

Membran Berbasis Biopolimer untuk Aplikasi DMFC (Direct Methanol Fuel Cell): Kajian Mekanisme, Modifikasi, dan Prospek Masa Depan

Muhammad Nur Alam¹*

¹Jurusan Kimia, Universitas Negeri Makassar, Indonesia

ARTICLE INFORMATION

Received: 02 September 2025

Accepted: 13 Oktober 2025

Published: 31 Oktober 2025

KEYWORD

Membran; Biopolimer, Sel bahan Bakar

Membrane, Biopolymer, Fuel Cell

CORRESPONDING AUTHOR

Nama : Muhammad Nur Alam

Address: Jalan Mannuruki 13

E-mail : m.nur.alam@unm.ac.id

No. Tlp : +6285294880569

ABSTRACT

Meningkatnya kebutuhan akan sistem konversi energi yang berkelanjutan telah mendorong penelitian intensif terhadap membran penukar proton berbasis biopolimer sebagai alternatif potensial membran perfluorosulfonic acid (PFSA) komersial untuk aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Studi ini mensintesis temuan dari lima belas publikasi terbaru yang mengkaji membran berbasis chitosan, selulosa, dan nanocellulose yang dimodifikasi melalui proses sulfonasi, crosslinking, penambahan nanofiller, serta pembentukan hibrida polielektrolit. Secara umum, membran biopolimer termodifikasi menunjukkan peningkatan konduktivitas proton dalam kisaran 10^{-3} – 10^{-2} S/cm serta penurunan permeabilitas metanol hingga satu hingga dua orde lebih rendah dibandingkan Nafion, yang terutama disebabkan oleh terbentuknya jalur difusi berliku dan domain ionik yang lebih terorganisasi. Sejumlah studi juga melaporkan nilai open circuit voltage (OCV) yang lebih tinggi daripada membran PFSA akibat berkurangnya penetrasi metanol, meskipun densitas daya maksimum masih lebih rendah karena hambatan transport proton dan keterbatasan stabilitas jangka panjang. Evaluasi durabilitas menunjukkan bahwa membran yang diperkuat nanofiller atau difungsionalisasi secara kimia memiliki ketahanan oksidatif dan termal yang lebih baik, tetapi tetap mengalami degradasi performa setelah siklus hidrasi-dehidrasi berulang. Secara keseluruhan, bukti kolektif ini menegaskan bahwa meskipun tantangan masih ada, membran berbasis biopolimer menunjukkan prospek kuat sebagai kandidat generasi baru yang lebih ekonomis, ramah lingkungan, dan kompetitif untuk aplikasi DMFC.

The growing demand for sustainable energy conversion systems has intensified research on biopolymer-based proton exchange membranes as potential alternatives to commercial perfluorosulfonic acid (PFSA) materials for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) applications. This study synthesizes findings from fifteen recent publications exploring chitosan-, cellulose-, and nanocellulose-derived membranes modified through sulfonation, crosslinking, nanofiller incorporation, and hybrid polyelectrolyte assembly. Across the literature, modified biopolymer membranes consistently demonstrate improved proton conductivity within the range of 10^{-3} – 10^{-2} S/cm and substantially reduced methanol permeability—often one to two orders of magnitude lower than Nafion—owing to the formation of tortuous diffusion pathways and enhanced ionic domains. Several studies also report higher open circuit voltage (OCV) compared with PFSA membranes, attributable to suppressed methanol crossover, although peak power densities generally remain lower due to residual proton-transport resistance and limited long-term durability. Stability evaluations indicate that nanofiller-reinforced and chemically functionalized membranes exhibit improved oxidative and thermal robustness, yet still experience performance degradation under repeated hydration–dehydration cycling. Overall, the collective evidence underscores the significant progress and remaining challenges in developing biopolymer-based membranes capable of achieving a favorable balance between conductivity, selectivity, and operational durability, positioning them as promising candidates for next-generation low-cost and environmentally benign DMFC systems.

PENDAHULUAN

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) telah menarik perhatian sebagai salah satu kandidat teknologi sel bahan bakar yang menjanjikan untuk perangkat portabel, sistem cadangan daya, maupun aplikasi stasioner kecil. Dalam DMFC, membran penukar proton (Proton Exchange Membrane) memainkan peran kunci: membran ini tidak hanya menyalurkan proton dari anoda ke katoda, tetapi juga harus mencegah permeasi metanol (methanol crossover) agar efisiensi dan stabilitas sel tetap terjaga (Loske et al., 2020; Regenspurg et al., 2024). Membran komersial saat ini, misalnya membran berbasis perfluorosulfonik asam (PFSA) seperti Nafion memang menawarkan konduktivitas proton dan stabilitas kimia/mekanik yang baik. Namun demikian, membran-membran ini memiliki kelemahan signifikan ketika diaplikasikan pada DMFC, di antaranya permeabilitas metanol yang relatif tinggi, biaya tinggi, dan rentang suhu operasi yang terbatas (Kim et al., 2016; Lang et al., 2025).

