

Pengaruh Aditif Kalsium Klorida dalam Non Pelarut Terhadap Karakteristik dan Kinerja Membran *Polyvinylidene Fluoride*

Effect of Calcium Chloride Additives in Non-Solvent on Characteristics and Performance of Polyvinylidene Fluoride Membrane

Widiya Oktavia Dwi Setiowati *, Nita Kusumawati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Kecamatan Gayungan, Kota Surabaya, Indonesia

*The corresponding author: widiyaoktaviads@gmail.com

Abstrak. *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) merupakan material polimer yang dikenal secara luas dalam preparasi membran yang memiliki kemampuan membentuk membran asimetri. Membran asimetri PVDF dipreparasi dengan metode inversi fasa dengan teknik imersi - presipitasi. Salah satu parameter penting dalam preparasi membran yang menggunakan metode inversi fasa dan teknik imersi presipitasi adalah pemilihan non pelarut yang berdampak pada struktur morfologi membran. Prosedur yang dapat dilakukan untuk memicu penundaan proses demixing yang mengakibatkan pori pada membran semakin kecil dan rapat serta mampu menekan keberadaan *macrovoid* adalah dengan menginduksi terjadinya *delayed liquid-liquid demixing* dengan menambahkan sejumlah kecil pelarut ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan aditif CaCl_2 pada bak koagulasi terhadap membran *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) dalam pemisahan asam humat. Metode yang digunakan dengan memvariasi konsentrasi CaCl_2 pada bak koagulasi (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%). Membran PVDF akan diuji kinerjanya (permeabilitas dan selektivitas) dalam pemisahan asam humat dengan menggunakan reaktor membran *dead-end* yang kemudian dari hasil uji tersebut didapatkan kinerja membran terbaik. Membran dengan kinerja terbaik selanjutnya akan diuji dengan beberapa instrument, diantaranya *Scanning electron microscopy* (SEM) yang digunakan untuk melihat morfologi permukaan dan penampang melintang membran serta ukuran pori membran, autograph digunakan untuk mengetahui kemampuan membran dalam mempertahankan ukuran pori ketika diberi beban eksternal, dan *Thermo gravimetric analysis* (TGA) yang digunakan untuk menguji ketahanan termal membran. Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi konsentrasi aditif CaCl_2 maka menghasilkan pori membran yang semakin rapat sehingga menghasilkan nilai selektivitas meningkat dan nilai permeabilitas semakin menurun.

Kata-kata kunci: Membran asimetri; PVDF; CaCl_2

Abstract. *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) is a polymeric material widely known in membrane preparation which has the ability to form asymmetric membranes. PVDF asymmetric membranes were prepared by phase inversion method with the immersion technique - precipitation. One of the important parameters in membrane preparation using the phase inversion method and precipitation immersion technique is the selection of non-solvents that enhance the morphological structure of the membrane. The process that can be done to improve the demixing process that is needed by the pore on the smaller and denser membranes is also able to overcome macrovoid by encouraging a reduction in delayed liquid-liquid demixing by adding a small solvent to the non-solvent-containing coagulation bath. This study aims to determine the effect of adding CaCl_2 additives on coagulation bath to Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes in the separation of humic acid. The method used was by varying the concentration of CaCl_2 in the coagulation bath (0%; 0.5%; 1%; 1.5%; 2%). PVDF membrane will be tested for its performance (permeability and selectivity) in the

separation of humic acid by using a dead-end membrane reactor, which then results from the best membrane performance. The best performance membranes will be tested with several instruments, including Scanning Electron Microscopy (SEM) which is used to see the surface morphology and cross section of the membrane and membrane pore size, Autograph is used to determine the membrane's ability to maintain pore size when given external loads, and Gravimetric Analysis (TGA) used to test the thermal resistance of membranes. The results showed that the higher concentration of CaCl_2 additive, the more porous the membrane so that the selectivity value increased and the value of permeability decreases.

Keywords: Asymmetric membrane; PVDF; CaCl_2

1. Pendahuluan

Teknologi pengolahan air menggunakan membran telah dikenal secara luas. Pada beberapa tahun terakhir, teknologi membran menunjukkan potensi besar dalam penyediaan air bersih. Pemanfaatan teknologi membran untuk pemisahan asam humat telah dilaporkan oleh [1], [2], dan [3]. Pemisahan asam humat pada ketiganya dilakukan dengan menggunakan membran *Polyvinylidene fluoride* (PVDF). Hasilnya menunjukkan bahwa membran PVDF dapat menghasilkan persentase rejeksi asam humat di atas 90%. Membran PVDF memiliki kemampuan membentuk membran asimetri, kekuatan mekanik tinggi, serta ketahanan dan stabilitas termal yang baik [4].

