



MODIFIKASI PERMUKAAN ABU LAYANG DAN APLIKASINYA DALAM SINTESIS *POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE* KITOSAN-ABU LAYANG

Puji Lestari^{*)}, Ella Kusumastuti dan Triastuti Sulistyaningsih

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Oktober 2016
Disetujui November 2016
Dipublikasikan November
2016

Kata Kunci:
sel bahan bakar
membran
kitosan
abu layang
CTAB

Abstrak

Telah dilakukan sintesis membran menggunakan kitosan dan abu layang sebagai filler yang dimodifikasi dengan surfaktan kationik CTAB. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh penambahan CTAB pada abu layang dan mengetahui karakteristik membran yaitu konduktivitas proton, permeabilitas metanol dan kuat tarik membran. Tahap penelitian meliputi preparasi silika, modifikasi permukaan abu layang, pembuatan membran, dan karakterisasi. Hasil penelitian menunjukkan nilai konduktivitas proton membran meningkat seiring dengan banyaknya CTAB yang ditambahkan sedangkan nilai permeabilitas metanol menurun seiring dengan banyaknya CTAB yang ditambahkan. Membran kitosan abu layang termodifikasi CTAB memperlihatkan performa terbaik pada komposisi CTAB 4,10% dengan konduktivitas proton $5,7108 \cdot 10^{-5}$ S/cm dan permeabilitas metanol $2,8950 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. Nilai maksimum kuat tarik membran terdapat pada membran Kitosan Abu Layang termodifikasi CTAB 1,68% yaitu 26,893 N/mm². Hasil analisis FT-IR membran optimum menunjukkan hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan silika abu layang karena tidak terjadi perubahan peak yang signifikan di sekitar bilangan gelombang 1000-1250 cm⁻¹.

Abstract

Membrane using chitosan as the polymer matrix and coal fly ash as filler modified with cationic surfactant CTAB has been done. The purpose of this study was to determine the effect of adding cationic surfactant CTAB on fly ash for synthesis membrane chitosan/fly ash and determine the characteristics of the membrane is proton conductivity, methanol permeability and tensile strength of the membrane. This research includes four stages of processing, namely preparation silica fly ash, fly ash surface modification, synthesis of composite membranes and membrane characterization. The results show the value of proton conductivity of the membrane increases with the amount of CTAB were added while the methanol permeability decreases with the number of CTAB were added. Fly ash modified chitosan membrane CTAB showed the best performance on the composition of the CTAB 4,10% with proton conductivity $5.7108 \cdot 10^{-5}$ S/cm and methanol permeability $2.8950 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. The value of tensile membrane Chitosan contained in Fly Ash boasts a modified CTAB 1.64% with a value of 26.893 N/mm². FT-IR analysis result shows the optimum membrane occurs only physical interaction between chitosan and silica fly ash because no changes were significant peak around the wave number 1000-1250 cm⁻¹.

© 2016 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
E-mail: pujibisa@gmail.com

Pendahuluan

Sel bahan bakar merupakan sel penghasil energi yang didapatkan dari konversi energi kimia menjadi energi listrik. Secara umum komponen sel bahan bakar terdiri dari anoda, katoda, dan membran sebagai penghalang kedua elektroda tersebut. Membran memiliki peran penting untuk meningkatkan performa sel bahan bakar. Tidak hanya mengatur difusitas cairan, membran juga memfasilitasi adanya pergerakan proton dari anoda ke katoda. Syarat membran yang dapat digunakan untuk meningkatkan mobilitas proton yaitu membran dengan konduktivitas proton yang tinggi pada suhu di atas 100°C, dapat menahan air pada suhu di atas 100°C, dan berasal dari bahan baku yang murah (Ariyanti; 2013).

Membran nafion dapat memberikan kinerja yang maksimum. Kemampuan nafion 112 untuk memisahkan reaktan dan penghantar proton sudah cukup efisien dengan konduktivitas sekitar $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm (Dhuhita dan Arti; 2010). Permasalahan utama dari nafion untuk pemakaian pada DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) yaitu *methanol crossover* yang sulit dihindari. Permeabilitas metanol nafion 112 mencapai $6,21 \times 10^{-6}$ cm²/s (Dhuhita dan Arti; 2010). Untuk mengatasi kelemahan-kelemahan ini maka diperlukan suatu polimer lain yang dapat menggantikan peran nafion.

