanik yang cocok maka ditambahkan silika pada membran tersebut. Silika berfungsi sebagai *filler* anorganik yang bersifat hidrofobik. Hidrofobitas suatu senyawa dapat menurunkan laju difusi metanol melewati membran (Wang; 2008). Senyawa yang memiliki sifat hidrofobik, melimpah, murah, dan berasal dari limbah adalah abu vulkanik. Abu vulkanik memiliki kandungan silika yang cukup tinggi yaitu sebesar 45,70% (Kusumastuti; 2012). Oleh karena itu, abu vulkanik memiliki potensial sebagai sumber silika.

Dalam rangka menurunkan permeabilitas metanol khususnya mencegah terjadinya *methanol crossover* melalui membran, pada penelitian ini dilakukan modifikasi terhadap membran kitosan. Modifikasi yang dilakukan adalah menambahkan silika termodifikasi dengan *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB). CTAB dipilih karena mampu mengevaluasi efek dari panjang rantai silika (Singh, *et al.*; 2011). CTAB merupakan surfaktan kationik yang dapat digunakan sebagai agen untuk modifikasi permukaan silika abu vulkanik. Penurunan ukuran partikel silika nanopartikel disebabkan karena panjangnya rantai kationik surfaktan (Singh, *et al.*; 2011). Penambahan CTAB bertujuan untuk memodifikasi permukaan silika sehingga kinerja silika sebagai media transport proton tinggi.

Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik *AND GR-200*, *magnetic stirrer* (*Ikamag*), ayakan 100 mesh (*Tatonas*), oven (*Memmert*), *furnace* (*Barnstead Thermolyne*), satu set alat uji permeabilitas membran, jangka sorong digital (*Krisbow*), XRF (*X-Ray Fluorescence*), seperangkat alat uji permeabilitas metanol, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS *Autolab Instrument*), FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) *Shimadzu 8400 S*, alat uji kuat tarik tipe *Strograph VG 10-E Merk Toyoseiki*, SEM (*Scanning Electron Microscopy*) *ZEISS EVO MA10*.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah abu vulkanik merapi daerah Klaten, kitosan, surfaktan kationik CTAB, asam nitrat, natriumhidroksida, asam asetat, amonium hidroksida, metanol, asam sulfat, kertas saring *Whatman 20*, indikator pH

dan aquadest, dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*.

Preparasi silika abu vulkanik, sebanyak 100 g abu vulkanik disaring dengan ayakan 100 *mesh*. Abu vulkanik yang lolos ayakan 100 *mesh* tersebut diambil sebanyak 25 g dan ditambahkan asam nitrat 65% sebanyak 100 mL. Campuran abu vulkanik dan asam nitrat diekstraksi selama 1 jam pada suhu kamar. Selanjutnya, ekstrak yang didapat disaring menggunakan kertas saring *Whatman 20*. Kemudian ditambahkan asam nitrat 65% sebanyak 100 mL pada residu yang terbentuk dan dicuci dengan aquadest hingga 5 kali. Setelah itu, residu dikeringkan dalam oven pada suhu 200°C selama 6 jam. Silika abu vulkanik yang didapat dimodifikasi dengan surfaktan kationik CTAB (Kim, *et al.*; 2010 dan Singh, *et al.*; 2011).

Modifikasi permukaan silika abu vulkanik dilakukan dengan penambahan surfaktan CTAB pada abu vulkanik sebesar 3% berat silika. Sebanyak 100 mL aquadest dimasukkan ke dalam gelas beker kemudian ditambahkan silika dan surfaktan CTAB. Setelah itu, amonia 25% ditambahkan dalam campuran sampai pH menjadi 9. Campuran diaduk selama 2 jam pada suhu 60°C. Kemudian, ekstrak yang didapat disaring dengan kertas saring *Whatman 20*. Residu dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam dan padatan silika kering dikalsinasi pada suhu 650°C selama 3 jam. Partikel silika abu vulkanik termodifikasi dikarakterisasi dengan FT-IR (Singh, *et al.*; 2011). Analisis kadar kimia silika abu vulkanik dilakukan dengan XRF.