Sebagai alternatif yang lebih berkelanjutan dan berbiaya lebih rendah, membran berbasis biopolimer yaitu polimer dari sumber biologis seperti Chitosan, Selulosa (termasuk selulosa termodifikasi/derivatif), serta biopolimer alami lainnya mulai diperhatikan. Biopolimer ini memiliki kelebihan dari segi ketersediaan bahan baku, biaya, sifat terbarukan/biodegradable, serta potensi kemudahan modifikasi kimia untuk mengatur jalur proton dan permeabilitas molekul kecil (Jasim et al., 2025; Rossary et al., 2025). Namun, dalam bentuk alami (pristine), biopolimer sering kali belum memenuhi persyaratan kinerja untuk DMFC, misalnya membran chitosan asli umumnya memiliki konduktivitas proton yang rendah, permeabilitas metanol masih tinggi, serta stabilitas termal dan mekanik yang terbatas. Karenanya, banyak penelitian yang mengarah pada modifikasi dan rekayasa material membran, antara lain melalui penambahan filler anorganik (seperti silika, oksida logam, zeolit), penggabungan dengan polimer lain, crosslinking, sulfonasi atau doping asam, dan penggunaan komposit ataupun struktur berlapis dengan tujuan meningkatkan konduktivitas proton, mengurangi methanol crossover, serta memperkuat stabilitas fisik-kimia membran (Panda et al., 2015; Taaca et al., 2023).

Sebagai contoh, membran berbasis selulosa atau derivatifnya telah dilaporkan menunjukkan potensi menjanjikan karena sifat hidrofilik, kemudahan modifikasi kimia, serta stabilitas mekanik dan termal yang lebih baik dibanding biopolimer mentah meskipun tetap harus dioptimasi agar tidak terjadi penyerapan air atau swelling berlebihan. Sedangkan untuk membran chitosan, modifikasi dengan filler seperti silika, TiO₂, atau material anorganik lain telah terbukti menurunkan permeabilitas metanol sekaligus meningkatkan konduktivitas proton dan stabilitas membran.

Dalam konteks tersebut, sangat relevan dan mendesak untuk meninjau secara komprehensif sistem membran berbasis biopolimer untuk DMFC meliputi mekanisme transport proton dan metanol, berbagai pendekatan modifikasi dan rekayasa material, serta peluang dan tantangan ke depan. Oleh sebab itu, artikel review ini menjadi penting untuk menyatukan temuan-temuan, mengidentifikasi gap penelitian, dan mengarahkan upaya riset ke arah pengembangan membran yang lebih efisien, berkelanjutan, dan layak aplikasi praktis.

METODE

Metode penyusunan artikel review ini menggabungkan pendekatan systematic literature review dengan analisis narrative synthesis untuk memperoleh pemahaman komprehensif mengenai perkembangan, mekanisme, modifikasi, serta prospek masa depan membran berbasis biopolimer untuk aplikasi Direct Methanol Fuel Cells (DMFC). Proses penelusuran literatur dilakukan sepanjang periode September–Desember 2025 melalui beberapa basis data ilmiah internasional yang paling relevan, yaitu Scopus, Web of Science, ScienceDirect, SpringerLink, Wiley Online Library, dan MDPI. Kata kunci yang digunakan mencakup kombinasi frasa seperti biopolymer membrane, biomass-based membrane, proton exchange membrane, direct methanol fuel cell, methanol crossover, chitosan membrane, cellulose-based PEM, dan membrane modification for DMFC. Pencarian dilakukan menggunakan operator Boolean (AND/OR) serta filter tahun publikasi untuk memperoleh perkembangan riset terkini. Tahap seleksi artikel dilakukan melalui tiga langkah: (1) penyaringan judul dan kata kunci, (2) pemeriksaan abstrak, dan (3) penilaian isi penuh (full-text assessment) untuk memastikan kesesuaian topik. Setiap artikel yang memenuhi syarat kemudian diklasifikasikan ke dalam beberapa kategori tematik, yaitu: (a) jenis biopolimer dasar (chitosan, selulosa, lignin, biokomposit), (b) teknik modifikasi membran (sulfonasi, crosslinking, polymer blending, nanoparticle reinforcement, multilayer design), (c)

mekanisme transport proton dan hambatan metanol, dan (d) performa membran dalam pengujian DMFC (proton conductivity, methanol permeability, selectivity, durability).