PVDF dikenal sebagai material polimer bersifat resistan terhadap UV, hampir semua asam organik, anorganik dan medium oksidatif serta memiliki rentang pH yang luas, ketahanan termal yang baik (375 °C) serta ketahanan mekanik yang baik [5]. Sejumlah kelebihan yang dimiliki oleh PVDF menjadi latar belakang dikembangkannya PVDF sebagai salah satu material polimer unggulan dalam pembuatan membran.

Pada penelitian ini dilakukan preparasi membran PVDF dengan menggunakan metode inversi fasa dan teknik induksi imersi presipitasi. Besarnya perbedaan parameter kelarutan di antara pelarut dan non pelarut menjadi penentu laju inversi fasa dan kualitas fisik membran yang dihasilkan. Penambahan pelarut dalam bak koagulasi menyebabkan perbedaan parameter kelarutan yang lebih rendah sehingga terjadi *delayed liquid-liquid demixing* [6]. Selain pelarut, penelitian [7] menunjukkan bahwa penambahan aditif, dalam hal ini natrium klorida (NaCl), ke dalam bak koagulasi berisi non pelarut air terbukti berhasil menekan terbentuknya *macrovoid* (lubang menganga). Hal serupa juga dipublikasikan oleh [6], yang melaporkan peningkatan kerapatan pori *top/skin layer* membran PVDF akibat penambahan aditif NaCl .

Pada penelitian ini akan dipreparasi membran PVDF dengan komposisi larutan cetak PVDF/NMP/PEG-6000 (%b/b) 14/84/2 [11]. Untuk mendapatkan kelarutan optimum material PVDF dalam larutan cetak membran, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) dipilih sebagai pelarut karena keterdekatan nilai parameter kelarutan yang dimiliki terhadap PVDF [8]. Sementara untuk non pelarut akan digunakan adalah air destilasi yang disertai dengan penambahan CaCl_2 dengan konsentrasi bervariasi 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 % (b/v).

2. Bahan dan metode

2.1 Bahan

Polyvinylidene fluoride (PVDF) ($d = 1,24 \text{ g/mL}$ pada 25 °C, $\text{BM} = 35.000 \text{ g/mol}$, Sigma-Aldrich), *Polyethylene glycol* (PEG) ($\text{BM} = 6000 \text{ g/mol}$, PT. Brataco Chemika), *N-Methyl-2pyrrolidone* (NMP) ($\geq 99,7\%$, $\text{BM} = 99,13 \text{ g/mol}$, Sigma Aldrich), Kalsium klorida (CaCl_2) (Laboratorium Bioanalitikal), Aquades (Universitas Negeri Surabaya), Asam humat 90% (PT. Brataco Chemika), dan kasa (Kasa Husada Indonesia, 254 mesh).

2.2 Metode

Membran PVDF dipreparasi menggunakan inversi fasa. PVDF dan PEG dilarutkan ke dalam NMP pada gelas kimia dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada temperatur 60 °C selama 7 jam lalu didiamkan selama 18 jam. Larutan cetak yang homogen selanjutnya di

cetak pada *casting knife* yang dilapis kasa dengan ketebalan 0,8 cm pada temperatur 40 °C. Larutan cetak selanjutnya direndam pada bak koagulasi yang berisi non-pelarut dan CaCl₂ (0,5%; 1%; 1,5%; 2%) yang dipanaskan sampai suhu 40 °C selama 2 jam. Membran PVDF kemudian direndam dengan aquades selama 24 jam dan dikeringkan. Membran PVDF yang sudah kering diuji kinerjanya dengan larutan umpan berupa asam humat 100 ppm. Permeabilitas dan selektivitas membran diperoleh melalui analisis menggunakan reactor *dead-end* untuk permeabilitas dan spektrofotometer UV-Vis untuk mengukur selektivitas membran. Nilai permeabilitas yang dinyatakan dalam fluks diperoleh dengan persamaan dibawah:

$$J = \frac{V}{A \times t}$$

Dimana:

J = Fluks(L/m².jam⁻¹)

V = Volume permeat (mL)

A = Luas permukaan membran (m²)

t = Waktu (jam)

Nilai selektivitas (rejeksi) dapat dicari dengan menggunakan persamaan dibawah ini:

$$(\%R) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%$$

Dimana :

R = Koefisien rejeksi (%)

C_p = Konsentrasi zat terlarut dalam permeat

C_f = Konsentrasi zat terlarut dalam umpan

3. Hasil penelitian dan pembahasan

3.1. Preparasi Membran

Pada penelitian ini membran dipreparasi dengan metode inversi fasa dengan teknik induksi imersi presipitasi. Pemilihan metode inversi fasa. Struktur pori jenis ini memiliki ketahanan transfer massa yang lebih rendah dibandingkan dengan simetri [10]. Metode inversi fasa merupakan metode preparasi membran dari larutan polimer homogen yang mengalami transformasi dari fasa cair menjadi fasa padat secara terkendali. Untuk menginduksi terjadinya inversi fasa, teknik induksi yang dipilih pada penelitian ini adalah imersi presipitasi. Pada penelitian ini dipilih teknik induksi imersi presipitasi karena prosesnya yang sederhana dan waktu produksinya yang singkat. Dengan menggunakan teknik ini, membran akan terbentuk karena proses pertukaran antara pelarut dalam larutan cetak dengan non pelarut dalam bak koagulasi.

Ketepatan pemilihan jenis pelarut dan non pelarut yang digunakan akan menentukan kecepatan pembentukan membran. Pemilihan pelarut yang tepat akan menghasilkan interaksi yang optimum, baik di antara polimer dengan polimer maupun polimer dengan pelarut. Pelarut yang baik harus memiliki perbedaan parameter kelarutan (δ) yang berdekatan dengan senyawa yang akan dilarutkan. Sesuai dengan tabel 4.1, NMP menjadi jenis pelarut yang tepat untuk polimer PVDF karena perbedaan kelarutannya yang rendah terhadap PVDF dibandingkan pelarut DMAc dan DMF. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh [5], [11], [12], [13], [14] yang keseluruhannya telah mempreparasi membran PVDF menggunakan pelarut NMP.

Tabel 1. Parameter kelarutan Hansen beberapa pelarut terhadap PVDF

Material	δ_D	δ_P	δ_H	δ_t
PVDF	16	14,3	23,9	32,12
NMP	18	12,3	7,2	22,96

Material	δ_D	δ_P	δ_H	δ_t
DMAc	16,8	11,5	10,2	22,77
DMF	17,4	13,7	11,3	24,86

[15]

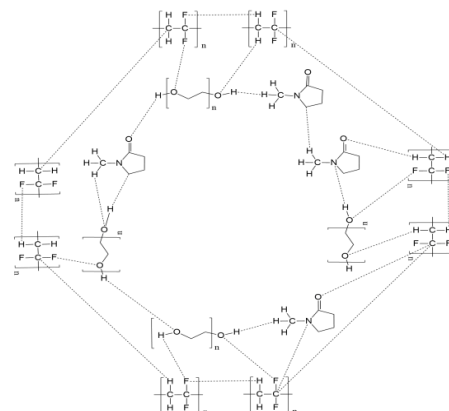
Selain pelarut, menurut [7] menunjukkan bahwa penambahan aditif, dalam hal ini natrium klorida (NaCl), ke dalam bak koagulasi berisi non pelarut air terbukti berhasil menekan terbentuknya macrovoid (lubang menganga) dan menginduksi kemunculan pori yang lebih rapat pada membran PVC.

Hal serupa juga dipublikasikan oleh [6], yang melaporkan peningkatan kerapatan pori top/skin layer membran PVDF akibat penambahan aditif NaCl. Meski demikian, hasil riset ini masih menunjukkan kemunculan sejumlah kecil macrovoid pada sub/porous layer membran. Hal tersebut diprediksikan berhubungan erat dengan kemampuan deposisi NaCl yang hanya menjangkau permukaan atas (skin layer), sehingga menyisakan sejumlah macrovoid pada porous layer membran PVDF. Sesuai dengan yang dilaporkan oleh [16] penambahan aditif dengan valensi lebih tinggi, seperti CaCl₂, dapat digunakan untuk meningkatkan kerapatan pori pada kasus seperti ini. Dengan mengacu pada hasil penelitian tersebut, pada penelitian ini ditambahkan aditif CaCl₂ ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut air, dalam rangka untuk menginduksi penurunan macrovoid, khususnya pada sub/porous layer membran.