Sintesis membran silika-kitosan abu vulkanik termodifikasi dengan metode inversi fasa. Silika abu vulkanik termodifikasi masing-masing komposisi 0; 0,5; 1; 2; 3; 5% b/b kitosan dilarutkan dalam 50 mL asam asetat 2% (v/v) sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 7 jam pada temperatur 60°C. Kemudian larutan kitosan disaring untuk memisahkan dari pengotor dan residu yang terbentuk. Pada tempat yang berbeda, sebanyak 1 g kitosan dilarutkan dalam 50 mL asam asetat 2% selama 4 jam pada suhu kamar. Selanjutnya 50 mL larutan kitosan yang sudah terbentuk dituang ke dalam larutan silika abu vulkanik termodifikasi dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada temperatur 60°C sampai homogen. Larutan yang homogen disebut juga sebagai larutan *dope* yang telah tidak ada gelembung udaranya, selanjutnya dituang pada cetakan kaca ukuran 20 x 20 cm² dan dikeringkan dalam inkubator pada suhu

50°C selama 24 jam sehingga dihasilkan membran kering.

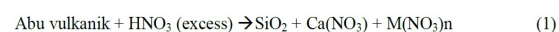
Hasil dan Pembahasan

Hasil preparasi abu vulkanik menggunakan HNO₃ menghasilkan produk utama yaitu SiO₂ sesuai dengan persamaan 1.

Tabel 1. Data hasil analisis kandungan kimia silika abu vulkanik menggunakan XRF sebelum dan sesudah preparasi

No	Nama senyawa	Jumlah sebelum (%)	Jumlah sesudah (%)
1	SiO ₂	45,70	54,62
2	Fe ₂ O ₃	18,20	14,47
3	Al ₂ O ₃	14,00	14,83
4	CaO	16,10	9,98
5	K ₂ O	3,86	4,40
6	TiO ₂	1,40	0,67
7	MnO	0,47	0,42

Tabel 1. menyatakan bahwa silika abu vulkanik hasil preparasi memiliki kandungan silika yaitu sebesar 54,62%. Melalui metode preparasi ini, kandungan silika abu vulkanik dapat meningkat sebanyak 8,92% dari sebelumnya (kandungan silika abu vulkanik sebelum preparasi hanya sebesar 45,70%). Kandungan pengotor dalam abu vulkanik dapat berkurang karena adanya asam nitrat yang dapat melarutkan logam-logam pengotor lain yang ada di dalam abu vulkanik antara lain Al, Mg, Fe, Ca, K, dan Ti.



dimana M adalah logam selain Si yang ada di dalam abu vulkanik seperti Al, Mg, Fe, Ca, Ti, K dan logam-logam yang lain (Kim, *et al.*; 2010).

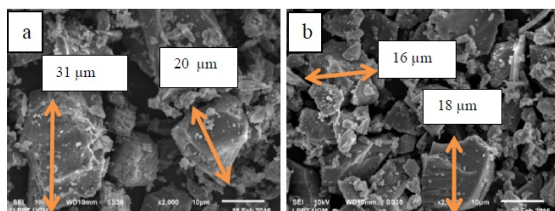
Modifikasi silika abu vulkanik menggunakan CTAB ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar 1.a dan Gambar 1.b merupakan silika abu vulkanik sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan CTAB. Berdasarkan sifat fisik yang dilihat dari bentuk dan warna silika tersebut tidak nampak perbedaan yang signifikan. Warna silika abu vulkanik setelah dimodifikasi lebih terang karena kandungan Si yang meningkat, dan bentuk yang sama karena perlakuan berbeda yang dilakukan hanyalah penambahan CTAB yang sedikit karena persentase silika dalam abu vulkanik juga tidak begitu besar.



Gambar 1. (a) Silika abu vulkanik setelah dimodifikasi, (b) sebelum dimodifikasi

Analisis morfologi silika abu vulkanik

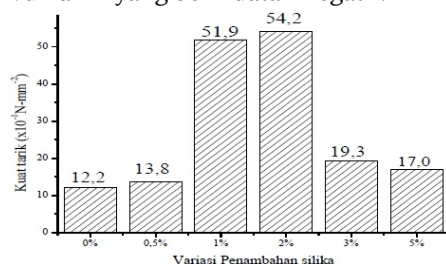
dilakukan menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan dan ukuran partikel silika abu vulkanik.



