

## PENGARUH VARIASI ASAM SULFOSUKSINAT SEBAGAI (ROSSLINKER) PADA POLIMER KOMPOSIT KITOSAN-MONTMORILONITE/ASAM SULFOSUKSINATE (CS-MMT/ASS)

\*Eko malis<sup>1</sup>, Rosyid Ridho<sup>1</sup>, Qurrata Ayun<sup>1</sup>, Heppy Findari<sup>2</sup>, Dimas Priagung Banar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universitas PGRI Banyuwangi, <sup>2</sup>Universitas Gajahmada Yogyakarta  
\*email:ekomalis@uniubabwi.ac.id

Riwayat Article

Received: 2 Maret 2023; Received in Revision: 21 Maret 2023; Accepted: 22 Maret 2023

### Abstract

It has been success to carry out of research on the manufacture of organic composite membrane Chitosan-Montmorillonite/Sulfosuccinate Acid (CS-MMT/ASS) Membrane. Where Chitosan (CS) was used as a matrix derived from Vaname shrimp shell from the Banyuwangi Muncar area, the CS production treatment consisted of deproteinization, de-eneralization and deacetylation. The membrane performance was added with Montmorillonite as a filler, and Sulphosuccinic acid (ASS) as a filler Crosslinker cross linking agent. CS-MMT/ASS membranes were made with successive variations of 2 gram mass of CS, variations of MMT 1;2;3; 4 and 5 % against chitosan, variation ASS 10; 11; 12; 13 and 14. From the research it can be known that the interaction between CS-MMT/ASS is formed chemically by hydrogen bond and the electrostatic interaction of the -O- atom from ASS, the -NH<sub>2</sub> and -OH groups from CS. An increase in ASS cause the formation of more *micropore*, an increase in the concentration of MMT causes an increase in the formation of *globule*, so that the composite membrane becomes denser and the molecular weight increases. The best variation of the CS-MMT/ASS membrane variation was 2 grams in a row; 3%; 12%. (% of the weight of chitosan). where the ratio of water absorption and methanol absorption is 3:1. Permeability of methanol is  $1.199 \times 10^{-7}$ , modulus of elasticity is 2692.7 M.Pa

Keywords: composite, crosslinker, filler, interface, ion exchange capacity, nucleophile, membrane

### Abstrak

Telah berhasil dilakukan penelitian pembuatan membran komposit organik Membran Kitosan-Montmorilonite/Asam Sulfosuksinat (CS-MMT/ASS). Dimana Kitosan (CS) digunakan Sebagai Matriks yang berasal Kulid udang Vaname dari Kawasan muncar Banyuwangi, Perlakuan pembuatan CS terdiri dari deproteinasi, deineralisasi dan deasetilasi dari proses tersebut diperoleh CS Derajat deasetilasi 72,085%. Kinerja membran ditambahkan Montmorilonit sebagai *filler*, dan *Asam asam sulfosuksinat* (ASS) sebagai Agen penaut silang *crosslinker*. Membran CS-MMT/ASS dibuat dengan variasi berturut turut massa CS 2 gram, variasi MMT 1;2 ;3; 4 dan 5 % terhadap kitosan, variasi ASS 10; 11; 12; 13 dan 14. Dari penelitian dapat diketahui interaksi kimia antara CS-MMT/ASS terbentuk ikatan hidrogen dan interaksi elektrostatis atom -O- dari ASS, gugus -NH<sub>2</sub> dan -OH dari CS. Peningkatan ASS menyebabkan terbentuknya lebih banyak *micropore*, peningkatan konsentrasi MMT menyebabkan meningkatkan terbentuknya *globule*, sehingga membran komposit menjadi lebih padat dan berat molekul bertambah. Variasi terbaik dari variasi membran CS-MMT/ASS berturut-turut 2 gram ; 3 % ; 12%. (% terhadap berat kitosan).dimana perbandingan water uptake dan methaoil uptake 3:1. Permeabilitas methanol sebesar  $1,199 \times 10^{-7}$ , modulus elastisitas sebesar 2692,7 M.Pa

Keywords: komposit, crosslinker, filler, interfase, ion exchange Capacity, nukleofil, membran.

