

PREPARASI MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS POLIAROMATIK UNTUK APLIKASI SEL BAHAN BAKAR METANOL LANGSUNG SUHU TINGGI

Sri Handayani¹, Eniya Listiani Dewi², Widodo Wahyu Purwanto³ dan
Roekmijati W. Soemantojo³

¹Jurusan Teknik Kimia, FTI - ITI

Jl. Raya Puspiptek Serpong, Tangerang 15320

²Pusat Teknologi Material - BPPT

Jl. M. H. Thamrin 8, Jakarta 10340

³Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, FT - UI

Kampus Baru UI, Depok 16424

ABSTRAK

PREPARASI MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS POLIAROMATIK UNTUK APLIKASI SEL BAHAN BAKAR METANOL LANGSUNG SUHU TINGGI. Operasi sel bahan bakar metanol langsung (*Direct Methanol Fuel Cell / DMFC*) suhu tinggi (>120 °C) mempunyai keuntungan yaitu meningkatkan reaksi baik di anoda maupun di katoda. Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi *DMFC* adalah Nafion. Kelebihan dari membran Nafion memiliki konduktivitas ionik yang tinggi tetapi kelemahannya adalah permeabilitas metanol yang tinggi, termasuk membran yang mahal dan kinerja membran menurun jika digunakan pada suhu >80 °C. Untuk hal tersebut perlu pengembangan polimer pengganti Nafion diantaranya adalah polimer aromatik yaitu polisulfon (PSf) dan polieter-eterketon (PEEK). PEEK dan PSf adalah polimer yang bersifat hidrofobik, untuk menjadi elektrolit perlu diberikan gugus sulfonat melalui proses sulfonasi. Sulfonasi PSf dilakukan setelah membuat membran terlebih dahulu, dengan memvariasikan konsentrasi asam sulfat (0,5 M dan 1 M) dan waktu sulfonasi (2 jam, 3 jam dan 4 jam) pada suhu tetap 80 °C. Sedangkan sulfonasi PEEK menggunakan asam sulfat pekat dengan variasi suhu (50 °C, 60 °C dan 70 °C) pada waktu tetap 3 jam, yang kemudian dibuat membran. Karakteristik membran elektrolit polisulfon yang tersulfonasi (sPSf) menghasilkan *swelling* air pada membran 10 % hingga 25 %, konduktivitas ionik sebesar 10⁻⁴ S/cm hingga 10⁻³ S/cm, permeabilitas metanol sebesar 10⁻⁷ cm²/detik hingga 10⁻⁶ cm²/detik dan suhu transisi *glass* membran PSf dan sPSf sebesar 220 °C dan 237 °C. Karakteristik membran elektrolit polieter eter keton yang tersulfonasi (sPEEK) menghasilkan *swelling* air pada membran 8 % hingga 28 %, konduktivitas ionik sebesar 10⁻² S/cm, permeabilitas metanol sebesar 10⁻⁷ cm²/detik hingga 10⁻⁶ cm²/detik dan suhu transisi *glass* membran PEEK dan sPEEK sebesar 187 °C dan 266 °C. Kedua polimer tersebut berpeluang untuk aplikasi *DMFC* suhu tinggi, walaupun konduktivitas ionik dari sPSf perlu ditingkatkan.

