

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN/MONTMORILONIT-GLUTARALDEHID/KITOSAN (CS/MMG-GA) APLIKASINYA DALAM FUEL CELL

Eko malis^{1}, Rosyid Ridho², Heppy Findari³, Fuad Ardiyansyah⁴

^{1,2,3,4}Universitas PGRI Banyuwangi

*email:malisgsn@gmail.com

Riwayat Article

Received: 25 September 2022; Received in Revision: 28 September 2022; Accepted: 02 Oktober 2022

Abstract

Telah dilakukan penelitian pembuatan membran komposit montmorilonit-glutaraldehyd/kitosan (C/MMG-GA). Kitosan dipreparasi dari cangkang bekicot yang diperoleh dari desa tamansari Banyuwangi sebagai matrik polimer, montmorilonit sebagai filler anorganik sedangkan crosslinker digunakan glutaraldehyd. Untuk meningkatkan daya serap dan permeabilitas membrane komposit C/MMG-GA divariasikan methanol yaitu dengan konsentrasi 2;3;4;5;6 M. kitosan yang berhasil disintesis mempunyai derajat desastilasi (DD) sebesar 74,085 %. Untuk meningkatkan sifat dan kinerja membrane komposit C/MMG-GA dimodifikasi dengan glutaraldehyd. Dari hasil penelitian diketahui bahwa konsentrasi methanol sebesar 6 M menunjukkan hasil terbaik daya serap methanol sebesar 49,0654 %. Dari hasil serapan FTIR dapat diketahui bahwa membrane komposit C/MMG-GA berhasil sintesis.

Kata kunci: kitosan, bekicot, DMFC, energi terbarukan, crosslinker

Abstract

Research on the manufacture of montmorillonite-glutaraldehyde/chitosan (C/MMG-GA) composite membranes has been carried out. Chitosan was prepared from snail shells obtained from Tamansari Banyuwangi village as a polymer matrix, montmorillonite as an inorganic filler while the crosslinker used glutaraldehyde. To increase the absorption and permeability of the C/MMG-GA composite membrane, methanol was varied, namely with a concentration of 2;3;4;5;6 M. chitosan that was successfully synthesized had a desatillation degree (DD) of 74.085%. To improve membrane properties and performance composite C/MMG-GA modified with glutaraldehyde. From the research results it is known that the methanol concentration of 6 M shows the best result of methanol absorption of 49.0654%. From the FTIR absorption results it can be seen that the C/MMG-GA composite membrane was successfully synthesized.

Keywords: chitosan, snails, DMFC, renewable energy, crosslinker

1. Introduction (Bold, Verdana 9, capital for the first letter)

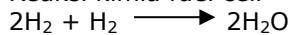
Bahan bakar fosil dan gas masih menempati peringkat pertama dalam pemenuhan sumber energi di dunia, khususnya di negara Indonesia, yaitu sekitar 95 %. Padahal cadangan energi fosil dunia makin menurun. Maka dari itu diperlukan Langkah konkrit untuk mencari alternatif bahan bakar terbarukan dan ramah lingkungan. Menurut dewan energi nasional tahun 2014 penemuan cadangan sumber energi terbaru tidak mampu mengkonversi penurunan cadangan minyak bumi di Indonesia.

Dari fenomena tersebut diatas sudah banyak dikembangkan alternatif sumber energi alternatif yaitu : biodiesel, biogas, *solar cell* dan sel bahan bakar (*fuel cell*). Sel bahan bakar (*fuel cell*) merupakan rangkaian rangkaian electrode katalis dan membrane polimer yang mempunyai kemampuan menghasilkan energi listrik dengan efisiensi relative tinggi melalui reaksi oksidasi elektrokimia (bakangura dkk., 2016). Berdasarkan elektrolit Dan suhu operasi terdapat enam fuel cell yang berhasil dikembangkan antara lain *Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)*, *Solide Oxide Fuel Cell (SOFC)* , *Alkaline Fuel Cell (AFC)* , *(PAFC)*, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*. (sopiana et all 2005). Prinsip kerja *fuel cell* diatas adalah sama,