Gambar 2. Morfologi permukaan silika abu vulkanik: a. Silika abu vulkanik sebelum dimodifikasi b. Silika abu vulkanik sesudah dimodifikasi

Hasil analisis silika abu vulkanik menggunakan SEM ditunjukkan pada Gambar 2. Berdasarkan gambar tersebut dapat diketahui bahwa penambahan CTAB dapat mempengaruhi ukuran partikel silika abu vulkanik, namun tidak signifikan bisa disebabkan karena abu vulkanik silikanya lebih sedikit/kecil keamorfannya. Silika abu vulkanik yang telah dimodifikasi menggunakan CTAB memiliki ukuran partikel yang lebih kecil diprediksi sebagian besar (kurang dari 20 μm) dibandingkan dengan ukuran partikel silika yang sebelum dimodifikasi diprediksi sebagian besar (lebih dari 20 μm).

Pengaruh penambahan CTAB terhadap silika dapat dijelaskan sebagai berikut. Gambar 3. menunjukkan interaksi silika abu vulkanik dengan CTAB. CTAB merupakan surfaktan kationik yang bersifat amphiphilic yaitu mempunyai gugus hidrofobik atau tak suka air dan gugus hidrofilik atau suka air. CTAB dalam larutan akan membentuk ion cetrimonium yang bermuatan positif dan ion bromida yang bermuatan negatif (Wardiyati, *et al.*; 2007). Ion cetrimonium akan berinteraksi dengan silika abu vulkanik yang bermuatan negatif.

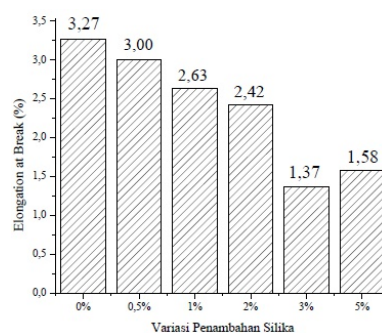


Gambar 3. Hubungan kuat tarik membran vs variasi penambahan silika

Nilai kuat tarik membran Kitosan/Abu Vulkanik-CTAB 0% sebesar 12,2 N/mm^2 naik sebesar 42 pada membran Kitosan/Abu Vulkanik-CTAB 2% menjadi 54,2 N/mm^2 . Nilai kuat tarik membran ini mengalami peningkatan sejalan dengan bertambahnya persentase silika. Semakin banyak silika yang ditambahkan pada membran, semakin banyak interaksi antara

silika dengan kitosan. Hal ini akan menyebabkan semakin kuatnya ikatan dan gaya-gaya intermolekul dalam membran. Penambahan silika akan menyebabkan adanya ikat silang antara silika dengan kitosan melalui ikatan hidrogen.

Kenaikan kuat tarik pada penambahan tanpa silika sampai 2% silika diikuti dengan penurunan kuat tarik pada titik selanjutnya yakni 3 dan 5%. Terjadinya penurunan nilai kuat tarik kemungkinan karena kelebihan jumlah silika. Hal ini menandakan bahwa kenaikan konsentrasi tidak menjamin terjadinya kenaikan nilai kuat tarik. Nilai kuat tarik berbanding lurus dengan *Modulus Young* dan berbanding terbalik dengan elongasi (Setiani, *et al.*; 2013). Grafik hubungan harga perpanjangan membran terhadap variasi penambahan silika ditunjukkan oleh Gambar 4.