Kata kunci : Polisulfon, polieter-eter keton, sulfonasi, *DMFC* suhu tinggi

ABSTRACT

PREPARATION OF ELECTROLYTE BASED ON POLYAROMATIC FOR APPLICATION OF HIGH TEMPERATURE DIRECT METHANOL FUEL CELL. The operation of high temperature DMFC (>120 °C) has an advantage i.e. increasing reaction in anode and cathode. Recently, the most membrane used for DMFC application is Nafion. Excessively membrane of Nafion is high ionic conductivity whereas is high methanol permeability, high cost membrane and also performance of membrane will decrease at temperature higher than 80 °C. For that, developing research of polymer to substitute Nafion such as aromatic polymer (polysulfone and polyether-ether ketone) was needed. The polysulfone (PSf) and polyether-ether ketone (PEEK) are hydrophobic polymers. To form electrolyte polymer, they have to be given sulfonic acid group by sulfonation process. Firstly, sulfonation process of PSf conducted after preparation of membrane with various of sulfuric acid concentration (0.5 M and 1 M) and time of sulfonation process (2 h, 3 h, and 4 h) at 80 °C. The sulfonation process of PEEK using concentrated sulfuric acid for 3 h at desire temperature (50°C, 60 °C, and 70 °C) and then made membrane. The result showed that electrolyte membrane sulfonated polysulfone (sPSf) produces water swelling 10 % until 25 %, ionic conductivity 10⁻⁴ S/cm until 10⁻³ S/cm, methanol permeability 10⁻⁷ cm²/detik until 10⁻⁶ cm²/detik and transition temperature of PSf and sPSf 220 °C and 237 °C, respectively. Whereas electrolyte membrane sulfonated polyether ether keton (sPEEK) produces water swelling 8 % until 28 %, ionic conductivity 10⁻² S/cm, methanol permeability 10⁻⁷ cm²/s until 10⁻⁶ cm²/s and transition

temperature of PEEK and sPEEK, 187 °C until 266 °C, respectively. Both of that polymers have chance for application of high temperature DMFC, although ionic conductivity of sPSf must be increased.

Key words : Polysulfone, polyether-ether ketone, sulfonation, high temperature DMFC

PENDAHULUAN

Saat ini, penelitian terhadap sel bahan bakar metanol langsung (*Direct Methanol Fuel Cell/DMFC*) sangat gencar. Hal tersebut dilakukan untuk menjawab tantangan bagaimana meningkatkan jumlah bahan bakar cair yang dapat dikonversikan menjadi energi listrik pada kondisi suhu yang rendah 60 °C hingga 100 °C [1-2]. Berdasarkan kepada strategi operasi bahan bakar pada *DMFC* dikenal dua cara. Pertama, umpan dalam fasa cair jika *DMFC* bekerja pada suhu di bawah 100 °C, kedua adalah umpan metanol dalam bentuk gas/uap, jika *DMFC* bekerja di atas suhu 100 °C dan tekanan atmosferik. Pengembangan teknologi saat ini lebih banyak dan menguntungkan pada *DMFC* sistem suhu tinggi yaitu sekitar 120 °C hingga 160 °C, karena meningkatkan kinetika oksidasi metanol pada anoda, meningkatkan voltase sel, berpotensi untuk menghapus sistem pengaturan air [3].

Salah satu komponen utama dalam *DMFC* adalah membran elektrolit yang berfungsi sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H^+) yang dihasilkan dari reaksi di anoda menuju ke katoda dan pembatas antara kedua elektroda tersebut. Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi *DMFC* adalah Nafion (jenis fluoro polimer yang tersulfonasi). Kemampuan Nafion untuk penghantar proton sudah cukup baik, namun kekurangannya adanya permeasi metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang cukup besar, termasuk dalam polimer yang mahal dan kinerja membran Nafion menurun di atas 80°C. Untuk mengatasi hal tersebut ada dua pendekatan yaitu modifikasi Nafion dan mencari pengganti Nafion.

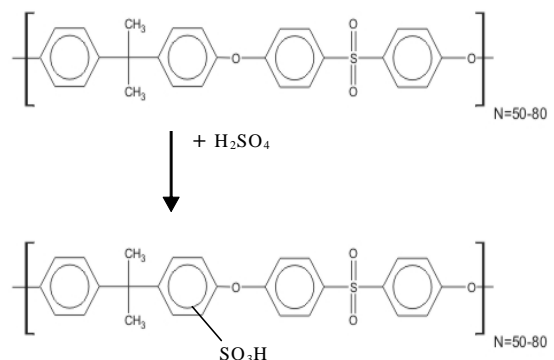
Salah satu polimer pengganti Nafion yang dapat dikembangkan adalah poliaromatik, diantaranya: polieter sulfon [4], polisulfon (PSf) [5-6], polibenzimidazol (PBI) [7], polieter-eter keton (PEEK) [8-10]. Poliaromatik tersebut adalah polimer yang bersifat hidrofobik, untuk menjadikan polimer (membran) elektrolit maka perlu dilakukan proses sulfonasi.