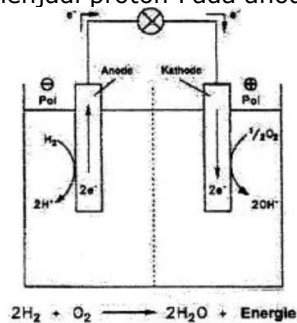
tetapi dibedakan berdasarkan pemakaian elektrolit, aplikasi dan katalisnya (steele & heinzel, 2015).

Dalam perkembangannya fuel cell tersebut menggunakan bahan kimia sebagai bahan bakar PEMFC, salah satunya adalah methanol (CH₃OH), yang disebut dengan Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). DMFC banyak dikembangkan secara luas dikarenakan karena antara lain dapat beroperasi pada suhu rendah, emisi rendah, kerapatan energi tinggi, dan efisiensi energi yang dihasilkan cukup besar (Ahn., 2015). Tetapi kendala yang dihadapi Ketika pada penggunaan DMFC ini adalah performanya cukup rendah, (Liu *et all*, 2017). Komponen *fuel cell* khususnya DMFC terdiri dari beberapa komponen yaitu katoda, anoda, membrane elektrolit dan rangkaian yang menghubungkan anoda dan katoda. Anoda berperan menghasilkan proton dari oksidasi methanol, kemudian oleh membrane dialirkan menuju katoda. Di katode terjadi reaksi reduksi oleh oksigen. Dari kedua katoda tersebut menghasilkan perbedaan muatan yang efeknya elektron mengalir dari anoda menuju katoda rangkaian luar yang menghubungkan kedua elektroda tersebut (hikosaka, 2013). Dalam rangkaian sel bahan bakar (*fuel cell*).

Reaksi kimia fuel cell



pada anoda hydrogen dioksidasi menjadi proton Pada anoda hydrogen



Gambar 1. Skema kerja fuel cell

Komponen penting yang berperan dalam transport ion adalah membrane. Membran merupakan lapisan selektif permiabel yang dilewati proton (H⁺) dan ion hidroksil (OH⁻) dan disislain harus menahan aliran bahan bakar (bakangura, 2016). Membrane ini biasanya terbuat dari polimer yang dikenal dengan Polymer Elektrolite Membrane (PEM). Untuk meningkatkan performa membrane tersebut dilakukan berbagai macam Langkah modifikasi misalkan dengan berbagai macam elektrolit, dan *crosslinker* dan matriks yang mendukung.

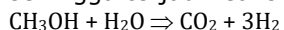
Sifat-sifat Membran yang baik yaitu memiliki konduktivitas tinggi, mampu mencegah methanol (*cross-over*) menuju katoda, stabilitas mekanik dan kimia yang tinggi, serta mempunyai ketahanan termal yang baik (yoonoo, *et all* 2011). Banyak membrane polimer yang tersedia secara komersial yang dapat diaplikasikan pada DMFC salah satunya adalah Nafion. Nafion merupakan membrane polimer dengan penyusun utama adalah perfluorosulfonat (pandey, *et all* 2014) tetapi konduktivitas protonnya buruk jika beroperasi pada suhu diatas 80°C, juga menyebabkan racunan pada katoda (misra 2012). Sehingga dikembangkanlah membrane polimer alam yaitu kitosan yang keberadaannya melimpah dan mudah didapatkan dan mudah sintesisnya. Kitosan juga bersifat hidrofilik dan konduktor yang baik jika dilarutkan dalam asam (ma *et all* 2013). Meskipun kitosan mempunyai stabilitas termal yang rendah jika digunakan sebagai matriks, akan tetapi gugus -NH₂ dan gugus OH⁻, dapat dimodifikasi dengan penambahan filler. Salah satu filler yang dapat digunakan untuk meningkatkan kondiktivitas proton, meningkatkan stabilitas termal, dan mengurangi fluks lewat bahan bakar adalah *monmorilonite* (MMT) (wang *et all* 2011). MMT digunakan dikarenakan terdapat gugus silika (SiO₂) sebagai lapisan permeabel yang menahan methanol melewati membran (fu *et all*, 2008)