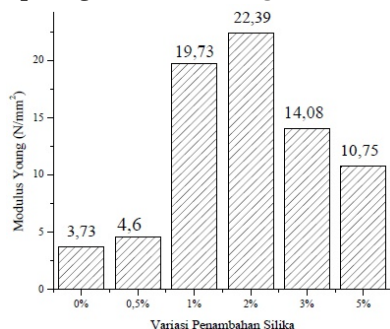


Gambar 4. Hubungan harga perpanjangan membran terhadap variasi penambahan silika

Pada Gambar 4. menunjukkan bahwa persentase perpanjangan maksimum sampai membran tersebut putus (*elongation at break*) terjadi pada membran kitosan/abu vulkanik-CTAB 0%, sedangkan yang paling kecil adalah membran kitosan/abu vulkanik-CTAB 3%. Berdasarkan gambar tersebut, penambahan silika 0,5% menurunkan nilai pemuluran panjang membran dari membran kitosan/abu vulkanik-CTAB 0% kemudian menurun lagi pada membran kitosan/abu vulkanik-CTAB 1,2%, dan menurun drastis pada membran kitosan/abu vulkanik 3%, akan tetapi terjadi kenaikan pada penambahan silika 5%. Terjadinya perubahan nilai persentase perpanjangan membran yang bersifat anomali ini kemungkinan bisa disebabkan oleh faktor distribusi antar materi pada permukaan membran yang berbeda-beda sehingga besar kemungkinannya berpengaruh terhadap kekuatan *crosslinking* pada masing-masing membran.

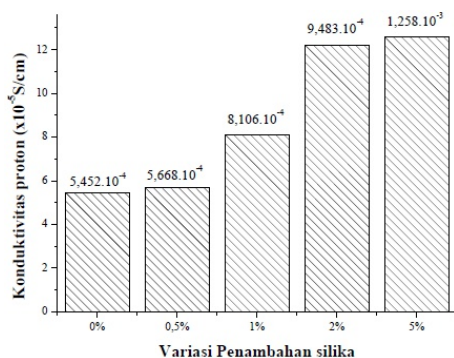
Selain sifat fisis mekanik yang telah disebutkan di atas, faktor elastisitas juga mempengaruhi sifat mekanik membran. Berdasarkan

sifat mekanik, faktor elastisitas (dalam hal ini membran) sangat ditentukan oleh harga *Modulus Young*. Semakin besar harga *Modulus Young*, semakin besar pula sifat elastiknya dan semakin berkurang kekuatannya, demikian juga sebaliknya (Sumaryono; 2012). Gambar 5 menyajikan sifat elastisitas membran berdasarkan grafik hubungan variasi penambahan silika terhadap harga *Modulus Young*.



Gambar 5. Hubungan *Modulus Young* membran vs variasi penambahan silika

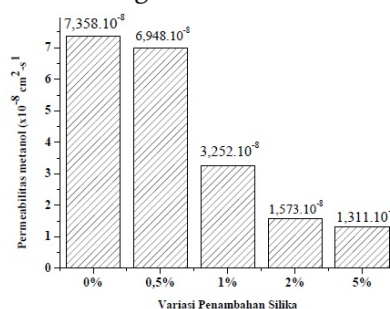
Pada Gambar 5 menjelaskan pengaruh penambahan komposisi silika memberikan tingkat elastisitas yang beragam. Dari data tersebut terlihat penambahan silika dapat meningkatkan harga *Modulus Young* dari membran kitosan/abu vulkanik-CTAB 0% ke membran kitosan/abu vulkanik 0,5%, dan naik secara signifikan pada penambahan silika 1%, sampai puncaknya pada penambahan silika 2%, kemudian turun pada penambahan silika 3 dan 5%. Berdasarkan sifat-sifat mekanik yang telah dijelaskan di atas, maka gambaran yang lebih baik untuk mendapatkan komposisi terbaik secara mekanik yaitu membran kitosan/abu vulkanik 2%.



Gambar 6. Hubungan konduktivitas proton vs variasi penambahan silika

Gambar 6 menunjukkan bahwa nilai konduktivitas proton tertinggi pada rentang 0-0,5% penambahan silika diperoleh pada membran dengan rasio komposisi silika 5% sebesar $1,25849 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Peningkatan nilai konduktivitas disebabkan penambahan silika semakin banyak. Penambahan silika meningkatkan

konduktivitas proton karena silika dapat menyerap air sebagai media transport proton H^+ pada membran dan sekaligus menyebabkan pembentukan ikatan hidrogen yang semakin banyak. Proton dalam jumlah besar ditransfer melewati membran sebagai spesies air tersolvasi atau berpindah dari satu molekul air ke molekul air lainnya. Oleh karena itu, pada kebanyakan kasus kemampuan membran dalam menyerap molekul air meningkatkan konduktivitas proton.