PEEK merupakan polimer yang bisa tahan untuk aplikasi *DMFC*, polimer tersebut juga cukup mudah dan sederhana dalam proses sulfonasi yaitu menggunakan asam sulfat pekat [9-12]. Proses sulfonasi menggunakan asam sulfat pekat dapat dilakukan pada suhu kamar hingga suhu 75 °C. Pada suhu kamar diperlukan waktu hingga > 24 jam untuk mendapat derajat sulfonasi > 50%. Sedangkan untuk suhu sulfonasi 50 °C hingga 70 °C waktu 3 jam menghasil derajat sulfonasi 68% hingga 92% [12]. Polimer ini juga mempunyai suhu transisi *glass* sekitar 150 °C [13], sehingga berpeluang untuk aplikasi *DMFC* suhu tinggi.

Selain PEEK ada juga poliaromatik yang berpeluang untuk aplikasi *DMFC* suhu tinggi yaitu polisulfon karena mempunyai suhu *glass* (T_g) sekitar 190 °C [13], memiliki sifat mekanik yang baik, kestabilan terhadap senyawa-senyawa kimia, selain itu lebih murah dibandingkan dengan Nafion.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Lufrano, zat sulfonasi (*sulfonating agent*) yang digunakan adalah *trimethylsilylsulfonat* dan *chlorosulfonic acid*, dimana zat tersebut harganya mahal dan menggunakan proses yang rumit dengan beberapa tahap yaitu *metalation-sulfination-oxidation reactions* [6]. Sedangkan penelitian yang dilakukan adalah menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) karena proses yang mudah yaitu hanya dengan proses pemanasan dan harga bahan yang relatif murah [14].

Mekanisme reaksi dari sulfonasi polisulfon adalah membran polisulfon yang direaksikan dengan *sulfonating agent* yaitu H_2SO_4 dimana pada saat penambahan *sulfonating agent* itu terjadi pemasukkan gugus sulfonat (SO_3H) pada polimer aromatik. Adapun reaksi sulfonasi polisulfon dapat dilihat pada Gambar 1 sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi sulfonasi polisulfon

Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran elektrolit yang dapat diaplikasikan dalam sistem *DMFC* suhu tinggi dengan mempelajari pengaruh waktu sulfonasi dan konsentrasi H_2SO_4 sebagai *sulfonating agent* terhadap kualitas membran elektrolit polisulfon yang tersulfonasi (sPSf) dan sulfonasi terhadap kualitas membran elektrolit polieter eter keton yang tersulfonasi (sPEEK).

Karakteristik yang diukur yaitu kapasitas penukar ion, *swelling* air pada membran, konduktivitas ionik, permeabilitas metanol, dan suhu transisi *glass* membran serta morfologi membran.

METODE PERCOBAAN

Polisulfon yang digunakan mempunyai berat molekul rata-rata 22.000 berasal dari Aldrich, sedangkan polieter-eter keton tipe PEEK-450-P dari perusahaan Victrex, Kanada. *Sulfonating agent* yang digunakan adalah asam sulfat pekat (Merck, 95% hingga 98%). Pelarut yang digunakan untuk melarutkan PEEK adalah *n-methyl-2-pyrrolidone (NMP)* (Aldrich) sedangkan untuk melarutkan polisulfon adalah *N,N dimethylacetamide (DMAc)* dan metanol (Merck)

Proses Sulfonasi

Sulfonasi Polisulfon

Mula-mula polisulfon dibentuk menjadi membran dengan cara dilarutkan dengan pelarut *N,N-dimethylacetamid* (komposisi 15 % berat). Setelah itu, membran dicetak dengan menggunakan plat kaca. Kemudian dikeringkan menggunakan oven selama 48 jam pada suhu 70°C. Membran polisulfon yang terbentuk kemudian disulfonasi pada suhu tetap yaitu 80 °C dengan variasi konsentrasi H_2SO_4 0,5M dan 1M dalam waktu 2 jam, 3 jam dan 4 jam sehingga menjadi membran polisulfon yang tersulfonasi (sPSf).