Agar ikatan antara kitosan sebagai matriks dan MMT sebagai filler mempunyai kinerja yang baik sebagai membrane diperlukan suatu senyawa berfungsi sebagai peanut silang (*crosslinker*) yaitu glutaraldehid (GA) dengan rumus kimia C₅H₈O₂. GA ini dipilih sebagai

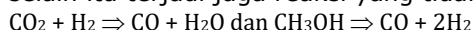
penaut silang karena dapat meningkatkan sifat mekanik dari kitosan sehingga stabilitas struktur membran meningkat baik secara termal maupun dalam asam (Muharam et al. 2010). Sehingga dari ketiga unsur tersebut dapat dibuat membrane yang disebut sebagai membrane komposit C/MMG-GA.

Probabilitas mekanisme dari sintesis membran ini stabil dikarenakan adanya gugus karbonil dari GA berikatan samping dengan gugus $-NH_2$ dari kitosan sehingga membentuk ikatan ($-C=N-$) yang cukup stabil. Juga kestabilan ikatan ($-C=N-$) jika terjadi adanya gejala resonansi elektronik dari ikatan etilenat ($CH_2-CH=N-$) yang berdekatan. Diharapkan dengan adanya GA dapat meningkatkan transportasi ion dan permeabilitas dari methanol dalam sistem DMFC menurun (ma et al, 2013).

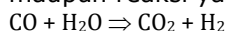
Prinsip kerja Proses reforming methanol adalah Untuk mendapatkan hidrogen dari methanol, maka campuran methanol dan air dimasukkan kedalam *reformer* untuk dialiri dengan panas, sehingga terjadi reaksi kimia :



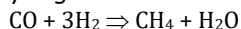
selain itu terjadi juga reaksi yang tidak dikehendaki sbb. :



maupun reaksi yang diinginkan, yaitu mengubah CO menjadi



Untuk mendapatkan hidrogen yang bersih dari sisa gas yang tidak dikehendaki, maka gas CO yang masih ada harus dihilangkan atau diproses, reaksi yang terjadi adalah sbb.



Dari latar belakang tersebut dilakukan penelitian untuk mensintesis membran komposit kitosan/montmorilonit-glutaraldehyd/kitosan (CS/MMG-GA) dan aplikasinya dalam fuel cell dengan memvariasikan konsentrasi methanol, untuk mengetahui bagaimana kinerjanya.

2. Methodology

2.1 alat dan bahan

Alat yang digunakan adalah , *miling tools*, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, hot plate, termometer, pH *universal*, kain katun, corong biasa, erlenmeyer, kaca arloji, cawan petri, *ultrasonic cleaner*, dan oven. Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (8400S Shimadzu),

Bahan-bahan yang digunakan adalah air, cangkang bekicot , montmorilonit K-10, polivinil alcohol, pelet NaOH 99%, HCl 1 M

2.2 Ekstraksi Kitosan

2.2.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang

Kulit atau cangkang dibersihkan untuk menghilangkan protein dan zat-zat lain kemudian dicuci dengan air panas beberapa kali. Cangkang kemudian dikeringkan menggunakan oven 105°C, selama semalam. Cangkang yang diperoleh kemudian digerus dan diayak sehingga lolos 100 mesh.