HASIL & PEMBAHASAN

Karakteristik Dasar Biopolimer sebagai Bahan Membran DMFC

Berbagai jenis biopolimer yang berasal dari biomassa terutama chitosan, selulosa, lignin, dan biopolimer komposit lainnya menunjukkan potensi signifikan sebagai alternatif membran DMFC yang lebih ramah lingkungan, ekonomis, dan berkelanjutan sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 1. Chitosan menjadi biopolimer yang paling banyak diteliti karena memiliki gugus amino dan hidroksil yang memungkinkan modifikasi kimia lebih lanjut. Struktur semikristalin chitosan memberikan stabilitas mekanik yang cukup baik, namun konduktivitas protonnya dalam kondisi kering relatif rendah sehingga membutuhkan aktivasi atau modifikasi tambahan (Gebru & Das, 2017; Jonkers et al., 2024; Junker et al., 2023; Li et al., 2019).

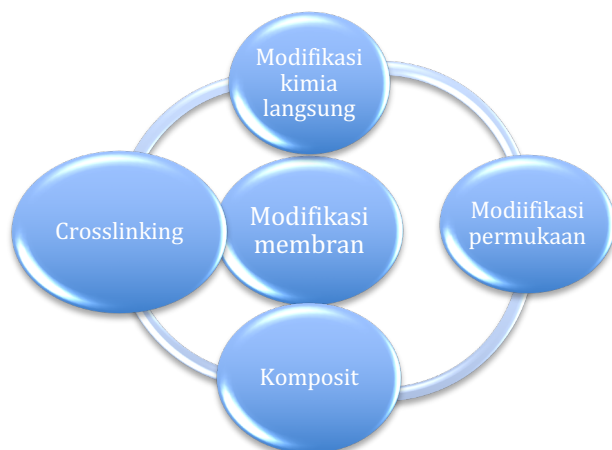
Selulosa dan turunannya (selulosa asetat, carboxymethyl cellulose, nanocellulose) menawarkan sifat mekanik yang lebih unggul, kestabilan termal yang baik, serta kemampuan membentuk jaringan hidrogen yang mendukung transport proton. Namun, tantangan utamanya terletak pada fenomena swelling berlebihan ketika berada dalam lingkungan berair, yang dapat meningkatkan permeabilitas metanol. Lignin, sebagai komponen aromatik dari biomassa, menyediakan kekuatan struktural dan sifat hidrofobik yang bermanfaat untuk menekan methanol crossover, meskipun proses pemurnian dan fungsionalisasinya masih memerlukan pengembangan lebih lanjut (Chen et al., 2015; Koyuncu et al., 2023).

Secara umum, biopolimer murni belum mampu mencapai performa yang sebanding dengan membran komersial PFSA seperti Nafion, tetapi keberadaan gugus fungsional alami pada biopolimer memungkinkan rekayasa yang jauh lebih fleksibel dibandingkan polimer sintesis konvensional.

Tabel 1. Perbandingan karakteristik berbagai jenis biopolimer untuk aplikasi membran

Biopolimer	Karakteristik Utama	Kelebihan	Kekurangan
Kitosan	Memiliki gugus amino dan hidroksil; struktur semi-kristalin	Mudah dimodifikasi secara kimia	Tidak stabil pada suhu tinggi
Selulosa	Polimer dengan struktur linier; membentuk jaringan ikatan hidrogen	Sifat mekanik tinggi dan tahan terhadap suhu tinggi	Kelarutan rendah, sulit untuk dimodifikasi dalam keadaan murni selulosa
Lignin	Polimer aromatik kompleks; bersifat lebih hidrofobik	Struktur kaku meningkatkan kekuatan	Fleksibilitas rendah
Pati	Memiliki gugus amino dan hidroksil, bersifat lebih amorf	Mudah dimodifikasi, kelarutan tinggi	Sifat mekanik rendah, tidak tahan suhu tinggi
Komposit	Kombinasi dua atau lebih biopolimer atau filler anorganik	Memungkinkan tuning sifat secara fleksibel	Memerlukan optimasi komposisi dan kompatibilitas antar-komponen

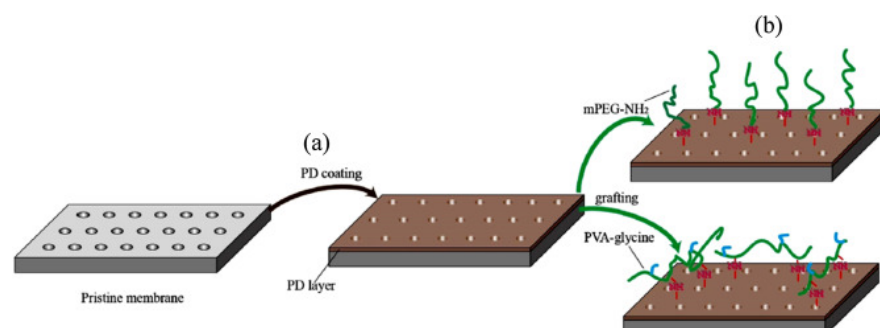
Kajian literatur menunjukkan bahwa hampir seluruh penelitian terkini mengenai membran biopolimer untuk DMFC berfokus pada modifikasi struktur dan komposisi untuk meningkatkan konduktivitas proton sekaligus menekan permeabilitas metanol. Secara garis besar, strategi modifikasi dapat dibagi menjadi empat kategori utama sebagaimana terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Berbagai jenis modifikasi membran