Sulfonasi Polieter-Eter Keton

5 gram PEEK dilarutkan dengan 100 mL asam sulfat pekat (Merck, 95% hingga 98%) dengan variasi suhu (50 °C, 60 °C dan 70 °C) dalam waktu 3 jam sambil diaduk kuat. Untuk mengakhiri reaksi, larutan polimer diendapkan dalam air dingin selama semalam, sehingga terbentuk polimer padat. Polimer padat dipisahkan dari campurannya dan dicuci dengan *aquadest* secara berulang-ulang hingga pH netral, setelah itu dikeringkan dengan oven. PEEK yang telah tersulfonasi (sPEEK) dilarutkan dengan *n-methyl-2-pyrrolidone* (komposisi 12,5 % berat sampai dengan 15 % berat larutan) sambil diaduk hingga larut, kemudian didiamkan semalaman, setelah itu diultrasonik selama 15 menit, pencetakan membran pada pelat gelas, kemudian dikeringkan dengan oven.

Karakteristik Membran

Karakteristik membran yang dilakukan adalah kapasitas penukar ion yaitu perbandingan antara jumlah ion hidrogen dari gugus sulfonat (SO_3H) yang dapat dipertukarkan per-berat kering sampel membran. Pengukuran kapasitas penukar ion menggunakan metode titrasi [12].

Pengujian *swelling* air pada membran yaitu dengan cara mengurangi berat membran basah dengan berat membran kering kemudian dibagi terhadap berat membran kering [12].

Uji konduktivitas ionik dengan menggunakan alat analisis *ac. Impedance Solatron 1260*, dan uji permeabilitas metanol dengan menggunakan alat Difusi sel [12].

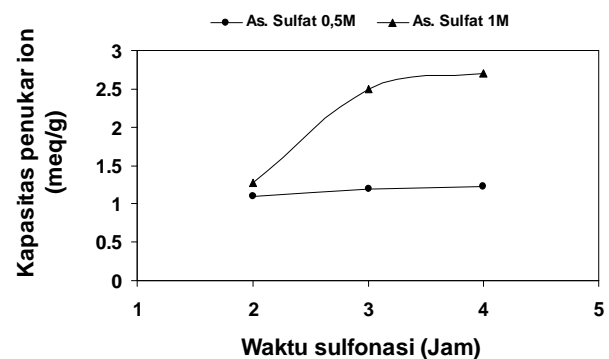
Analisis termal DSC 821 *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* digunakan untuk mempelajari sifat transisi panas dari sampel. Sampel (~10mg) *preheated under nitrogen* dari suhu kamar sampai 160 °C pada 10 °C/menit untuk menghilangkan *moisture*, kemudian didinginkan ke 90 °C, dan dipanaskan kembali hingga 300 °C pada 10 °C/menit.

Morfologi membran menggunakan *Scanning Electron Microscope (Philips SEM XL 30)*, beroperasi pada 20 kV. Preparasi spesimen membran dengan merendam larutan nitrogen kemudian dipatahkan untuk menghasilkan penampang melintang (*cross section*) membran.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Membran Elektrolit Polisulfon yang tersulfonasi (sPSf)

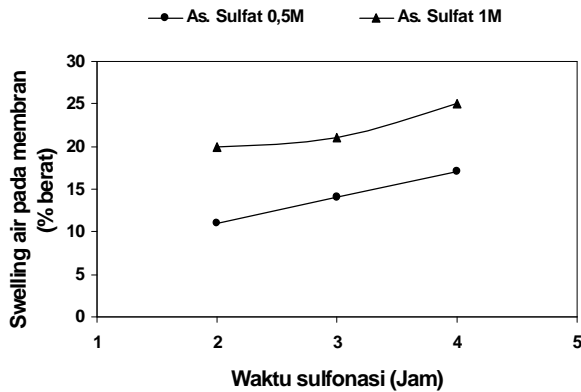
Pada Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin lama waktu sulfonasi dan semakin besar konsentrasi asam sulfat maka kapasitas penukar ion membran sPf akan semakin besar (1,1 meq/g sampai dengan 2,74 meq/g). Kenaikan kapasitas penukar ion berarti semakin banyak gugus sulfonat yang terikat pada membran polisulfon yang tersulfonasi.