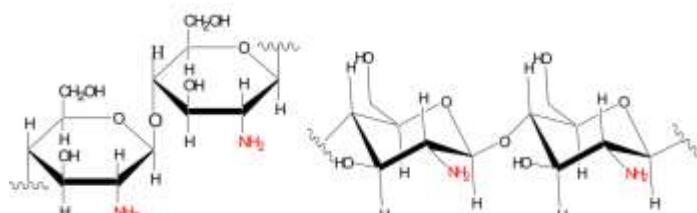
### 1. Pendahuluan

Indonesia merupakan Negara dengan bentang alam yang lengkap, salah satunya adalah perairan. Sektor perairan menjanjikan potensi komoditas perikanan yang luar biasa. Sektor perikanan terbesar yang menjanjikan produktifitas perekonomian berasal dari komoditas udang.berdasarkan data kementerian dan kelautan pada tahun 2021 produksi udang di Indonesia mencapai 1,21 juta ton atau senilai dengan 79,21 triliun. Propinsi dengan penghasil udang tertinggi di Indonesia adalah jawa timur. Salah satu

kabupaten dengan potensi budidaya udang Terbesar di jawa timur adalah Banyuwangi. Yaitu Luas perikanan *tambak udang Banyuwangi* sendiri mencapai 1.384 hektare, dengan produksi mencapai 2000 ton per tahun. Sehingga sektor perikanan mampu meningkatkan taraf hidup dan kesejahteraaan masyarakat kabupaten banyuwangi. Disisi lain peningkatan produktivitas budidaya udang berdampak meningkatnya limbah laut terutama kulit udang. Cangkang udang pada bidang kimia dimanfaatkan sebagai katalis pada pembuatan biodesel dan sebagai kitosan (CS) yang dimanfaatkan secara luas

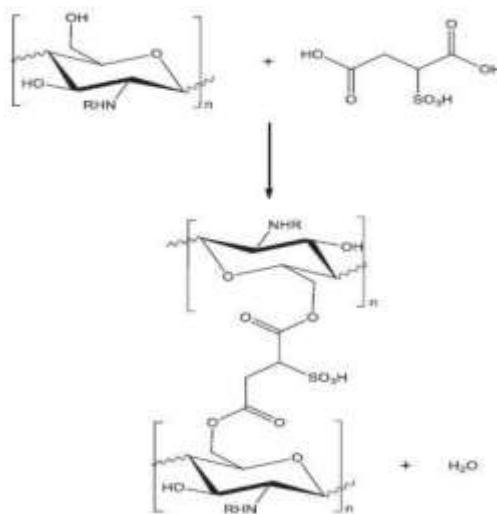
CS merupakan polimer organik alam, dapat menyerap air, ramah lingkungan,, memiliki stabilitas pada suhu tinggi dan kelembaban rendah (Cui et all 2009). Kitosan adalah polimer alam yang gugus gugus fungsionalnya dapat ditingkatkan kegunaannya sesuai dengan kebutuhan (Lufrano dkk, 2013). CS sangat mudah dimodifikasi karena merupakan polisakarida yang mempunyai gugus polar dan reaktif yaitu  $\text{-NH}_2$ ,  $(-\text{OH})$ , dan alkil alkanoat  $(-\text{O}-)$  (Rohmatulloh et all 2013). Konduktivitas elektrik dari CS pada keadaan kering tergolong rendah, tidak mempunyai ion  $\text{H}^+$  yang berpindah, Kekurangan tersebut dapat diatasi dengan memodifikasi, sehingga konduktifitas elektrolit polimer padat dapat meningkat secara signifikan [Xiong et all 2008]. Disamping itu, gugus  $\text{-NH}_2$ ,  $(-\text{OH})$ , dan alkil alkanoat  $(-\text{O}-)$  menyebabkan CS mudah mengikat air sehingga Ketika diaplikasikan kitosan mudah mengalami *swelling*. Kekurangan sifat mekanik kitosan tersebut dapat diminimalkan melalui proses *blending (filling)*, maupun *crosslinking* (agen penaut silang).