Modifikasi kimia langsung

Modifikasi kimia langsung seperti sulfonasi, fosfonasi, atau introduksi gugus asam kuat yang mampu menciptakan jalur proton yang lebih efisien. Sulfonasi chitosan adalah salah satu pendekatan paling umum dan terbukti meningkatkan konduktivitas proton beberapa kali lipat. Penerapan modifikasi kimia langsung pada biopolimer seperti chitosan telah menjadi strategi utama untuk meningkatkan kinerjanya sebagai membran elektrolit pada sistem Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Di antara berbagai pendekatan, sulfonasi merupakan metode yang paling luas digunakan karena gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$) mampu meningkatkan densitas situs asam yang berperan sebagai pusat transport proton (Du et al., 2018; Livazovic et al., 2015; Niu et al., 2018). Sejumlah studi melaporkan bahwa sulfonasi chitosan mampu meningkatkan konduktivitas proton hingga satu hingga dua ordo magnitudo dibandingkan chitosan murni, terutama melalui mekanisme Grotthuss yang lebih efisien akibat terbentuknya jaringan hidrogen yang lebih kontinu. Penelitian oleh Li et al. dan Zhang et al. menunjukkan bahwa penambahan gugus sulfonat tidak hanya meningkatkan jumlah proton carrier, tetapi juga meningkatkan kemampuan hidrasi membran sehingga jalur migrasi proton menjadi lebih stabil dalam kondisi operasional DMFC.



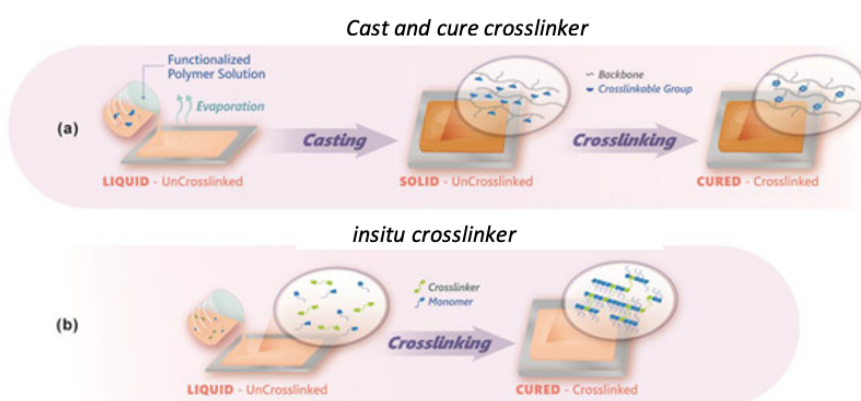
Gambar 2. Modifikasi membran murni dengan metode pelapisan langsung menggunakan PVA dan PEG

Selain sulfonasi, fosfonasi chitosan juga banyak diteliti karena gugus fosfonat ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) memiliki sifat keasaman yang kuat dan stabilitas termal lebih tinggi dibanding gugus sulfonat. Beberapa studi

perbandingan menunjukkan bahwa membran chitosan dengan modifikasi fosfonasi menghasilkan stabilitas jangka panjang yang lebih baik pada suhu operasi menengah, meskipun peningkatan konduktivitas protonnya cenderung lebih moderat daripada sulfonasi. Gambar 2 menunjukkan membran murni chitosan yang dimodifikasi dengan pelapisan PVA dan PEG secara langsung memiliki struktur yang lebih kaku dan ketahanan kimia lebih baik terhadap lingkungan oksidatif yang umum dalam DMFC. Namun, gugus fosfonat memiliki kecenderungan berinteraksi kuat dengan jaringan polimer sehingga dapat mengurangi fleksibilitas membran jika konsentrasinya terlalu tinggi, sehingga optimasi derajat substitusi menjadi faktor yang sangat penting (Jia et al., 2022; Turk et al., 2025; Zhu et al., 2022). Pendekatan lain yang semakin berkembang adalah introduksi berbagai gugus asam kuat lainnya—seperti asam karboksilat terkonjugasikan, heteropoli-asam, atau anion superasid—yang berfungsi meningkatkan jumlah situs proton donor sekaligus menstabilkan struktur mikrofasa membran. Beberapa laporan menunjukkan bahwa kombinasi modifikasi, misalnya sulfonasi ganda dengan penggabungan heteropoli-asam, mampu menghasilkan membran hibrida dengan konduktivitas proton yang mendekati Nafion namun dengan permeabilitas metanol yang jauh lebih rendah (Figueiredo et al., 2025; Tang et al., 2022; Tijing et al., 2015; Zhang et al., 2016). Secara umum, hasil-hasil ini menegaskan bahwa modifikasi kimia langsung memberikan jalur strategis untuk mentransformasi chitosan dari biopolimer konvensional menjadi kandidat unggul membran DMFC berperforma tinggi. Walaupun tantangan seperti stabilitas kimia jangka panjang dan kontrol swelling masih menjadi isu penting, akumulasi bukti dari berbagai penelitian menunjukkan bahwa rekayasa gugus fungsional mampu meningkatkan fungsi transport proton secara signifikan tanpa mengorbankan keberlanjutan material.