Gambar 2. Pengaruh waktu sulfonasi terhadap kapasitas penukar ion (suhu sulfonasi tetap 80 °C)

Semakin besar konsentrasi asam sulfat dan lamanya waktu sulfonasi maka *swelling* air pada membran akan semakin besar yang ditunjukkan pada Gambar 3. Hal ini disebabkan karena semakin banyak konsentrasi asam sulfat yang digunakan dan semakin lama waktu sulfonasi akan menghasilkan gugus sulfonat yang semakin besar (kapasitas penukar ion yang semakin besar) sehingga semakin bersifat hidrofilik. Membran yang bersifat hidrofilik akan semakin banyak air yang terserap oleh membran sehingga transpor proton akan semakin baik.

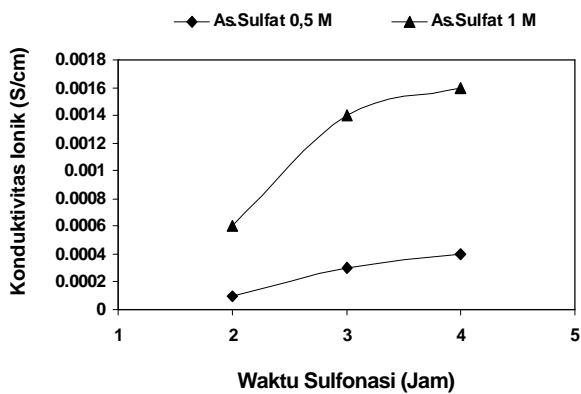
Swelling air pada membran yang semakin besar akan memberikan media transpor proton yang lebih baik,



Gambar 3. Pengaruh waktu sulfonasi terhadap swelling air pada membran (suhu sulfonasi tetap 80 °C)

tetapi jika nilai *swelling* air pada membran terlalu besar akan menurunkan sifat mekanik membran yang menyebabkan kerapuhan membran. Nilai *swelling* air pada membran yang tertinggi didapatkan sPSf 1 M H₂SO₄ dalam waktu 4 jam yaitu sebesar 25 %. Adapun rata-rata kenaikan nilai *swelling* air yang didapat dari masing-masing variabel adalah sebesar 18 %.

Nilai konduktivitas ionik dalam membran sPSf akan semakin besar jika konsentrasi asam sulfat dan waktu sulfonasi bertambah besar (Gambar 4). Hal tersebut disebabkan oleh semakin banyaknya gugus sulfonat (SO₃H) yang terikat pada membran polisulfon. Selain itu gugus sulfonat yang semakin besar maka membran menjadi lebih hidrofilik sehingga membran mudah menyerap air, hal tersebut yang akan memudahkan transpor proton sehingga konduktivitas ionik akan semakin besar.

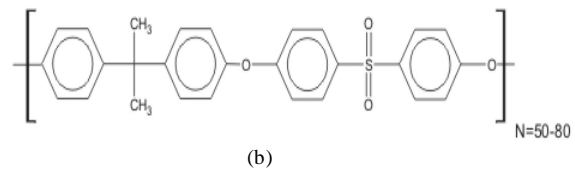
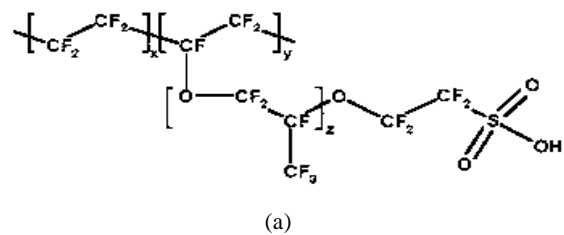


Gambar 4. Pengaruh waktu sulfonasi terhadap konduktivitas ionik (suhu sulfonasi tetap 80 °C)