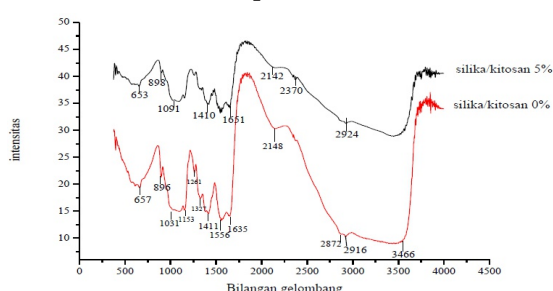
Gambar 7. Hubungan permeabilitas metanol dengan variasi penambahan silika

Gambar 7. menunjukkan bahwa penambahan silika menurunkan permeabilitas metanol membran. Komposit silika terhadap matriks polimer kitosan dapat mengurangi *methanol crossover* yang ditandai dengan menurunnya nilai permeabilitas metanol. Silika pada membran kitosan dapat menyerap metanol pada permukaan membran sehingga sebagian besar metanol tidak melewati membran (Suka, *et al.*; 2010). Penurunan permeabilitas metanol membran juga disebabkan adanya pori-pori membran yang diperkirakan tidak dapat dilintasi oleh metanol sehingga metanol.

Pada penambahan silika penurunan permeabilitas metanol memang dibarengi dengan peningkatan konduktivitas proton. Hal tersebut sesuai dengan sifat silika yang higroskopik (Handayani, *et al.*; 2007). Berikut perbandingan nilai permeabilitas metanol membran kitosan-silika abu vulkanik dengan rasio massa 0; 0,5; 1; 2; 3; dan 5% terhadap membran Nafion 117 serta syarat maksimal permeabilitas metanol untuk Syarat Permeabilitas metanol PEM untuk aplikasi DMFC adalah $<5,6 \times 10^{-6}$ cm²/s pada suhu 25°C (Neburchilov, *et al.*; 2007).

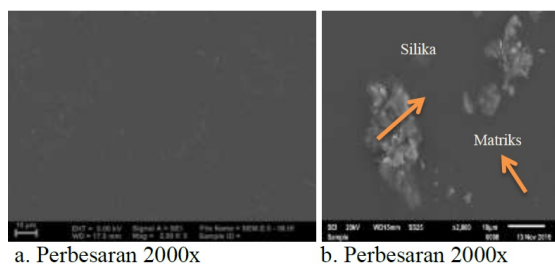
Gambar 8. menunjukkan spektra FT-IR membran kitosan-silika abu vulkanik dengan rasio massa 0 dan 5%. Dari hasil spektra dapat dilihat bahwa spektra absorpsi infra merah yang dihasilkan memiliki pola yang hampir sama. Karakteristik dari kitosan dengan terdapatnya regangan -OH, amida, -CH₂, dan regangan C-O pada bilangan gelombang 3466,2; 1635,69; 2872,1 dan 1261,49. Serapan pada daerah 1031-

1153 cm^{-1} merupakan serapan vibrasi ulur asimetri C-O-C. Serapan pada daerah 1556,61 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus N-H₂. Serapan pada puncak 2916,47 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C-H (Lambert, *et al.*; 1989). Serapan pada puncak 3466,2 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran O-H (Sudiarta, *et al.*; 2013). Berdasarkan perbandingan peak membran 0 dan 5%, pada membran 5% tidak terjadi perubahan *peak* yang signifikan di daerah bilangan gelombang 1000-1093 cm^{-1} . Hal ini menandakan bahwa tidak terjadi interaksi kimia antara kitosan dengan silika, melainkan hanya terjadi interaksi fisik berupa ikatan hidrogen dengan terbentuknya pori pada membran yang mempengaruhi karakteristik membran komposit.



Gambar 8. Spektra FT-IR membran kitosan-silika abu vulkanik dengan rasio massa 0 dan 5%

Karakterisasi membran dengan SEM bertujuan untuk mengetahui keadaan atau morfologi permukaan dari membran. Gambar 9. menunjukkan hasil analisis morfologi membujur dari membran komposit 0% (a), dan morfologi membujur dari membran komposit 5% (b).