Crosslinking fisik maupun kimia

Crosslinking bertujuan memperkuat struktur jaringan polimer sehingga mengurangi swelling dan difusi metanol. Agen crosslinking seperti glutaraldehyde, epichlorohydrin, atau asam organik dilaporkan dapat meningkatkan stabilitas dimensional tanpa menghambat jalur transport proton secara signifikan. Penambahan nanofiller anorganik, seperti SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , zeolit, graphene oxide, atau montmorillonite. Nanofiller tidak hanya menciptakan jalur difusi yang lebih tortuous bagi molekul metanol tetapi juga dapat meningkatkan retensi air, kekuatan mekanik, dan stabilitas termal membran. Desain komposit dan multilayer, yang menggabungkan dua atau lebih biomaterial atau memisahkan lapisan konduksi proton dan lapisan penghalang metanol. Membran berbasis selulosa–chitosan atau chitosan–nanocellulose merupakan contoh pendekatan hibrida yang menunjukkan peningkatan sifat selektivitas (rasio konduktivitas proton terhadap permeabilitas metanol). Tren terkini memperlihatkan bahwa kombinasi beberapa strategi modifikasi (misalnya sulfonasi + nanofiller + crosslinking) menghasilkan peningkatan performa yang jauh lebih signifikan dibandingkan pendekatan tunggal (Wang et al., 2018; Xu et al., 2019).



Gambar 3. Pendekatan modifikasi membran secara crosslinking

Gambar 3 menunjukkan dua pendekatan utama dalam proses crosslinking membran polimer, yaitu *cast-and-cure crosslinking* dan *in-situ crosslinking*, yang masing-masing melibatkan tahapan dan mekanisme pembentukan jaringan ikatan silang yang berbeda. Pada metode *cast-and-cure*, larutan polimer yang telah difungsionalisasi dituangkan ke atas substrat dalam kondisi cair (*liquid-uncrosslinked*), kemudian mengalami proses casting melalui penguapan pelarut. Setelah terbentuk film padat (*solid-uncrosslinked*), tahap berikutnya adalah perlakuan curing menggunakan agen crosslinker atau metode aktivasi tertentu (misalnya pemanasan, radiasi UV, atau katalis kimia) yang memungkinkan gugus aktif pada tulang punggung polimer saling berikatan. Pada kondisi akhir (*cured-crosslinked*), membran berubah menjadi struktur tiga dimensi yang lebih stabil, memiliki ketahanan mekanik yang lebih tinggi, serta sifat transport yang lebih terkontrol (Xiang et al., 2022a, 2022b).

Sebaliknya, metode *in-situ crosslinking* menggabungkan proses pembentukan film dan reaksi crosslinking secara simultan. Dalam pendekatan ini, agen crosslinker dan monomer reaktif sudah dicampurkan langsung ke dalam larutan polimer sejak awal dalam kondisi cair. Ketika film dicetak dan mengalami proses pengeringan atau aktivasi, reaksi *crosslinking* berlangsung secara spontan atau terkatalisis di dalam matriks polimer yang sedang membentuk struktur padat. Tahap akhir menghasilkan film *ter-crosslink* secara langsung (*cured-crosslinked*) tanpa memerlukan proses curing terpisah. Metode ini umumnya memberikan distribusi *crosslink* yang lebih merata dan dapat meningkatkan homogenitas struktur membran (Batool et al., 2021).

Kinerja Membran dalam Aplikasi DMFC

Kinerja membran berbasis biopolimer umumnya dievaluasi melalui empat parameter utama: konduktivitas proton, permeabilitas metanol, selektivitas, dan stabilitas jangka panjang. Literatur menunjukkan bahwa setelah dimodifikasi, membran biopolimer mampu mencapai konduktivitas proton dalam kisaran 10^{-3} – 10^{-2} S/cm, mendekati nilai beberapa membran PFSA tingkat menengah. Sebaliknya, permeabilitas metanol menurun secara signifikan hingga satu atau dua orde lebih rendah dibandingkan Nafion dalam beberapa formulasi komposit, yang menjadi pencapaian penting mengingat methanol crossover adalah hambatan utama dalam DMFC.