Konduktivitas ionik yang tertinggi pada membran sPSf 1 M H₂SO₄ dalam waktu 4 jam yaitu sebesar 1,6 x 10⁻³ S/cm. Hal ini disebabkan karena dengan konsentrasi yang tinggi dan waktu yang lama maka gugus SO₃H nya lebih banyak dibanding dengan konsentrasi asam sulfat yang rendah (0,5 M). Jika dibandingkan pada referensi [6] membran sPSf dengan metode *metalation-sulfination-oxidation reactions* diperoleh nilai konduktivitas ionik sebesar

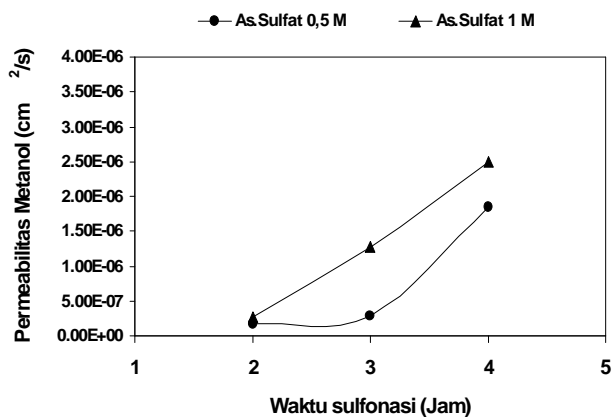
8,1 x 10⁻³ S/cm dan 2,7 x 10⁻² S/cm. Sedangkan pada penelitian ini proses sulfonasi hanya dengan proses pemanasan menggunakan asam sulfat memperoleh nilai konduktivitas ionik yang hampir mendekati yaitu sekitar 10⁻⁴S/cm hingga 10⁻³ S/cm.

Bila dibandingkan dengan membran Nafion yang memiliki konduktivitas ionik sebesar 0,1 S/cm, membran sPSf masih lebih rendah. Perbedaan tersebut dikarenakan membran Nafion memiliki rantai lurus (linier) pada struktur molekulnya yang mempunyai sifat fleksibel sehingga lebih mudah untuk transpor protonnya. Sedangkan pada membran polisulfon mempunyai rantai aromatik pada struktur molekulnya yang mempunyai sifat lebih kaku sehingga transpor protonnya lebih sulit [15]. Struktur Nafion dan polisulfon dapat dilihat pada Gambar 5.



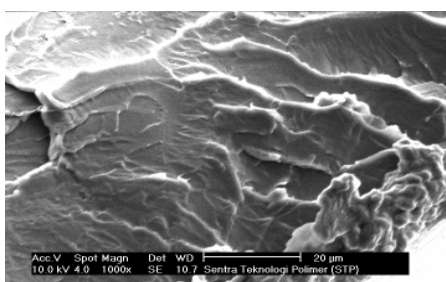
Gambar 5. Struktur Nafion (a) dan polisulfon (b)

Hasil pengujian permeabilitas metanol didapatkan bahwa semakin besar konsentrasi asam sulfat dan lamanya sulfonasi maka nilai permeabilitasnya semakin besar (Gambar 6) yaitu sekitar 10⁻⁶ cm²/s pada sulfonasi 0,5 M H₂SO₄ hingga 4 jam ; 1 M H₂SO₄ hingga 3 jam dan 1 M H₂SO₄ hingga 4 jam dimana nilai permeabilitas metanolnya hampir sama dengan nilai permeabilitas metanol Nafion 117 diuji pada kondisi yang sama (sebesar 3,5 x 10⁻⁶ cm²/s).