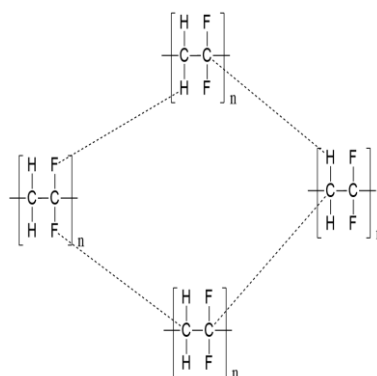
Membran yang dihasilkan pada penelitian ini berupa lapisan tipis berwarna putih. Penampilan fisik membran PVDF dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Visual membran PVDF



Gambar 2. Interaksi PVDF-NMP-PEG



Gambar 3. Interaksi PVDF-PVDF

3.2. Kinerja membran dalam pemisahan asam humat

Penentuan kinerja membran dapat ditentukan dengan dua cara pengujian, yaitu uji permeabilitas yang dinyatakan dengan fluks dan uji selektivitas yang dapat dinyatakan dengan rejeksi.

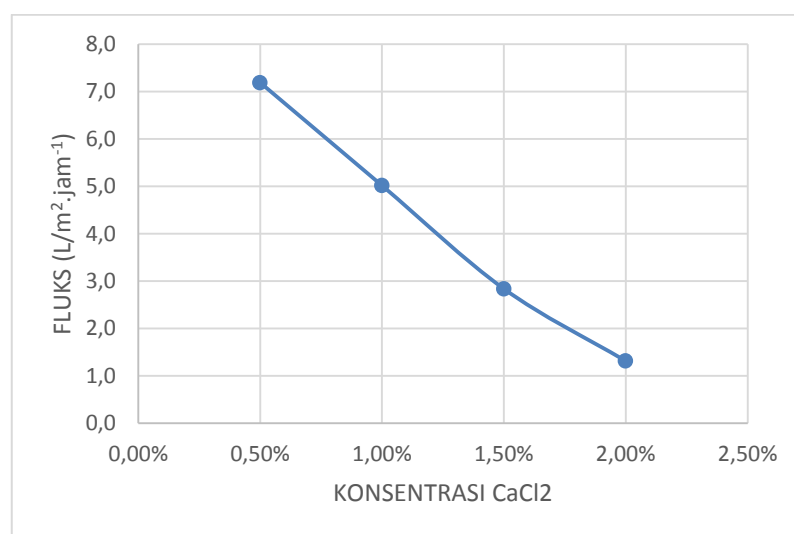
a. Uji Permeabilitas

Permeabilitas merupakan kecepatan laju alir larutan umpan untuk menembus membran yang dinyatakan sebagai nilai fluks. Nilai fluks yang diperoleh menunjukkan jumlah volume permeat yang melewati per satuan luas membran dalam satuan waktu tertentu [10]. Permeabilitas membran sangat dipengaruhi oleh jumlah pori, ukuran pori, tekanan yang dioperasikan, dan ketebalan membrane. Membran PVDF yang digunakan untuk uji permeabilitas dalam penelitian ini memiliki diameter 5,7 cm dengan larutan umpan 250 mL asam humat 100 ppm. Uji permeabilitas ini dilakukan dengan tekanan 1 atm. Diperoleh data hasil uji permeabilitas membran dalam pemisahan asam humat.

Tabel 2. Data permeabilitas membran PVDF

Membran	Fluks ($L/m^2 \cdot jam^{-1}$)
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan $CaCl_2$ 0,5% ke dalam non pelarut air	7,1866
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan $CaCl_2$ 1% ke dalam non pelarut air	5,0152
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan $CaCl_2$ 1,5% ke dalam non pelarut air	2,8374
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan $CaCl_2$ 2% ke dalam non pelarut air	1,3141

Berdasarkan tabel di atas penambahan aditif $CaCl_2$ dengan variasi konsentrasi di dalam bak koagulasi menghasilkan nilai fluks yang berbeda. Membran PVDF dengan konsentrasi $CaCl_2$ terkecil yaitu 0,5% menghasilkan nilai fluks terbesar sebesar $7,1866 L/m^2 \cdot jam^{-1}$. Sedangkan membran PVDF dengan konsentrasi $CaCl_2$ terbesar yaitu 2% menghasilkan nilai fluks terkecil sebesar $1,3141 L/m^2 \cdot jam^{-1}$. Pada saat penambahan aditif $CaCl_2$ ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut berupa aquades, hal ini akan memicu terjadinya *delayed liquid-liquid demixing* yaitu penundaan proses bertukarnya non pelarut dan pelarut di dalam bak koagulasi sehingga proses transformasi dari cair ke padat akan mengalami perlambatan.