Salah satu biopolimer yang berpotensi sebagai pengganti nafion adalah kitosan. Kitosan mempunyai gugus amina bebas yang dapat terprotonasi, sehingga dapat dikategorikan sebagai polikation alami. Kitosan juga memiliki gugus hidroksi. Gugus amina dan gugus hidroksi ini memungkinkan dilakukannya modifikasi untuk menghasilkan sifat fisik dan kimia yang diinginkan (Vaghari, *et al.*; 2013). Untuk mendapatkan membran kitosan dengan sifat mekanik yang cocok untuk aplikasi DMFC maka perlu dilakukan perpaduan biopolimer kitosan dengan silika. Silika dapat menutup pori pada membran sehingga perpindahan metanol melalui membran sangat kecil (Suka, *et al.*; 2010).

Berdasarkan hal tersebut maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai membran untuk sistem DMFC dari kitosan. Dalam rangka menurunkan permeabilitas metanol khususnya mencegah terjadinya *methanol crossover* melalui membran, pada penelitian ini disintesis membran kitosan yang dikombinasikan dengan silika abu layang yang dimodifikasi oleh CTAB. Diharapkan modifikasi permukaan

partikel abu layang akan memperkuat interaksinya dengan matriks membran melalui ikatan hidrogen. Kuatnya ikatan hidrogen antara partikel abu layang dan kitosan, diharapkan dapat mempercepat pertumbuhan rantai polimer kitosan, sehingga menurunkan volume bebas berlebih. Oleh karenanya, membran mampu menahan pergerakan metanol (Ariyanti; 2013). Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk mengetahui pengaruh penambahan CTAB pada abu layang dan mengetahui karakteristik membran kitosan-abu layang yang dimodifikasi CTAB.

Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik AND GR-200, *magnetic stirrer* (Ikamag), ayakan 100 mesh (Tatonas), oven (Mettler), *furnace* (Barnstead Thermolyne), inkubator (Mettler), 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 layang batubara dari PLTU Tanjung Jati Jepara, kitosan, surfaktan kationik *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB), asam nitrat, natriumhidroksida, metanol, asam asetat, amonium hidroksida, asam sulfat dengan *grade pro analyst* buatan Merck serta kertas saring whatman 20, indikator pH dan aquadest.

Preparasi silika abu layang Sebanyak 100 g abu layang batubara disaring menggunakan ayakan 100 mesh. Abu layang batubara yang lolos ayakan 100 mesh tersebut diambil sebanyak 25 g dan ditambahkan asam nitrat 65% sebanyak 100 mL. Campuran abu layang 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 layang yang didapat dimodifikasi dengan surfaktan kationik CTAB sebesar 0; 0,82; 1,64; 2,46; 3,28; 4,10% berat silika (Kim, *et al.*; 2010 dan Singh, *et al.*; 2011).

Modifikasi permukaan silika abu layang Sebanyak 100 mL aquadest dimasukkan ke

dalam gelas beker kemudian ditambahkan silika dan surfaktan CTAB. Setelah itu, amonium hidroksida ditambahkan dalam campuran sampai pH menjadi 9. Campuran diaduk selama 2 jam pada suhu 60°C. 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 layang termodifikasi dikarakterisasi dengan SEM (Singh, *et al.*; 2011).

Sintesis membran kitosan-abu layang termodifikasi kitosan sebanyak 1 g dilarutkan dalam 50 mL asam asetat 2% v/v (Bhuvaneswari, *et al.*; n.d.) diaduk menggunakan *stirrer* selama 1 jam. Larutan kitosan disaring untuk memisahkan dari pengotor dan residu yang terbentuk. Dalam wadah lain, silika termodifikasi diaduk menggunakan *stirrer* dengan 50 mL asam asetat 2% (v/v) selama 4 jam. Larutan kitosan dan asam asetat-silika dicampur dalam erlenmeyer dan diaduk selama 2 jam sehingga terbentuk larutan *dope*. Sebanyak 100 mL larutan dituangkan ke atas plat kaca berbentuk bak dengan ukuran 20x20 cm². Larutan dikeringkan dalam inkubator dengan suhu 50°C selama 24 jam. Larutan berubah dari fasa cair menjadi padat, proses ini disebut inversi fasa.