2.2.2 Deproteinasi

Serbuk cangkang bekicot ditimbang dengan berat 150 g, kemudian dicampurkan dengan 1,5L NaOH 3,5 % (w/v) dengan perbandingan 1:10 (gr serbuk/mL NaOH) pada temperatur 65 °C dengan menggunakan *magnetic stirer* dengan kecepatan 400 rpm selama 2 jam. Campuran dipisahkan selanjutnya dicuci dengan aquades hingga pH netral. Endapan kemudian dioven pada temperatur 105°C selama 4 jam.

2.2.3 Demineralisasi

Serbuk kitosan dilarutkan dalam HCl 1M dengan perbandingan 1:15 (w/v), diaduk dengan kecepatan 400 rpm selama 30 menit, kemudian dicuci dengan air hingga pH netral. Endapan kemudian dioven pada temperature 105°C selama 4 jam.

2.2.4 Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Kitin dicampur dengan larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1 : 10 (w/v) dipanaskan selama 4 jam pada suhu 120°C. Sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 105°C dalam keadaan vakum selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan merupakan kitosan.

3.2.2 Sintesis Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit-Glutaraldehyd

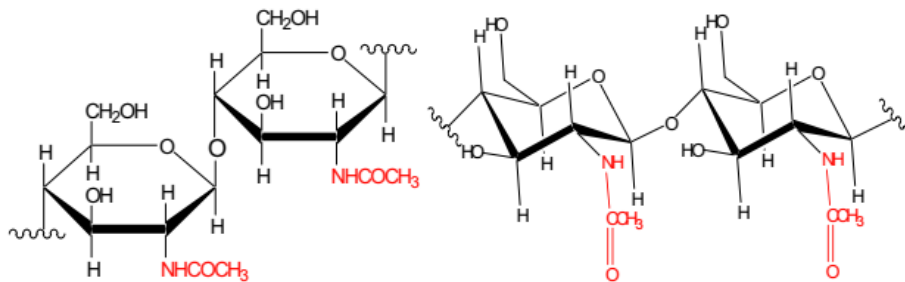
2 g kitosan ditambahkan CH₃COOH 2% 75 mL (v/v), diaduk dengan *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada 80 °C selama 30 menit. 5 mL larutan glutaraldehyd 0,15 M dilarutkan dalam 45 mL asam asetat. diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 30 menit. 0,2 gram montmorilonit (MMT) dilarutkan dalam 25 mL asam asetat 2% (v/v) dan diultrasonik selama 30 menit. Kemudian Montmorilonit dicampur dengan kitosan dan diaduk Kembali dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit pada suhu 80°C. Pengadukan berhenti jika campuran kitosan dan Montmorilonit homogen, kemudian dituang dalam *plastic dish*. Membrane kering yang dihasilkan dinetralisasi dengan NaOH 1M, setelah itu dicuci dengan air.

3. Results and Discussion

Pada pembuatan dan karakterisasi membran kompositkitosan/montmorilonit glutaraldehyd/kitosan (CS/MMG-GA) dan aplikasinya dalam fuel cell yang melalui beberapa perlakuan yaitu:

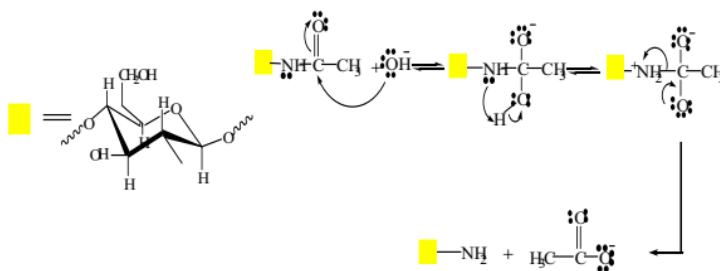
3.1 Deproteinasi

Kitin merupakan biopolimer alam paling melimpah kedua setelah selulosa. Senyawa kitin atau (1-4)-N-asetil-D-glukosamin) dapat dipertimbangkan sebagai suatu senyawa turunan selulosa, dimana gugus hidroksil pada atom C-2 digantikan oleh gugus asetamido (Pujiastuti, 2001).