Pada pengujian kinerja sel, beberapa membran biopolimer termodifikasi menunjukkan open circuit voltage (OCV) yang lebih tinggi daripada Nafion, disebabkan oleh penetrasi metanol yang lebih rendah. Namun, densitas daya puncak (peak power density) masih cenderung lebih rendah dibandingkan membran komersial, terutama akibat hambatan internal proton yang masih lebih besar serta degradasi sifat pada operasi jangka panjang.

Stabilitas membran selama operasi termal dan elektrokimia jangka panjang juga menjadi fokus pembahasan. Chitosan termodifikasi dan selulosa berlapis nanofiller menunjukkan peningkatan ketahanan oksidatif, tetapi beberapa studi melaporkan penurunan performa setelah siklus hidrasi–dehidrasi berulang. Hal ini menandakan perlunya pendekatan modifikasi yang mampu menjaga integritas jaringan polimer pada lingkungan berair dan asam.

Jenis modifikasi	membran/ Parameter utama (σ, permeabilitas metanol)	Temuan utama
Chitosan–silica composite (silika sebagai nanofiller)	Proton conductivity & IEC dilaporkan; permeabilitas metanol menurun—nilai spesifik di makalah.	Penambahan silika menurunkan methanol crossover dan meningkatkan karakteristik fisik-kimia chitosan untuk DMFC.
Chitosan + polyaniline/SiO ₂ (CS-PAni/SiO ₂) hybrid composite	$\sigma \approx 8.39 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (80°C, kondisi penuh hidrasi); data kinerja sel dilaporkan.	Komposit menunjukkan konduktivitas proton mendekati 10^{-2} S/cm pada suhu tinggi; nanofiller meningkatkan konduktivitas sekaligus menekan permeabilitas methanol.

Jenis modifikasi	membran/ Parameter utama	(σ , permeabilitas metanol)	Temuan utama
Selulosa (sulfated cellulose) — crosslinked	tersulfat	Dilaporkan σ dan permeabilitas menurun; angka tersedia pada teks.	Sulfonasi/crosslinking pada selulosa menghasilkan jalur proton lebih baik dengan methanol crossover yang rendah; cocok sebagai IEM alternatif.
Review: modifikasi untuk PEM DMFC	berbagai selulosa (σ , permeabilitas)	Ringkasan data banyak studi — lihat tabel ringkasan di makalah.	Menyimpulkan selulosa termodifikasi berpotensi menekan methanol crossover sambil mempertahankan stabilitas mekanik.
Cellulose nanocomposite	acetate dengan TiO ₂ -fungsional fosfor	σ dan permeabilitas yang membaik dilaporkan; peningkatan pada kestabilan termal.	TiO ₂ /functionalization meningkatkan retensi air terkendali dan menurunkan methanol permeability, sehingga kinerja DMFC membaik.
Chitosan diisi silika dari abu minyak sawit (POFA)		Methanol permeability sangat rendah (laporan: 0.00027 mg·cm ² ·s ⁻¹ pada kondisi studi); IEC $\approx$ 1.56 mmol·g ⁻¹ .	Komposit chitosan-silika menunjukkan potensi nyata sebagai PEM DMFC dengan methanol crossover yang jauh lebih rendah.

Potensi Masa Depan

Berdasarkan kesenjangan penelitian tersebut, terdapat beberapa arah prospektif yang dapat diprioritaskan untuk pengembangan membran biopolimer generasi berikutnya. Pertama, inovasi desain komposit multikomponen—misalnya integrasi biopolimer dengan nanofiber, struktur sandwich multilayer, atau pendekatan biomimetik—diprediksi memberikan peningkatan signifikan dalam hal selektivitas dan stabilitas. Pendekatan ini meniru struktur jaringan biologis yang secara alamiah memiliki jalur transport ion yang efisien sekaligus penghalang difusi molekul besar. Kedua, pemanfaatan pendekatan green chemistry dalam modifikasi biopolimer (misalnya penggunaan agen crosslinking alami, pelarut ramah lingkungan, atau polimerisasi berbasis enzim) berpotensi meningkatkan aspek keberlanjutan sekaligus mengurangi toksisitas residu membran. Ketiga, perkembangan computational materials design seperti density functional theory (DFT) dan molecular dynamics simulation akan semakin penting dalam memahami mekanisme transport ion pada struktur biopolimer kompleks. Pendekatan prediktif seperti ini memungkinkan perancangan membran dengan parameter fungsional yang dioptimasi, sebelum dilakukan sintesis eksperimental.