Hasil dan Pembahasan

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



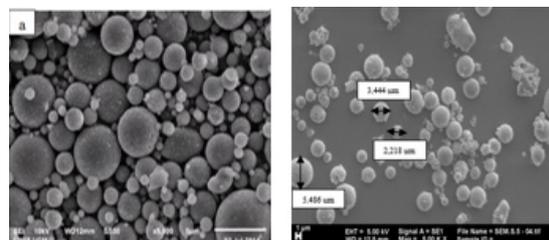
Tabel 1. Data hasil analisis kandungan kimia silika abu layang menggunakan (XRF) sebelum dan sesudah preparasi

No	Nama senyawa	Jumlah sebelum (%)	Jumlah sesudah (%)
1	SiO ₂	44,94	54,88
2	Fe ₂ O ₃	14,25	20,21
3	Al ₂ O ₃	19,10	17,83
4	CaO	6,64	2,55
5	K ₂ O	2,38	2,51
6	TiO ₂	1,11	1,16
7	MgO	4,53	0,31
8	MnO	0,13	0,10

Tabel 1. menyatakan bahwa silika abu layang hasil preparasi memiliki kandungan silika yaitu sebesar 54,88%. Melalui metode preparasi ini, kandungan silika abu layang dapat meningkat sebanyak 9,94% dari sebelumnya (kandungan silika abu layang sebelum preparasi hanya sebesar 44,94%). Kandungan pengotor dalam abu layang dapat berkurang karena adanya asam nitrat yang dapat melarutkan logam-logam pengotor lain yang ada di dalam

abu layang.

M adalah logam selain Si yang ada di dalam abu layang seperti Al, Mg, Fe, Ca, Ti, K dan logam-logam yang lain (Kim, *et al.*; 2010). Diperkirakan didalam filtrat terdapat berbagai ion logam yang larut dalam HNO₃ antara lain Al(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ dan Ca(NO₃)₂.

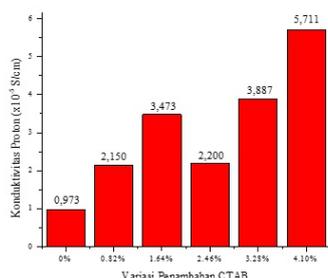


Gambar 1. Morfologi permukaan silika abu layang a). kitosan/abu layang-0% CTAB b). kitosan/abu layang-4,10% CTAB

Berdasarkan Gambar 1. tersebut nampak bahwa ukuran partikel silika tanpa penambahan CTAB lebih besar jika dibandingkan dengan ukuran silika dengan penambahan CTAB sebesar 4,10% berat silika. Silika abu layang tanpa penambahan CTAB memiliki ukuran partikel tidak homogen dan cukup besar dengan rentang 1-100 µm, sedangkan silika abu layang yang telah dimodifikasi menggunakan CTAB memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan silika abu layang tanpa modifikasi. Silika abu layang dengan penambahan CTAB sebanyak 4,10% berat silika (Gambar 1. b.) memiliki ukuran partikel sebesar 2-5 µm, ukuran partikel ini lebih kecil jika dibandingkan dengan silika abu layang tanpa penambahan CTAB.

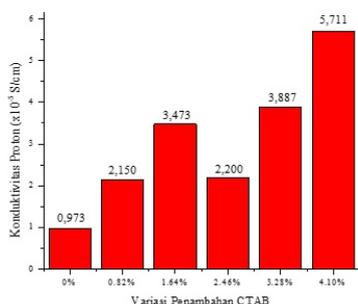
Membran dibuat dengan menggunakan metode inversi fasa. Inversi fasa adalah proses dimana polimer diubah dari bentuk larutan menjadi bentuk padatan secara terkontrol. Proses pemadatan sering kali diawali dengan perpindahan polimer dari suatu cairan (pelarut) ke cairan lain (non-pelarut). Fase dengan konsentrasi polimer yang tinggi dalam larutan polimer akan membentuk padatan atau matriks membran, sedangkan fase dengan konsentrasi polimer yang rendah akan membentuk pori-pori (Mulder; 1996). Untuk menguapkan pelarutnya, membran dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50°C hingga kering. Jika membran dikeringkan menggunakan suhu yang lebih tinggi, maka membran akan sobek karena adanya kenaikan suhu yang drastis sehingga pelarut terlalu cepat menguap ketika membran belum sempurna terbentuk. Pada proses penguapan pelarut ini akan terjadi perubahan fasa dari fasa

cair yaitu berupa larutan kitosan-silika menjadi fasa padat yaitu berupa membran kitosan-silika.