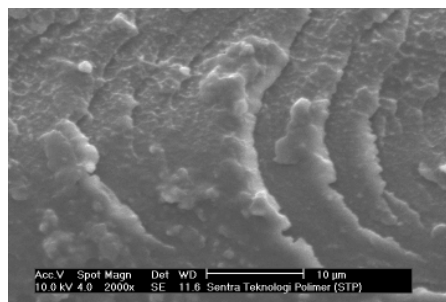


Gambar 6. Pengaruh waktu sulfonasi terhadap permeabilitas metanol (suhu sulfonasi tetap 80 °C)

Untuk nilai permeabilitas metanol yang kecil yaitu sebesar 10^{-7} cm²/s terdapat pada sulfonasi 0,5 M H₂SO₄ hingga 2 jam; 0,5 M H₂SO₄ hingga 3 jam dan 1 M H₂SO₄ hingga 2 jam. Hal ini disebabkan oleh waktu sulfonasi yang tidak terlalu lama (2 jam dan 3 jam) maka membran sPSf yang memiliki gugus sulfonat (SO₃H) kurang bersifat hidrofilik sehingga metanol yang sifatnya sama seperti air yaitu bersifat polar kurang terserap pada membran sPSf. Permeabilitas metanol membran sPSf yang kecil disebabkan membran tersebut tidak berpori, hal ini juga sama dengan membran sPEEK yang ditunjukkan pada Gambar 7.



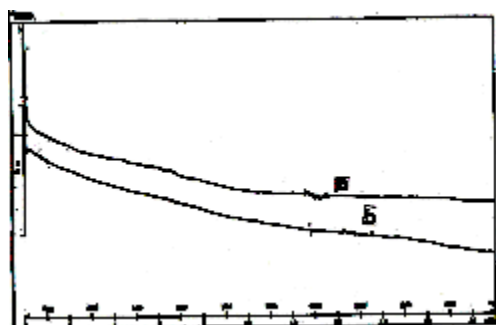
(a) sPSf



(b) sPEEK

Gambar 7. SEM dari penampang melintang membran (a) sPSf dan (b) sPEEK

Suhu transisi *glass* (T_g) pada sampel membran polisulfon terjadi pada suhu 220 °C (kurva a), sedangkan pada sampel membran polisulfon tersulfonasi (sPSf) pada suhu 237 °C (kurva b) yang ditunjukkan pada Gambar 8. Membran yang disulfonasi akan mempunyai suhu transisi *glass* yang lebih besar dibanding dengan yang belum disulfonasi [6]. Suhu transisi *glass* membran yang tinggi akan memberikan peluang membran tersebut dapat diaplikasikan pada



Gambar 8. Suhu transisi *glass* membran PSf dan sPSf

DMFC suhu tinggi (> 100 °C). Sedangkan pada membran Nafion-117 hanya dapat bekerja dengan baik pada DMFC <80 °C karena suhu transisi *glass* sekitar 125 °C.

Membran Elektrolit Polieter Eter Keton

Data karakteristik polieter eter keton yaitu kapasitas penukar ion, *swelling* air pada membran, konduktivitas ionik, permeabilitas metanol dan suhu transisi *glass* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik membran elektrolit polieter eter keton

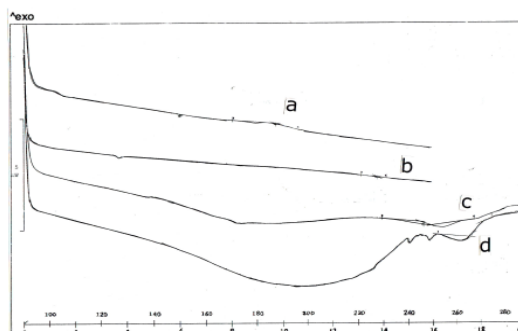
Suhu Sulfonasi (°C)	KPI meq/g	Swelling Air pd Membran (%)	Konduktivitas Ionik (S/cm)	Permeabilitas Metanol (cm ² /s)	Suhu Transisi Glass (°C)
Polimer yang tidak disulfonasi	-	-	-	-	187
50	1,9	8	0,012	0,4E-06	227
60	2,1	15	0,045	0,4E-06	245
70	2,4	28	0,095	1,4E-06	266

KPI : Kapasitas penukar ion

Semakin tinggi suhu sulfonasi maka kapasitas penukar ion akan semakin besar sehingga membran menjadi lebih hidrofilik. Kehidrofilikan membran ditandai dengan semakin mudahnya membran menyerap air (*swelling* air) yang memudahkan transpor proton mengakibatkan konduktivitas ionik juga semakin besar.