Keempat, integrasi teknologi fabrikasi seperti elektrospinning, casting berbasis nanofiber, dan 3D printing membuka peluang baru untuk menciptakan membran dengan struktur pori terkontrol, orientasi serat tertentu, atau gradien komposisi yang meningkatkan jalur transport proton. Kelima, penelitian masa depan perlu memasukkan evaluasi ekonomi dan analisis siklus hidup (LCA) untuk menilai kelayakan komersial membran biomassa dibandingkan membran PFSA konvensional. Aspek ini penting untuk menghubungkan penelitian laboratorium dengan kebutuhan industri energi bersih.

KESIMPULAN

Membran berbasis biopolimer merupakan salah satu kandidat material paling menjanjikan dalam pengembangan membran DMFC yang lebih berkelanjutan, terbarukan, dan ramah lingkungan. Biopolimer seperti chitosan, selulosa, lignin, dan turunannya menunjukkan potensi besar karena kemudahan modifikasi kimia, keberlimpahan sumber, serta fleksibilitas struktur polimernya. Berbagai strategi modifikasi, termasuk sulfonasi, crosslinking, integrasi nanofiller, dan desain komposit multilayer, terbukti memberikan peningkatan signifikan dalam sifat transport dan stabilitas membran. Namun, tantangan besar masih harus diatasi, terutama terkait kestabilan jangka panjang, trade-off antara konduktivitas proton dan permeabilitas metanol, serta kurangnya standar karakterisasi performa. Integrasi pendekatan eksperimental dengan simulasi komputasi, desain material berbasis biomimetik, dan metode fabrikasi modern diperkirakan akan menjadi kunci dalam menghasilkan membran biomassa generasi baru yang mampu bersaing dengan membran komersial PFSA. Secara keseluruhan, kajian ini menegaskan bahwa pengembangan membran biopolimer untuk DMFC berada pada fase yang sangat progresif, dengan prospek kuat menuju aplikasi praktis apabila tantangan teknis dan ilmiah dapat diatasi melalui riset multidisipliner dan pendekatan desain material yang lebih terintegrasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Batool, M., Shafeeq, A., Haider, B., & Ahmad, N. M. (2021). Tio₂ nanoparticle filler-based mixed-matrix pes/ca nanofiltration membranes for enhanced desalination. *Membranes*, 11(6), 1–17. <https://doi.org/10.3390/membranes11060433>
- Chen, G. Q., Kanehashi, S., Doherty, C. M., Hill, A. J., & Kentish, S. E. (2015). Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural gas purification. *Journal of Membrane Science*, 487, 249–255. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.03.074>
- Du, X., Zhang, Z., Carlson, K. H., Lee, J., & Tong, T. (2018). Membrane fouling and reusability in membrane distillation of shale oil and gas produced water: Effects of membrane surface wettability. *Journal of Membrane Science*, 567, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.036>
- Figueiredo, A. S., Sánchez-Loredo, M. G., de Pinho, M. N., & Minhalma, M. (2025). Surface-Charge Characterization of Nanocomposite Cellulose Acetate/Silver Membranes and BSA Permeation Performance. *Membranes*, 15(2), 61. <https://doi.org/10.3390/membranes15020061>
- Gebru, K. A., & Das, C. (2017). Preparation and characterization of CA–PEG–TiO₂ membranes: Effect of PEG and TiO₂ on morphology, flux and fouling performance. *Journal of Membrane Science and Research*, 3(2), 90–101. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2016.22820>
- Jasim, S. A., Al Maimuri, N. M. L., Hashim, A., Abbas, M. H., Hadi, A., & Ibrahim, H. (2025). Fabrication and Enhancing the Features of Chitosan/SnO₂-ZnO Nanocomposites Films for Optoelectronics and Biological Applications. *Trends in Sciences*, 22(10), 10534. <https://doi.org/10.48048/tis.2025.10534>
- Jia, X., Li, K., Wang, B., Zhao, Z. C., Hou, D., & Wang, J. (2022). Membrane cleaning in membrane distillation of reverse osmosis concentrate generated in landfill leachate treatment. *Water Science and Technology*, 85(1), 244–256. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.614>
- Jonkers, W. A., de Vos, W. M., & te Brinke, E. (2024). Asymmetric polyelectrolyte multilayer membranes: Influence of bottom section polycation on layer growth and retention mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 698. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122577>
- Junker, M. A., te Brinke, E., Vall Compte, C. M., Lammertink, R. G. H., de Grooth, J., & de Vos, W. M. (2023). Asymmetric polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes: Structural