Gambar 2. Hubungan kuat tarik membran vs variasi penambahan CTAB

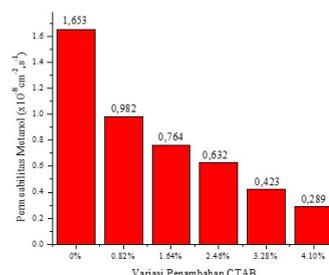
Nilai kuat tarik membran kitosan/abu layang-CTAB 0% sebesar 11,408 N/mm² naik sebesar 15,485 pada membran kitosan/abu layang-CTAB 1,64% sehingga menjadi 26,893 N/mm². Peningkatan nilai kuat tarik membran ini mengalami peningkatan yang signifikan setelah silika dimodifikasi dengan CTAB karena silika dengan ukuran yang lebih kecil akan menutup pori membran sehingga akan mengurangi pori membran dengan begitu sifat mekanik membran dalam hal ini adalah nilai kuat tarik membran akan semakin baik.



Gambar 3. Hubungan konduktivitas proton vs variasi penambahan CTAB

Gambar 3. menunjukkan hubungan antara konduktivitas proton dengan variasi penambahan CTAB. Dapat dilihat bahwa konduktivitas proton meningkat seiring meningkatnya komposisi CTAB. Hal ini menunjukkan bahwa CTAB dapat memperkecil ukuran partikel silika dimana silika ini masuk ke dalam matriks polimer dan bertindak sebagai konduktor proton. Performa membran tergantung pada jumlah gugus ionik dan kecepatan hidrasi (Pereira, *et al.*; 2007). Ada dua tipe konduksi proton dalam PEM yaitu mekanisme tipe *vehicle* dan tipe *Grotthuss* (*hopping*). Mekanisme *vehicle* proton berpindah karena bantuan pembawa seperti air (H_3O^+ dan $H_5O_2^+$) dan pelarut. Secara keseluruhan konduktivitas proton ditentukan oleh koefisien difusi *vehicle*. Sedangkan pada mekanisme *Grotthuss*, konduksi proton terjadi melalui ikatan

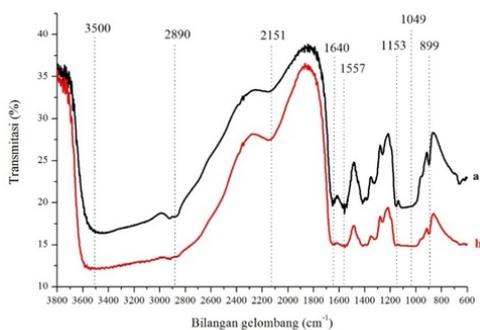
hidrogen (*proton hopping*). Perpindahan proton melalui pelarut tidak dibutuhkan, namun reorganisasi lingkungan proton yang terdiri dari reorientasi satu ikatan hidrogen atau lebih dibutuhkan untuk pembentukan jalur yang tidak terputus untuk perpindahan proton. Berikut ini adalah gambar ilustrasi transport proton melalui mekanisme *vehicle* dan mekanisme *Grotthuss*.



Gambar 4. Hubungan permeabilitas metanol dengan variasi penambahan CTAB

Permeabilitas metanol menurun dengan meningkatnya komposisi CTAB yang ditambahkan pada silika abu layang. Pada pembahasan sebelumnya telah diketahui bahwa abu layang yang dimodifikasi dengan CTAB memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan abu layang tanpa modifikasi CTAB. Turunnya nilai permeabilitas metanol ini dipengaruhi oleh ukuran partikel *filler* yang semakin kecil. Ukuran partikel *filler* yang kecil dapat terdistribusi secara merata pada membran sehingga dapat meningkatkan interaksi antarmuka antara matriks biopolimer kitosan dengan *filler* abu layang (Anilkumar, *et al.*; 2006). Selain itu, semakin kecil ukuran partikel *filler* yang kecil dapat menciptakan rongga yang selektif dan berliku sehingga dapat mempengaruhi pergerakan metanol melewati membran (Wang, *et al.*; 2008).

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 disebabkan ukuran dan volume pori-pori membran yang diperkirakan lebih kecil dibandingkan ukuran molekul metanol sehingga metanol tidak dapat melintasi membran (Siniwi; 2015). Berdasarkan pada beberapa penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa air tidak hanya melewati pori tapi juga dapat meresap melalui silika (Handayani; 2009). Syarat permeabilitas metanol PEM untuk aplikasi DMFC adalah $<5,6 \times 10^{-6}$ cm²/s pada suhu 25°C (Neburchilov, *et al.*; 2007).