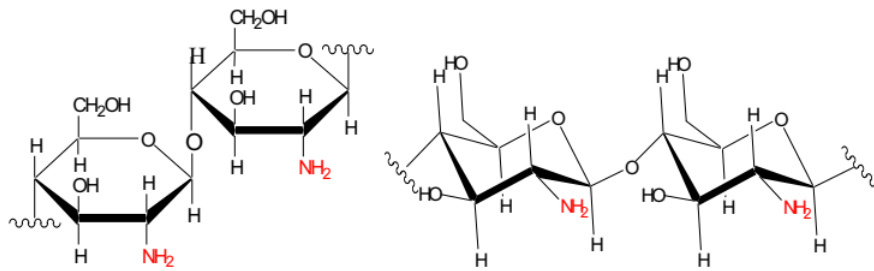


Gambar. 2 sruktur kitin

Kitin merupakan polimer kristalin yang panjang yang terdapat ikatan kuat antara atom nitrogen dengan gugus karboksil sehingga dapat direaksikan dengan basa konsentrasi tinggi untuk l bisa menghilangkan gugus asetil pada kitin. Nilai derajat deasetilasi ditunjukkan dengan kemungkinan tumbukan antara gugus hidroksil dari basa kuat dengan gugus asetil dari kitin (Ghosh, 2002).



Gambar 4. Reaksi hidrolisis kitin



Gambar 3. Struktur kimia kitosan

Penentuan derajat deasetilasi didasarkan pada metode yang didasarkan pada metode yang dilakukan oleh (Tanveer dkk, 2002) adalah :

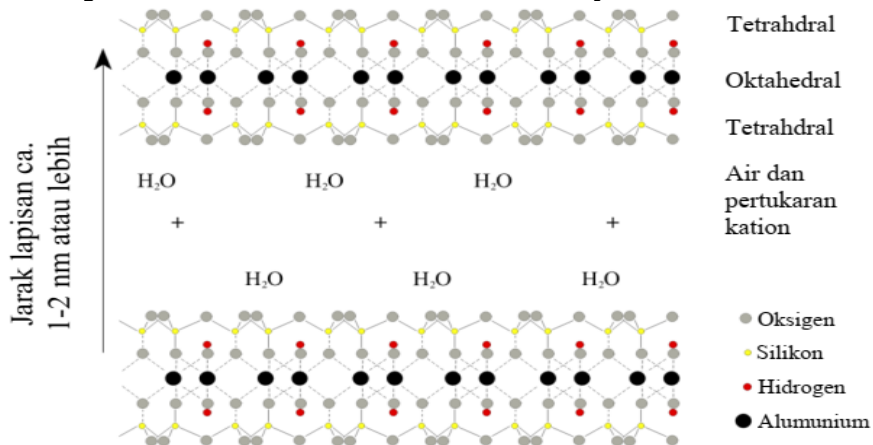
Tabel 1. data kitosan

d standar kitosan	d kitosan	intensitas
3,31	3,31	1079
3,21	3,33	148
2,33	2,71	175
2,31	2,33	187
2,33	2,32	181
2,27	2,75	839
2,05	2,07	716
2,07	2,07	265
1,73	1,72	279
1,71	1,72	223

Dari data yang diperoleh diperoleh kitosan dari cangkang bekicot mempunyai derajat deasetilasi sebesar 74,09%.

3.2 Sintesis Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit-Glutaraldehyd

Montmorilonit (MMT), memiliki struktur yang tersusun atas dari dua lembar SiO₂ tetrahedral dan di tengahnya terselip satu lembar Al atau Mg oktahedral dimana ion Al atau Mg tersebut berkoordinasi dengan enam O₂ atau OH⁻ secara oktahedral. jenis aluminosilikat berhidrasi.



Gambar struktur Montmorilonit (winaputra 2010)

Tipe tanah liat ini sering pula disebut bentonit (Mineral Data Publishing, 2001; Supeno, 2009; Xi et al., 2004).