Penaut silang (*crosslinker*) adalah langkah yang paling baik guna memperbaiki karakteristik polimer komposit seperti *endurance* dan usia polimer. digunakan dalam penelitian ini adalah asam sulfosuksinat (ASS). Mekanisme reaksi elektrostatis crosslinker dan matriks yaitu atom oksigen dari ASS dengan gugus  $\text{-NH}_2$  dan  $\text{-OH}$  dari CS (Caetano dkk, 2013).



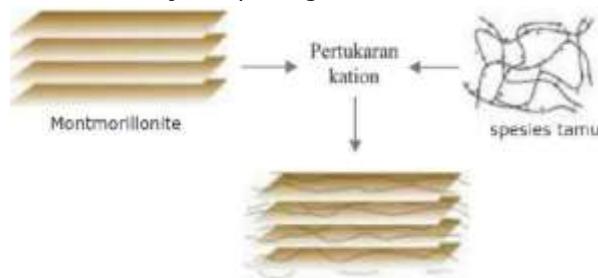
Gambar.1 Struktur Kitosan

Reaksi antara CS dan ASS diharapkan menjadikan permukaan polimer lebih halus dan seragam dikarenakan kompatibilitas, sifat mekanik dan ikatan surfase lebih stabil yang menyebabkan polimer lebih selektif terhadap transport cairan, juga penambahan ASS dapat mengikat dan menahan molekul air dalam sistem polimer yang membuat polimer komposit ini tidak mudah kehilangan kelembaban pada suhu tinggi.



Gambar.2 Struktur *crosslinking* kitosan

Salah satu usaha untuk meningkatkan kinerja membrane komposit adalah dengan memperkuat kitosan sebagai matriks adalah dengan menambahkan senyawa montmorillonite (MMT) sebagai *filler*. MMT dipilih disebabkan karena sifatnya mampu meningkatkan konduktivitas proton dan meningkatkan ketahanan terhadap suhu. (wang et all 2011). Tersusun atas mineral aluminosilikat (Al-silikat). Mekanisme reaksi montmorillonite dengan kitosan disajikan pada gambar 3.



Gambar 3. ilustrasi modifikasi montmorilonite

MMT sebelumnya adalah layer berbentuk alumino silikat, akibat penambahan spesies tamu pada susunan antara layer terdekat menyebabkan layer lapisan terdekatnya akan terpisah menjadi layer alumino silikat. Disini spesies tamu adalah kitosan dan asam Sulfosuksinat. Kitosan dan MMT mempunyai kapasitas adsorbs yang besar, Disebabkan CS mempunyai satu gugus amino dan dua gugus -OH, yang berikatan hidrogen dengan gugus Si-OH dari montmorilonite (Nesic et al., 2012). Membran yang dihasilkan bertujuan untuk memberikan alternatif membrane permeabel proton dari anoda ke katoda pada sel bahan bakar (*fuel cell*). Sel bahan bakar yang lebih dikembangkan adalah DIRECT Methanol Fuel cell. Karena lebih mudah pengaplikasiannya (Handayani et all 2018). Polimer Komposit mempunyai kinerja baik jika kuat tahan terhadap suhu tinggi, permeabilitas methanol rendah, tidak mudah mengalami swelloing dan shrinking, serta rasio konduktifitas proton dan permeabilitas terhadap methanol memadai (Rikukawa dan Sanui, 2000). Dari latar belakang tersebut maka dilakukan penelitian Pengaruh Variasi ASS Sebagai *Crosslinker* Pada polimer komposit Kitosan-Montmorilonite/Asam Sulfosuksinate (CS-MMT/ASS).