Gambar 4. Grafik nilai fluks membran PVDF terhadap larutan umpan asam humat 100 ppm

Berdasarkan grafik di atas dapat diketahui bahwa peningkatan konsentrasi CaCl₂ akan menurunkan fluks atau kecepatan laju alir larutan umpan asam humat 100 ppm. Penambahan aditif CaCl₂ ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut aquades akan menyebabkan penurunan parameter kelarutan non pelarut dalam bak koagulasi yang pada tahapan selanjutnya akan menginduksi terjadinya peristiwa *delayed liquid-liquid demixing*. Semakin besar konsentrasi CaCl₂ yang ditambahkan dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut air maka semakin rendah perbedaan parameter kelarutan di antara pelarut NMP dalam larutan cetak dan non pelarut dalam bak koagulasi. Selain itu, peningkatan kadar CaCl₂ akan memicu peningkatan viskositas yang akan menghambat proses difusi non pelarut dengan pelarut. Keterlambatan proses *demixing* ini sangat berpengaruh terhadap struktur membran [16]. Sementara itu, CaCl₂ juga memiliki kecenderungan untuk mengisi *space* yang ditinggalkan oleh porogen PEG. Kondisi ini menginduksi pembentukan produk membran dengan ukuran pori lebih kecil dan porositas rendah. Hal inilah yang menyebabkan penurunan permeabilitas membran PVDF seiring dengan peningkatan kadar CaCl₂ dalam bak koagulasi.

b. Uji Selektivitas

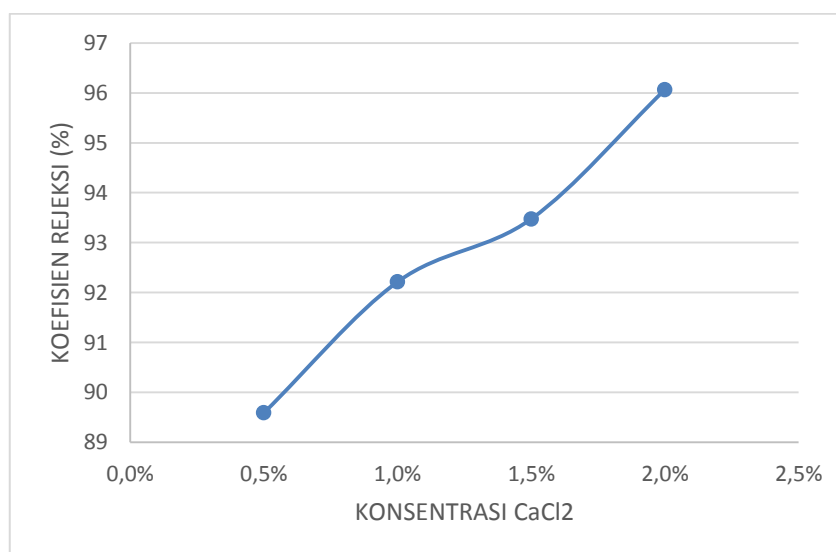
Selektivitas adalah kemampuan membran untuk menahan zat terlarut dalam larutan umpan dan meloloskan zat pelarut. Selektivitas sangat dipengaruhi oleh ukuran spesi dan ukuran pori membrane [17]. Penentuan koefisien rejeksi ini dilakukan dengan mengukur selisih konsentrasi larutan asam humat mula – mula dengan konsentrasi larutan asam humat setelah dilewatkan dalam membran PVDF. Pengukuran konsentrasi ini dilakukan dengan mengukur nilai absorbansi menggunakan instrument spektrofotometer UV-Vis. Rejeksi membran merupakan parameter yang digunakan untuk menentukan daya membran dalam menahan suatu spesi dan melewatkan spesi yang lainnya. Suatu membran dikatakan baik jika koefisien rejeksinya mencapai 100%. Koefisien rejeksi 100% menunjukkan bahwa semua zat terlarut tertahan dengan sempurna oleh membrane [13]. Pada table 3 disajikan data hasil uji selektivitas membran dalam pemisahan asam humat