Metode inversi fase digunakan untuk Sintesis membrane CS/MMT-GA dinama kitosan dari nchanggang bekicot yang telah disintesis berperan sebagai matriks, fillernya MMT, dan agen peanut silang (crosslinker) adalah glutaraldehid (GA). Ketiganya dicampurkan dengan reagen asam asetat (CH₃COOH).

Setelah membrane disintesis daya serap methanol dan air diakibatkan oleh kitosan dan glutaraldehid. Dari fenomena tersebut dapat diketahui bahwa membrane berfungsi dengan baik sebagai layer untuk menahan methanol dan air.

GA sebagai crosslinker juga mengganggu ikatan hydrogen pada rantai polimer kitosan sebagai matrik, sehingga flowtrough air terhadap membrane komposit menjadi lebih mudah (Zhang dkk, 2013). Hal tersebut dikarenakan makin rigidnya ikatan antara kitosan dan glutaraldehid.

Penambahan montmorilonit sebagai filler mampu meningkatkan kekakuan pada molekul matriks kitosan dan menekan volume antara rantai polimer, sehingga mengurangi kemampuan *swelling* dan daya serap metanol (Wu dkk, 2007).

Data daya serap methanol terhadap membrane komposit CS/MMT-GA disajikan pada tabel 2 dengan mengacu pada persamaan berikut

$$\text{Daya serap metanol (\%)} = \frac{W_{\text{basah}} - W_{\text{kering}}}{W_{\text{kering}}} \times 100\%$$

Tabel daya serap membrane komposit CS/MMT-GA terhadap daya serap metanol

Molaritas methanol	W_{kering}(g)	W_{basah}(g)	Penyerapan Methanol
2	0,0246	0,0399	62,1951
3	0,0182	0,0284	56,0440
4	0,0161	0,0246	52,7950
5	0,0305	0,0455	49,1803
6	0,0214	0,0319	49,0654

4. Conclusion (Bold, Capital, Verdana 9, initial letter)

Melalui studi literatur, percobaan dan analisa yang telah dilakukan, dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Membran komposit (CS/GA-MMT) berhasil dibuat dengan karakteristik yang memadai
2. Daya serap Membran komposit (CS/GA-MMT) terhadap methanol sebesar 49,0654 %
3. Konsentrasi methanol yang paling baik untuk Membran komposit (CS/GA-MMT) adalah 6 M.

5.2 Saran

Untuk lebih meningkatkan sifat kinerja membran, perlu dilakukan modifikasi variasi konsentrasi metanol yang tinggi untuk mengetahui konsentrasi metanol yang paling baik pada uji permeabilitas dan daya serap.

Acknowledgement

LPPM Universitas Banyuwangi dan team penelitian yang mendanai penelitian ini.

Akmal Januar Pratama, J.A Pengaruh Variasi Konsentrasi Metanol Terhadap Daya Serap Dan Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit-Glutaraldehid, THESIS, Jurusan Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2016