## **Metodologi penelitian**

### **Alat dan bahan**

Alat yang digunakan adalah peralatan gelas neraca analitik, *mortar*, magnetic stirer, pengaduk *ultrasonic*, Hot plate, instrument FTIR *miling tools oven, thermometer, piknometer*. Bahan yang digunakan aquades, kulit udang,, montmorillonite K-10, larutan yang digunakan ASS CH<sub>3</sub>COOH, NaOH, HCl, , ninhidrin, pH universal, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan karbohidrat indikator yang digunakan yaitu PP dan Universal

### **Prosedur Kerja**

#### **Pembuatan Kitosan (CS)**

##### **Deproteinasi**

Pada suhu 65°C Kulit udang kering yang telah halus dicampur dengan Larutan NaOH 3,5% ditambahkan dengan kulit udang kering sesuai perbandingan 1:10 (w/v) sambil diaduk dengan magnetic stirrer selama 2 jam. filtrat yang terbentuk dinetralisasi dengan pembilasan menggunakan aquades. Setelah pH netral filtrat berbentuk slurry dioven selama 4 jam pada suhu 105°C, sampai diperoleh serbuk kering. Untuk mengetahui keberadaan protein dalam serbuk, digunakan larutan ninhidrin.

##### **Demineralisasi**

Serbuk udang yang didapat dari Proses demineralisasi ditambahkan larutan HCl 1M dengan perbandingan 1:15 (w/v), dipanaskan pada suhu 65°C pada waktu 30 menit. Setelah terbentuk endapan, kemudian dinetralkan dengan aquades, selanjutnya endapan dengan pH netral yang diperoleh dioven pada suhu 105°C selama 4 jam sehingga diperoleh serbuk kering kitin murni.

##### **Deasetilasi**

pada proses ini serbuk kering kitin yang diperoleh ditambahkan larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1:10 (w/v), sambil diaduk dengan magnetic stirrer pada suhu 120°C selama 4 jam. Endapan kemudian dibilas dengan aquades sampai sampai pHnya netral. Endapan yang diperoleh dioven lagi selama 4 jam pada suhu 105°C, sehingga diperoleh kitosan. selanjutnya dianalisis dengan FTIR untuk mengetahui persentase kemurniannya. (purwanto et all 2016)

##### **Pembuatan polimer membrane CS**

Larutan asam asetat 2% 75 mL dicampurkan dengan 2 g CS (w/v), dipanaskan pada suhu suhu 80°C selama 30 menit. Selanjutnya campuran yang diperoleh dituang diatas *plastic dish* dibiarkan sampai kering pada suhu kamar. Membrane yang terbentuk dibilas dengan aquades dan dibiarkan sampai kering pada suhu kamar. (Umar, Permana and Atmaja, 2016).

##### **Membran Komposit CS-MMT/ASS**

Sebanyak 2 g serbuk CS dimasukkan ke dalam solvent 75 mL beaker glass berisi CH<sub>3</sub>COOH 2%, diaduk dijaga suhunya sebesar 71 °C dengan magnetic stirrer. Setelah keduanya tercampur merata ditambahkan solute MMT dalam variasi berturut turut 1,2,3,4,5 ( dalam % berat CS). Tiap variasi di stirrer selama 35 menit ( yang tersaji pada tabel 1) Pada suhu 71°C Setelah CS dan MMT Homogen dalam 5 variasi pada tabel 1 . ASS dengan konsentrasi 6,9,12 dan 15 % b/v dari berat kitosan, diaduk kembali selama 6 jam pada temperature ruang. Kelima variasi diletakkan diatas *plastic dish* dengan diameter 9 – 14 µm Dan dibiarkan pada temperatur ruang kurang lebih 6 hari hingga didapat membrane polimer kering. Selanjutnya membran yang telah kering dinetralkan dengan NaOH 1 M, di cuci dengan aquades dan dikeringkan Kembali pada suhu ruang

tabel 1. Variasi membran komposit CS-MMT/ASS

VARIASI No.	Berat Kitosan (g)	% berat MMT Terhadap Berat Kitosan	%A Berat ASS Terhadap Kitosan
1	2	1	14
2	2	2	13
3	2	3	12
4	2	4	11

\*Larutan MMT DAN CS masing-masing dilarutkan dalam 2% CH<sub>3</sub>COOH. Setelah itu dikonversikan dengan % berat CS