Walaupun konduktivitas ionik akan semakin meningkat pada membran yang lebih hidrofilik namun kelemahannya adalah permeabilitas metanol yang semakin besar. Hal tersebut yang harus dihindari untuk aplikasi DMFC.

Kurva suhu transisi *glass* pada polimer PEEK dan sPEEK dapat dilihat pada Gambar 9. Semakin tinggi suhu sulfonasi maka kapasitas penukar ion (derajat sulfonasi : gugus sulfonat dalam polimer) akan semakin besar yang mengakibatkan suhu transisi *glass* akan semakin besar. Mengetahui suhu transisi *glass* berarti polimer tersebut dapat diaplikasikan dibawah suhu tersebut dengan aman. Suhu transisi *glass* dari ketiga jenis polimer sPEEK sekitar



Gambar 9. Suhu transisi *glass* polimer PEEK dan sPEEK

200 °C, sehingga ketiga polimer tersebut dapat diaplikasikan pada DMFC beroperasi hingga suhu 150 °C dengan aman.

KESIMPULAN

Polisulfon tersulfonasi (sPSf) dan polieter eter keton tersulfonasi (sPEEK) berpeluang untuk aplikasi DMFC suhu tinggi (>120 °C) karena mempunyai suhu transisi *glass* sekitar 200 °C. Nilai permeabilitas metanol untuk membran sPEEK dan sPSf masih 10 x lebih rendah dibanding dengan membran Nafion-117. Dan nilai konduktivitas ionik membran sPEEK sudah cukup baik (0,012 S/cm) sedangkan membran sPSf masih rendah (0,001 S/cm) sehingga perlu dilakukan penelitian lanjut agar bisa mencapai 10^{-2} S/cm.

DAFTARACUAN

- [1]. CARRETTE, L., FRIENDRICH, K.A., STIMMING, U., *Fuel Cells*, **1** (2001) 5-39
- [2]. ZHOU, W.J. *J. Power Source*. xx(2003)xx-xx
- [3]. ARICO, A.S., BAGLIO, V., DI BLASI, A., CRETI, P., ANTONUCCI, P.L. ANTONUCCI, V.. *Solid State Ionics*, **161** (2003) 251-265
- [4]. NOLTE, R. and LEDJEFF, K. *J. Membr. Sci.*, **83** (1993) 211-220
- [5]. GENOVA, D.P. and BARADIE, B. *J. Membr. Sci.*, **185** (2001) 59-71
- [6]. LUFRANO, F., GATTO, I. SATITI, P. ANTONUCCI, V., PALASSALACQUA, E.. *Journal Solid Ionics* : (2001) 49-50
- [7]. BAIRD, D.G., *Plastic Engineering* (2004)
- [8]. XING, P., ROBERTSON, G.P., GUIVER, M.D., MIKHAELENKO, S.D., WANG, K., KALIAGUINE, S., *J. Membr. Sci.*, **229** (2004) 95-106
- [9]. OTHMAN, M.H.D., S.L. HO, A. MUSTAFA, A.F. ISMAIL, *The 3rd Regional Symposium on membrane Technology for Industry and Enviromental Protection, ITB-Bandung* (2005)
- [10]. MIKHILENKO, S.D., ZAIDI, S.M.J., KALIAGUINE, S., *Catalysis Today*, **67** (2001) 225-236
- [11]. LEI LI, JUN ZHANG, YUXIN WANG, *J. Membr. Sci.*, **226** (2003) 159-167
- [12]. HANDAYANI, S., WIDODO, W.P., ENIYA, L.D., dan ROEKMIJATI, W.S., *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **8** (2) (2007) 129-133
- [13]. RAYMOND, B., and SAYMOUR.. *Engineering Polymer Sourcebook. Mc Graw-Hill Publishing Company, United of America* (1990)
- [14]. BENAVENTE, J., ZHANG, X., GARCIA, V. R., *Journal of Colloid and Interface Science*, **3** (2004).
- [15]. WOO, Y., YOUNG OH, KANG, Y.S., JUNG, B., *J. Membr. Sci.*, **220** (2003) 31-45