Gambar 9. (a) Morfologi permukaan membran silika/kitosan b/b 0%, dan (b) 5%

Gambar 9.a adalah membran komposit silika/kitosan b/b 0% menunjukkan permukaan yang halus dan homogen dari partikel kitosan. Setelah ditambahkan dengan silika 5% b/b morfologi permukaan menjadi lebih kasar, tidak merata, heterogen, dan porinya pun menjadi bertambah. Hal ini menunjukkan adanya interaksi yang baik antara partikel silika dengan kitosan, sehingga dapat disimpulkan bahwa membran komposit abu vulkanik termodifikasi CTAB memiliki morfologi antarmuka cukup

baik antara matriks kitosan dengan silika abu vulkanik.

Simpulan

Penambahan waktu pengadukan menurunkan nilai konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan selektivitas membran. Semakin banyak komposisi silika abu vulkanik/kitosan b/b yang ditambahkan, meningkatkan konduktivitas proton dan menurunkan permeabilitas metanol membran. Membran terbaik dihasilkan oleh membran dengan rasio massa kitosan-silika abu vulkanik 2% yang memiliki *Modulus Young* sebesar 22,39 N/mm^2 dengan selektivitas sebesar 7,769.104 S s/cm^3 . Analisis FT-IR pada membran kitosan-silika abu vulkanik menunjukkan hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan abu vulkanik ditandai dengan tidak terjadinya perubahan *peak* yang signifikan disekitar bilangan gelombang 1000-1093 cm^{-1} . Sedangkan ditinjau dari morfologi membran menunjukkan interaksi antarmuka cukup baik antara matriks kitosan dengan abu vulkanik.

Daftar Pustaka

- Handayani, E. 2009. Sintesa Membran Nanokomposit Berbasis Nanopartikel Biosilika dari Sekam Padi dan Kitosan sebagai Matriks Biopolimer. *Tesis*. Bogor: Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor
- Hartanto, S., S. Handayani., L. Marlina. & Latifah. 2007. Pengaruh Silika pada Membran Elektrolit Berbasis Polimer Eter Keton. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 8(3): 205-208
- Kim, S.J., Seo, S.G. & Jung, S.C. 2010. Preparation of High Purity Nano Silica Particles from Blast-Furnace Slag. *Korean J. Chem. Eng.*, 27(6): 1901-1905
- Kusumastuti, E. 2012. Pemanfaatan Abu Vulkanik Gunung Merapi sebagai Geopolimer (Suatu Polimer Anorganik Aluminosilikat). *Jurnal MIPA*, 35(1): 66-76
- Li, L., Xu, L. and Wang, Y. 2003. Novel Proton Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Material Letters*, 57: 1406-1410
- Neburchilov, V., J. Martin, H. Wang. & J. Zhang. 2007. Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 169:221-238
- Pramono, E., P.S.A. Prabowo., C. Purnawan. & J. Wulansari. 2012. Pembuatan dan Karakterisasi Kitosan Vanilin sebagai Membran Polimer Elektrolit. *Jurnal Penelitian Kimia*, 8(1): 70-78
- Singh, L.P., Bhattacharyya, S.K., Mishra, G. dan Ahalawat, S. 2011. Functional Role of Cationic Surfactant to Control the Nano Size of Silica Powder. *Appl Nanosci.*, 1:117-122

- Siniwi, W.T. 2014. Sintesis dan Karakterisasi *Proton Exchange Membrane* Kitosan-Nanosilika. *Skripsi*. Semarang: Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Suka I.G., W. Simanjuntak. & Dewi, E.L. 2010. Pembuatan Membran Polimer Elektrolit berbasis Pplastiren Akronitril (SAN) untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell*. *Jurnal Natur Indonesia*, 13(1): 1-6
- Wang, Y. Jiang, Z., Yang, D., Zheng, X., dan Li, J. 2008. Zeolite Beta-filled Chitosan Membrane with Low Methanol Permeability for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, 183(2): 454-463
- Zulfikar, M.A., Wahyunigrum, D. & N.T. Berghuis. 2009. *Pengaruh Kitosan terhadap Sifat Membran Komposit Kitosan-Silika untuk Sel Bahan Bakar*. Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII. Bandung: ITB