### Karakterisasi

#### **Uji Water Uptake dan Methanol Uptake**

Proses mendapatkan  $W_{dry}$  semua variasi polimer komposit dengan ketebalan 10 – 15  $\mu\text{m}$  dikeringkan selama 24 jam ditimbang dan dicatat datanya. Data W basah diperoleh dengan merendam membrane masing-masing dengan aquades dan Methanol 5M. Data persentase WU dan MU diperoleh dengan rumus

$$\%WU(MU) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%$$

$W_{wet}$  = berat basah

$W_{dry}$  = Berat kering

% W<sub>U</sub> = persentase Water uptake

% M<sub>U</sub> = persentase Methanol Uptake

#### **2.2.3 Uji Permeabilitas Metanol**

Peralatan gelas Bagian 1 dan bagian diisi dengan larutan Aquades dan larutan Methanol 5M, kemudian diantara keduanya diletakkan sampel berbentuk lingkaran berdiameter 1 cm. kemudian larutan bagian 1 dan bagian 2 dihomogenkan menggunakan magnetic stirer dengan kecepatan konstan (Wu et all 2007). Molaritas methanol 5M digunakan untuk pengujian larutan methanol. Piknometer diisi bagian berisi aquades Setiap 20, 40, 60, 80, 100 menit, untuk mengetahui konsentrasi metanolnya. Nilai permeabilitas metanol diperoleh dengan menggunakan Persamaan (Yang dkk, 2009):

$$\text{Permeabilitas} = \frac{SV_{BL}}{AC_{AO}}$$

S adalah slope pada bagan; VB (mL) = volume dari bagian 1 aquades); CAO (mol/L) adalah konsentrasi awal metanol dalam bagian 1 metanol); L (cm) = diamer membran; dan 1( $\text{cm}^2$ ) adalah luas penampang dari membran.

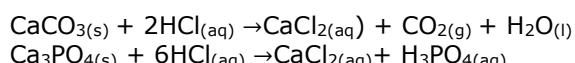
#### **Uji Tarik**

Uji Tarik Membran (CS-MMT/ASS) setebal 0,1 mm dibentuk dengan luas 140mm x 25 mm ( syarat ASTM D-412 dilakukan menggunakan alat yang telah ditentukan yaitu stograph dengan pengkondisian velocity 10 mm/menit dan kuat Tariknya sebesar 100 N. perlakuan tersebut dilakukan pada temperatur kamar.

## Hasil Dan Pembahasan

### 3.1 Ekstraksi Kitosan

CS didapatkan, melalui perlakuan yaitu proses deproteinasi. Proses tersebut memiliki tujuan menghilangkan keberadaan protein pada kulit udang dengan cara mendispersikan kulit udang dengan natrium Hidroksida tiga koma lima persen . Sehingga terjadi diskoneksi rantai protein menjadi Na-proteinat yang bersifat hidrofilik. Langkah berikutnya adalah demineralisasi, Langkah ini bertujuan menghilangkan senyawa anorganik Penambahan HCl 1M. kulit udang terkandung senyawa CaCO<sub>3</sub> dan sedikit mineral Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Reaksi yang terjadi adalah:



Tahapan ketiga adalah Langkah deasetilasi, Langkah ini dilakukan dengan tujuan pengubahan kitin menjadi kitosan. Proses ini mereaksikan kitin dengan Basa kuat NaOH 50% agar gugus asetyl (-COCH<sub>3</sub>) dari kitin berubah menjadi gugus amina (-NH<sub>2</sub>). Perhitungan derajat deasetilasi kitosan berdasarkan perhitungan spectra baseline spectra FTIR diperoleh derajat deasetilasi sebesar 72,085%.

### **Uji Water Uptake dan Methanol Uptake**

Indikator kelayakan polimer membrane komposit CS-MMT/ASS untuk diaplikasikan pada DMFC adalah *transport ion* maupun *crossover methanol* adalah %  $W_u$  dan %  $M_u$ . Yang disajikan pada Tabel 3. Kriteria DMFC baik jika persentase  $W_u$  besar dan persentase  $M_u$  kecil (Palani et all, 2014).

Peningkatan  $W_u$  meningkat seiring dengan bertambahnya komposisi crosslinker yaitu asam sulfosuksinat. Dikarenakan sifat hidrofilik dari membrane komposit CS-MMT/ASS

Terjadi karena dominasi gugus hidroksil dari asam sulfosuksinat membentuk ikatan hydrogen, sehingga molekul air tertahan pada membrane. Penurunan water uptake dikarenakan terbentuknya *strong hydrogen bonding* antara ion amina (-NH<sub>2</sub>) dari matriks kitosan dan ion -OH (Ariyaskul et all 2006).