- Machiril D, Interkalasi Montmorilonit Dengan Kitosan Serta Aplikasinya Sebagai Adsorben *Methylene Blue* Jurusan Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang 2017 Skripsi
- Robba., M.Z.I Pengaruh Variasi Komposisi Montmorilonit Terhadap Ketahanan Termal Dan Kekuatan Mekanik Membran Pva/Kitosan-Montmorilonit Departemen Kimia Fakultas Ilmu Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2018. Skripsi
- Kusumaningsih Pembuatan Kitosan Dari Kitin Cangkang Bekicot (*Achatina Fulica*) *Synthesis Of Chitosan From Chitin Of Escargot (Achatina Fulica) Biofarmasi* 2 (2): 64-68, Agustus 2004, ISSN: 1693-2242
- Charimanto H.I Pengaruh Variasi Konsentrasi Montmorilonit Terhadap Sifat Mekanik Dan Termal Dari Membran Komposit Kitosan-Pv., Departemen Kimia Fakultas Ilmu Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2018. Skripsi
- Arico, A.S., Baglio V., Di Blasi A., Creti. P., Antonucci. V. 2003. *Influence of the Acid-Base Characteristics of Inorganic Filler on the High Temperature Performance of Composite Membranes in Direct Methanol Fuel Cells*. *Solid State Ionics*, Vol. 161, hal. 251-265
- Brine, C., Sandford, P., Zikakis, J. 1992. *Advances in chitin and chitosan*. Elsevier, New York.
- Chakrabarty, T., Mahendra Kumar & Vinod K. Shahi. 2010. *Chitosan Based Membranes for Separation, pervaporation and Fuel Cell Application*. Recent Development. Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research (CSIR), India. Champagne L. M., 2008.
- Christian, G.D. 1994. *Analytical Chemistry 5th Edition*. New York : John Wiley and Sons, Inc.
- Costamagna P, and S. Srinivasan. 2001.
- Cui, Z., Xing W., Liu C., Liao J., Zhang H. 2009. *Chitosan/Heteropolyacid Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Power Sources**, 188, 24-9.
- Dewan Energi Nasional Republik Indonesia. 2014. Outlook Energi Indonesia 2014. Jakarta: Dewan Energi Nasional.
- Goncalves, V et al. 2005. *Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium*. **Polimeros: Ciencia e Tecnologia**, vol 15, no 1, p 6-12.
- Hickner, M. A., H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, & J. E. McGrath. 2004. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chemical Reviews*
- Huawen H., John H.X., Hong H., Chan, A., Liang, H. 2013. *Glutaraldehyde Chitosan and Poly (vynil alcohol) Blends, and Fluorescence of their Nano-Silica Composite Film*. **Journal of Carbohydrate Polymers**, 91, 305-313
- Im, M. 2011. *Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Tesis. Semarang: Program Pascasarjana Universitas Diponegoro.
- Juhana, J., A.F. Ismail, T. Matsuura & M.N. A. Mohd Norddin. 2013. *Stability of SPEEK-Triaminopyrimide Polymer Electrolite Membrane for DMFC Application*. **Journal of Sains Malaysiana**, 42, 1671-1677.
- Kaban, J. 2009. *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Medan: Universitas Sumatera Utara.
- Khan T. A., Peh K.K., & Ch'ng. H.S. 2002. *Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan*. The Influence of Analytical Methods: **Journal Pharmacy Pharmaceutic Science**. 5 (3), 205-212.
- Khopkar. 2008. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta : Erlangga. Ladelta V. 2007.
- Lavorgna, Marino., Piscitelli, Filomena., Mangiacapra, Pasqualina., Bounocore, Giovanna G. 2010. *Study Of The Combined Effect Of Both Clay And Glycerol Plasticizer On The Properties Of Chitosan Films*. **Carbohydrate Polymers**, 92, 291-298.