- characterisation via transport phenomena. *Journal of Membrane Science*, 681. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121718>
- Kim, D. W., Choi, J., Kim, D., & Jung, H.-T. (2016). Enhanced water permeation based on nanoporous multilayer graphene membranes: the role of pore size and density. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(45), 17773–17781. <https://doi.org/10.1039/C6TA06381K>
- Koyuncu, I., Eryildiz, B., Kaya, R., Karakus, Y., Zakeri, F., Khataee, A., & Vatanpour, V. (2023). Modification of reinforced hollow fiber membranes with WO₃ nanosheets for treatment of textile wastewater by membrane bioreactor. *Journal of Environmental Management*, 326. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116758>
- Lang, M., Luo, J., Wan, Y., Wang, X., Chen, X., & Zeng, G. (2025). Dual-functional reverse osmosis membranes: A novel Approach to Combat biofouling with enhanced antibacterial and Antiadhesion properties. *Journal of Membrane Science*, 718, 123699. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.123699>
- Li, S., Luo, J., Hang, X., Zhao, S., & Wan, Y. (2019). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by nanofiltration membranes: Rejection and fouling mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 582, 264–273. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2019.04.008>
- Livazovic, S., Li, Z., Behzad, A. R., Peinemann, K. V., & Nunes, S. P. (2015). Cellulose multilayer membranes manufacture with ionic liquid. *Journal of Membrane Science*, 490, 282–293. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.05.009>
- Loske, L., Nakagawa, K., Yoshioka, T., & Matsuyama, H. (2020). 2D nanocomposite membranes: Water purification and fouling mitigation. In *Membranes* (Vol. 10, Issue 10, pp. 1–40). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/membranes10100295>
- Niu, F., Huang, M., Cai, T., & Meng, L. (2018). Effect of Membrane Thickness on Properties of FO Membranes with Nanofibrous Substrate. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 170, 052005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/170/5/052005>
- Panda, S. R., Mukherjee, M., & De, S. (2015). Preparation, characterization and humic acid removal capacity of chitosan coated iron-oxide- polyacrylonitrile mixed matrix membrane. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 93–104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.03.007>
- Regenspurg, J. A., Jonkers, W. A., Junker, M. A., Achterhuis, I., te Brinke, E., & de Vos, W. M. (2024). Polyelectrolyte multilayer membranes: An experimental review. *Desalination*, 583. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117693>
- Rossary, M. D., Djunaedi, J. K. P., Prinasti Riyantoro, T., & Setiawati, A. (2025). Tailoring Strategy of Chitosan-based Hydrogel for Improving Wound Healing: A Systematic Review. *Trends in Sciences*, 22(11), 11023. <https://doi.org/10.48048/tis.2025.11023>
- Taaca, K. L. M., Nakajima, H., Thumanu, K., Prieto, E. I., & Vasquez, M. R. (2023). Network formation and differentiation of chitosan–acrylic acid hydrogels using X-ray absorption spectroscopy and multivariate analysis of Fourier transform infrared spectra. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147372>
- Tang, Y., Cai, Z., Sun, X., Chong, C., Yan, X., Li, M., & Xu, J. (2022). Electrospun Nanofiber-Based Membranes for Water Treatment. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 10). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14102004>
- Tijing, L. D., Woo, Y. C., Choi, J.-S., Lee, S., Kim, S.-H., & Shon, H. K. (2015). Fouling and its control in membrane distillation—A review. *Journal of Membrane Science*, 475, 215–244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.042>
- Turk, O. K., Cakmakci, M., Zengin, I. H., Karadag, D., & Yuksel, E. (2025). Improving PFAS Rejection by Ultrafiltration Membranes via Polyelectrolyte Multilayer Coating. *Membranes*, 15(6). <https://doi.org/10.3390/membranes15060172>

- Wang, Z., Wang, Z., Lin, S., Jin, H., Gao, S., Zhu, Y., & Jin, J. (2018). Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination. *Nature Communications*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04467-3>
- Xiang, J., Wang, X., Ding, M., Tang, X., Zhang, S., Zhang, X., & Xie, Z. (2022a). The role of lateral size of MXene nanosheets in membrane filtration of dyeing wastewater: Membrane characteristic and performance. *Chemosphere*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133728>
- Xiang, J., Wang, X., Ding, M., Tang, X., Zhang, S., Zhang, X., & Xie, Z. (2022b). The role of lateral size of MXene nanosheets in membrane filtration of dyeing wastewater: Membrane characteristic and performance. *Chemosphere*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133728>
- Xu, X., Zhang, H., Yu, M., Wang, Y., Gao, T., & Yang, F. (2019). Conductive thin film nanocomposite forward osmosis membrane (TFN-FO) blended with carbon nanoparticles for membrane fouling control. *Science of The Total Environment*, 697, 134050. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134050>
- Zhang, R., Liu, Y., He, M., Su, Y., Zhao, X., Elimelech, M., & Jiang, Z. (2016). Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 21, pp. 5888–5924). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cs00579e>
- Zhu, L., Guo, X., Chen, Y., Chen, Z., Lan, Y., Hong, Y., & Lan, W. (2022). Graphene Oxide Composite Membranes for Water Purification. *ACS Applied Nano Materials*, 5(3), 3643–3653. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c04322>