**Tabel 2. Perbandingan Water Uptake dan Metanol Uptake membran komposit CS-MMT/ASS**

variasi	komposisi Membran			Water uptake (WU)	Methanol uptake (MU)	Perbandingan
	CS (gr)	%MMT	% ASS	%	%	WU : MU
1	2	1	15	37,84	19,78	1,91
2	2	2	13	40,65	21,76	1,87
3	2	3	12	94,78	30,35	3,12
4	2	4	11	132,52	54,85	2,42
5	2	5	10	153,23	70,94	2,16

Dari Tabel Perbandingan Water Uptake dan Metanol Uptake membran komposit CS-MMT/ASS dapat disimpulkan bahwa membran Dengan variasi CS : MMT : ASS 2 : 3 : 12 mempunyai perbandingan tertinggi sebesar 3,12, yaitu nilai water uptake 94,78% dan nilai methanol uptake sebesar 32,35 %. Pada variasi nomor 5 nilai methanol uptake tinggi dikarenakan persentase MMT 5%, gugus -SO<sub>2</sub> MMT membentuk ikatan hydrogen kuat dengan gugus hidroksil methanol ( Li et all 2010) . Sebaliknya pada variasi no. 1 water uptake dan methanol uptake rendah dikarenakan % konsentrasi crosslinker yaitu ASS tinggi, sehingga dimungkinkan kerapatan dan pembentukan *globule* terlalu padat sehingga memungkinkan banyak terbentuknya *micropore*, *pertambahan berat molekul* dan sedikitnya *mesopore* dan *macropore*, karena peristiwa aglomerasi, sehingga menghalangi terbentuknya ikatan hidrogen antara air dan methanol dengan membrane komposit ( Fu et all 2008)

### **3.3 Uji Permeabilitas Metanol**

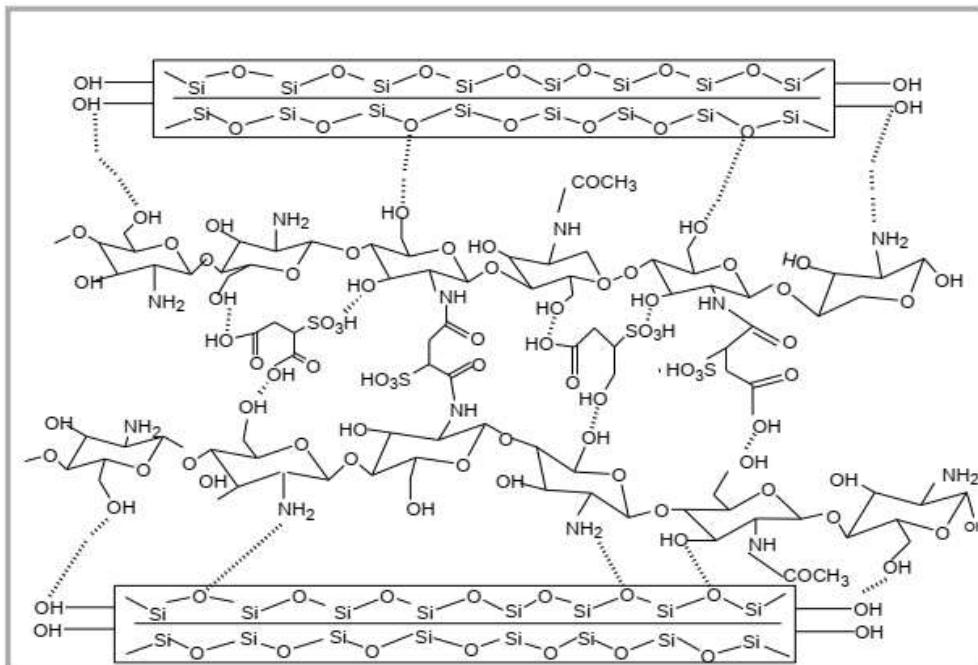
Data uji Permeabilitas membrane komposit CS-MMT/ASS pada dijelaskan pada tabel 3 di bawah ini.