- Li Y.S., Zhao T.S., Yang W.W. 2010. *Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 5656-5665.
- Lucia, U. 2014. *Overview on Fuel Cells*. **Journal of Renewable and Sustainable Energy : Reviews**, 30, 164-169. Luo, H., 2005.
- A Thesis: *Polymer/Nano-Inorganic Composite Proton Exchange Membranes for DMFC Application*. Departement of Chemistry, University of The Western Cape.
- Ma, Jia. & Yogeshwar, Sahai. 2013. *Chitosan biopolymer for fuel cell applications*. **Journal of Carbohydrate Polymers**, 92, 955 – 975. Marganof. 2003.
- Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/ Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Thesis. Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro. Semarang.
- Basic Principle of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher. “**Effect of Silane Treatment on The Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposite, Material Science and Engineering**, 526 74-78
- Pratt, D.Y., Wilson, L.D., & Kozinski, J.A. 2013. *Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymers*. **Journal of Colloid and Interface Science**, 395, 205-211.
- Ramadhan, L.O.A.N., Radiman C.L., Suendo, V., Wahyuningrum, D., Valiyaveettil, S. 2012. *Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Complex NSuccinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membranes*. **Procedia Chemistry**, 4, 114-122
- Rikukawa, M. and Sanui, K. 2000. *Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membrane Based on Hydrocarbon Polymers*. **Prog.Polym.Sci.**, (25): 1463-1502. Sagle, A., & Freeman, B. 2005.
- Sopiana, R.D. 2005. *Challenges and Future Developments in Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. **Journal Renewable Energy**, 31(5): 719-729.
- Srinivasan, S. 2005. *Fuel Cells: Fundamentals to Applications*. Springer-Verlag, New York.
- Thatte, MR. 2004. *A Dissertation : Synthesis and Antibacterial Assessment of Water-Soluble Hydrophobic Chitosan Derivatives Bearing Quaternary Ammonium Functionality*. Louisiana State University. Tohidian, M., Ghaffarian, S, R., Seyed Emadodin, Shakeri., Erfan Dashtimoghadam., Mahdi, M., Hasani, S. 2013.
- Organically Modified Montmorillonite and Chitosanphosphotungstic Acid Complex Nanocomposites As High Performance Membranes For Fuel Cell Applications*. **J Solid State Electrochem**, 17, 2123 2137.
- Tripathi, B.P., Shahi, V. K. 2011. *Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*. “**Progress in Polymer Science**”, 36, 945-979. 53 Thermo Nicolet. 2001.
- Pengaruh Variasi Konsentrasi Glutaraldehyd Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit (Kitosan-Montmorilonit) Untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Tesis. Surabaya: Program Magister Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Vaghari, H., H. J. Malmiri, A. Berenjian, & N. Anarjan. 2013.
- Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cells*. Sustainable Chemiccal Process, 1-16 Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T. 2003. *Ionic conductivity of chitosan membranes*. “**Polymers**”, 44, 1057-1065.
- Winataputra, D.S. 2010. *Peningkatan Konduktifitas Bahan Konduktor Superionik (LiBr)_{0.5} (Montmorillonit K-10)_{0.5} dengan Proses Iradiasi Sinar γ dan Difusi Ionik*. **Indonesia Journal of Materials Science**. Vol. 11, No. 3, hal. 150-154.
- Wu H., Zheng B., Zheng X., Wang J., Yuan W. & Jiang Z. 2007. *Surface Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell*. **Journal of Power Sources**, 188, 30-37.

- Xiong, Y., Xiang, Y., Xiu, R., Lu, S. 2013. *Development of Cesium Phosphotungstate Salt and Chitosan Composite membrane for Direct Methanol Fuel Cells*. **Carbohydrate Polymers**, 98, 233-240.
- Yang, C. C., 2011. *Fabrication and characterization of poly(vynil alcohol)/ montmorillonite/ poly(styrene sulfonic acid) 54 proton-conducting composite membranes for Direct Methanol Fuel Cells*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 4419-4431.
- Yoonoo, C., Craig P. Dawsonb., Edward P.,L. Robertsb. & Stuart M. Holmesb. 2011. *Nafion®mordenite composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance*. **Journal of Membrane Science** 369, 367- 374
- Yudhapratama, Ersan dkk. 2010. *Penentuan Keberadaan Zat Aditif pada Plastik Kemasan Melalui Perlakuan Pemanasan pada Spektrometer IR*. Bandung : UPI. Zaidi, S.M.J., Matsuura, T. 2009.
- Polymer Membranes for Fuel Cells*. USA: Spinger. Zhang, X., Jin, X., Chenyan Xu, Xinyuan Shen. 2013. *Preparation and Characterization of Glutaraldehyde Crosslinked Chitosan Nanofiltration Membrane*. **Journal of Polymer Science**. 128: 3665-3671.