Gambar 5. Spektra FT-IR a). Variasi CTAB 0%, b). Variasi CTAB 5%

Gambar 5. menunjukkan spektra FT-IR membran komposit. Spektrum IR kitosan pada membran ditandai dengan adanya gugus -C-N (amida) pada membran komposisi CTAB 0% dan 5% yang berturut-turut muncul pada bilangan gelombang 1645 dan 1634 cm^{-1} . Selain itu, terdapatnya regangan -OH (gugus hidroksil) dan $-\text{CH}_2$ pada bilangan gelombang 3480 dan 2884 cm^{-1} untuk komposisi CTAB 0% sedangkan untuk komposisi CTAB 4,10% terdapat pada bilangan gelombang 3522 dan 2895 cm^{-1} . Ikatan -C-H muncul pada bilangan gelombang 1410 cm^{-1} . Gugus -C-O yang merupakan karakteristik polisakarida muncul pada bilangan gelombang 1261 dan 1049 cm^{-1} pada membran komposisi CTAB 0%, sedangkan pada membran CTAB 5% muncul pada 1261 cm^{-1} . Serapan gugus siloksan (Si-O-Si) muncul pada bilangan gelombang 1049 cm^{-1} pada membran komposisi CTAB 0%. Serapan pada bilangan gelombang 899 cm^{-1} gambar spektra FT-IR menunjukkan adanya serapan Si-OH (gugus silanol) pada membran kitosan/abu layang. Si-OH menunjukkan ikatan hidrogen gugus silanol dari jaringan silika abu layang dengan gugus amida ataupun gugus oksida dalam kitosan.

Berdasarkan perbandingan *peak* membran 0% dan 4,10%, pada membran 4,10% tidak terjadi perubahan *peak* yang signifikan di daerah bilangan gelombang 1000-1250 cm^{-1} . Hal ini menandakan bahwa tidak terjadi interaksi kimia antara kitosan dengan silika, melainkan hanya terjadi interaksi fisik dengan terbentuknya pori pada membran yang mempengaruhi karakteristik membran komposit.

Interaksi *filler* abu layang dengan matriks kitosan ditinjau dari gugus fungsi yaitu hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan abu layang ditandai tidak terjadi perubahan *peak* yang signifikan di sekitar gelombang 1000-1250 cm^{-1} , sedangkan ditinjau dari morfologi membran menunjukkan interaksi antarmuka cukup

baik antara matriks kitosan dengan abu layang.

Simpulan

Pengaruh penambahan surfaktan kationik CTAB terhadap membran kitosan abu-layang pada rentang yang diberikan yaitu semakin banyak CTAB yang ditambahkan pada abu layang, maka konduktivitas proton membran semakin meningkat dan permeabilitas metanol membran semakin menurun. Kuat tarik membran meningkat hingga penambahan CTAB 1,64% dan mulai menurun pada penambahan 2,46%. Komposisi optimum yang menunjukkan karakteristik terbaik ditinjau dari selektivitas membran kitosan/abu layang yang dimodifikasi surfaktan kationik CTAB terjadi pada membran kitosan/abu layang-CTAB 4,10% dengan konduktivitas proton sebesar $5,7108 \cdot 10^{-5}$ S/cm, permeabilitas metanol sebesar $2,8950 \cdot 10^{-9}$ cm^2/s dan kekuatan tarik membran sebesar 15,777 N/mm².

Daftar Pustaka

- Ariyanti, D. 2013. Peran *Filler* Abu Layang Termodifikasi terhadap Konduktivitas dan Permeabilitas Metanol Membran Berbasis Khitosan untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar. *Tesis*. Surabaya: Program Pascasarjana Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Dhuhita, A. dan D.K. Arti. 2010. Karakterisasi dan Uji Kinerja SPEEK, cSMM dan Nafion untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). *Skripsi*. Semarang: Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Semarang: 46
- Handayani, E. 2009. Sintesa Membran Nanokomposit Berbasis Nanopartikel Biosilika dari Sekam Padi dan Kitosan sebagai Matriks Biopolimer. *Tesis*. Bogor: Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor:1-21
- Kim, S.J., Seo, S.G., dan Jung, S.C. 2010. Preparation of High Purity Nano Silica Particles from Blast-Furnace Slag. *Korean J. Chem. Eng.*, 27(6): 1901-1905
- Mulder, M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd edition. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher: 25
- Neburchilov V., J.Martin., H. Wang., dan J. Zhang. 2007. A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Source*, 169: 222-223
- 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: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang

- Suka I.G., W. Simanjuntak, dan Dewi, E.L. 2010. Pembuatan Membran Polimer Elektrolit berbasis Polistiren Akronitril (SAN) untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell. *Jurnal Natur Indonesia*, 13(1): 4
- 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: 454-463