**Tabel uji Permeabilitas Methanol**

variasi	komposisi Membran			Luas penampang	Panjang	P
	CS (gr)	%MMT	% ASS	(A (cm <sup>2</sup> ))	(cm)	(cm <sup>2</sup> /s)
1	2	1	14	3,14	0,01	2,082x 10 <sup>-6</sup>
2	2	2	13	3,14	0,01	1,106 x 10 <sup>-6</sup>
3	2	3	12	3,14	0,012	1,199x 10 <sup>-7</sup>
4	2	4	11	3,14	0,014	2,364x 10 <sup>-7</sup>
5	2	5	10	3,14	0,014	3,438 x 10 <sup>-7</sup>

Permeabilitas merupakan kecenderungan atau kemampuan suatu membrane untuk meneruskan suatu cairan ( pada penelitian adalah methanol) melalui pori-pori yang dimiliki. Dari tabel diatas menunjukkan penambahan penambahan filler dan crosslinker menurunkan permeabilitas membran. komposisi crosslinker yang tinggi (14%) meningkatkan globule, sehingga meningkatkan *micropore* yang tidak dapat ditembus oleh cairan yaitu 2,082 x 10<sup>-6</sup>. Adanya gugus sulfonate dari ASS meningkatkan ikatan dengan kitosan dan MMT sehingga

dimungkinkan struktur membran dan distribusi pori menjadi seragam. Sebaliknya penurunan AAS sebagai *crosslinker* meningkatkan pembentukan mocupore pada membran polimer. Tetapi pemambahan *filler* juga meningkatkan permeabilitas methanol peningkatan konsentrasi ASS memberikan gugus aktif -OH yang berikatan hydrogen dengan gugus -NH<sub>2</sub> dari amina. Sehingga mampu menahan molekul air pada membran.



Gambar 4. Mekanisme ikatan kimia membran CS-MMT/ASS (Caetano et all 2013)

### 3.4 Uji Tarik Membran Komposit CS-MMT/ASS

Uji Tarik bermaksud untuk menganalisis karakteristik mechanik dari polimer CS-MMT/ASS alat yang digunakan pada uji ini adalah *ultimate tensile strength* (stograph VG 10-E). hasil uji ini dipaparkan pada tabel 3 di bawah ini.

**Tabel 3. Break elongation, tensile strength, dan modulus elastisitas dari membran komposit**

Variasi NO.	komposisi Membran			Break Elongation	Tensile strength	Modulus elastisitas
	CS (gram)	%MMT	%ASS	%	MPa	MPa
1	2	1	14	6,48	103,2	2450,3
2	2	2	13	10,76	102,6	2590,5
3	2	3	12	5,08	101,3	2692,7
4	2	4	11	5,27	100,1	2135,4
5	2	5	10	16,72	79,1	1987,4

Dari Tabel 3 di atas diperoleh data yaitu membran dengan komposisi CS-MMT/ASS berturut turut 2;3;12 memiliki karakteristik mekanik terbaik disebabkan *valuew* modulusnya tertinggi. Hal tersebut dikarenakan komposisi yang seimbang antara matrik, *filler* serta *crosslinker* sehingga gugus aktif memungkinkan peningkatan sifat mekanik dari membran.

### Kesimpulan

Komposisi Membran komposit berhasil dilakukan dengan variasi terbaik adalah CS : MMT : ASS berturut turut 2 : 3 : 12 dengan Water Uptake dan methanol uptake berturut turut 94,78 : 30,35, serta modulus elastisitas sebesar 2692,7

## Referensi

- Ariyaskul, A., Huang, R., & Douglas, P. (2006). Blended Chitosan and Polyvinyl alcohol Membranes for The Pervaporation Dehydration of Isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280, 815-823.
- Shalahudin Nur Ayyubi S.N , Admaja L (2020) Pengaruh Variasi Konsentrasi Montmorillonit Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Kitosan/PVA/MMT Untuk Aplikasi DMFC Walisongo Journal of Chemistry Vol. 3 No. 1 (2020), 1-9
- Caetano, CS, Caiado, M, Farinha, J, Fonseca, IM, Ramos, A M, Vital, J & Castan heiro, (2013), "Esterification of Free Acid Over Chitosan with Sulfonic Acid Group", *Chemical Engineering Journal*, 230, 567-572.
- Czubenko, J., & Pieróg, M. (2010). State of Water in Citrate Crosslinked Chitosan Membrane . *Polymers*, XV.
- Fu T, Cui Z, Zhong S, Shi Y, Zhao C, Zhang G, Shao K, Na H, Xing W, (2008), "Sulfonated poly (ether ether ketone)/clay-SO<sub>3</sub>H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 185, hal. 32-39.
- Safitri, G.A, Santoso E. (2016). Perbandingan Variasi Komposisi PVA/Kitosan terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrat. *Jurnal Sains Dan Seni Its* Vol. 5, No.1, 2337-3520.
- Gosalawit, R, Suwabun, C, Sergey, S, Suzana, P Nunes, (2008), "Sulfonated montmorillonite -sulfonated poly (ether-ether-ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs)", *Journal of Membrane Science*, Vol. 323, hal.337–346.
- Handayani, S. (2008), *Membran ElektrSolit Berbasis Polieter-Eter Keton Tersulfonasi Untuk Direct Methanol Fuel Cell Suhu Tinggi*, Disertasi, Universitas Indonesia, Depok.
- Kedang,Y.I, Atmaja L (2017) Fabrikasi Membran Komposit Berbasis Kitosan/ Asam Sulfosuksinat Dengan Filler Nanomontmorillonit. Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Tesis
- Khan, T. A., Peh, K. K. and Ch'ng, H. S. (2002) 'Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods', *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(3), pp. 205-212
- Li YS, Zhao TS &Yang WW, (2010), "Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, hal. 656-5665.
- Lufrano. F, V Baglio, P Staiti, V Antonucci, AS Arico, (2013), "Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 243, hal. 519-534
- Nesic, A. R., S. J. Velickovic, & D. G. Antonovic. 2012. Characterization of Chitosan/ montmorillonite Membranes as Adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210: 256-263
- Palani, P., Abidin, K., Kannan, R., Sivakumar, M., & Wang, F. (2014). Improvement of Proton Conductivity Nanocomposite Polyvinyl alcohol (PVA)/Chitosan (CS) Blend Membranes. *RSC Advances*.
- Permana Dian, Muhammad Purwanto, La Ode Ahmad Nur Ramadhan, and Lukman Atmaja(2015)" synthesis and characterization of chitosan/phosphotungstic acid Montmorillonite modified by silane for DMFC membrane", *Indones. J. Chem.*, 2015, Vol.15 (3), hal. 218–225.
- Tohidian, M, Ghaffarian, S, R,Seyed Emadodin, Shakeri, Erfan Dashtimoghadam,Mahdi, M, Hasani, S, (2013), "Organically modified montmorillonite andchitosan-phosphotungstic acid complex nanocomposites as highperformance membranes for fuel cell applications", *J Solid StateElectrochem*, Vol.17, hal. 2123-2137.
- Wu CM, Xu TW, Liu JS, (2006),"Charged Hybrid Membranes by Sol-Gel Approach; Present States and Future Perspectives In: Newman AM, editor, Focus on Solid states Chemistry, Charged Hybrid Membranes by Sol-Gel Approach; Present States and Future Perspectives, NY, USA: Nova Sciences Publishers Inc; pp. 1-44.
- Wu, H, Zheng, B, Zheng, X, Wang, J, Yuan, W, Jiang, Z, (2007),"Surface modified zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell" *Journal of Power Sources*, 173, 842-852.

Xiong, Y., Fang, J., Zeng, H., & Liu, L. (2008). Preparation and Characterization of Cross-linked Quaternized Poly(vinyl alcohol) Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Membrane Science*, 319- 325.

Yang, C, C, (2011), "Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/montmorillonite/poly (styrene sulfonic acid) proton-conducting composite membranes for direct methanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36, hal.4419-4431.