Tabel 3. Data selektivitas (koefisien rejeksi) membran PVDF

Membran	Koefisien rejeksi (%)
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan CaCl ₂	89.5933

0,5% ke dalam non pelarut air	
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan CaCl_2 1% ke dalam non pelarut air	92.2159
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan CaCl_2 1,5% ke dalam non pelarut air	93.4764
PVDF/NMP/PEG (14/84/2) dengan penambahan CaCl_2 2% ke dalam non pelarut air	96.0654

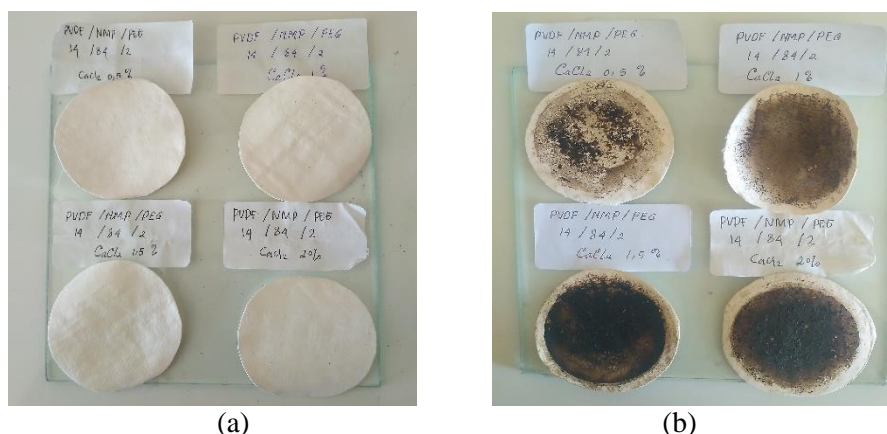
Berdasarkan data pada tabel 3, dapat dilihat bahwa penambahan aditif CaCl_2 dengan variasi konsentrasi dalam bak koagulasi menghasilkan koefisien rejeksi yang berbeda. Membran PVDF dengan penambahan CaCl_2 1,5% yang memiliki koefisien rejeksi tertinggi yaitu sebesar 96,0654%. Sedangkan membran PVDF dengan penambahan CaCl_2 2% yang memiliki koefisien rejeksi terendah yaitu sebesar 89,5933%. Pada saat penambahan zat aditif CaCl_2 ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut aquades memicu terjadinya *delayed liquid-liquid demixing* pada larutan cetak sehingga memperlambat proses inversi fasa yang terjadi.



Gambar 5. Grafik koefisien rejeksi membran PVDF terhadap larutan umpan asam humat 100 ppm

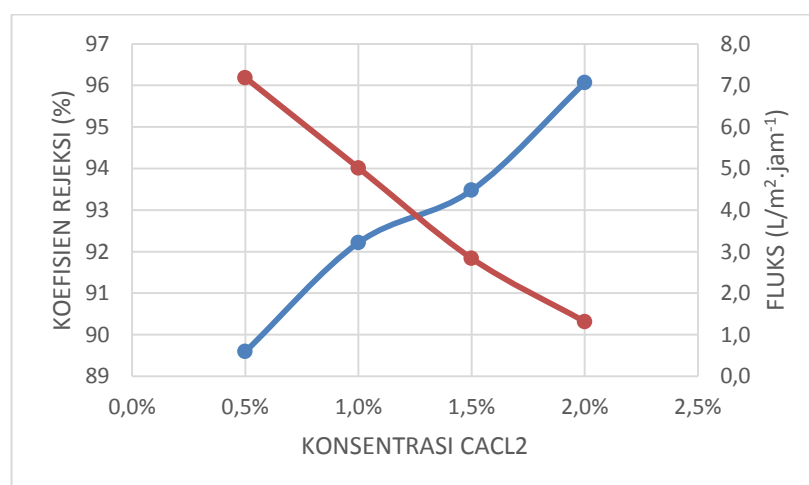
Berdasarkan grafik pada gambar 5 dapat diketahui bahwa peningkatan konsentrasi CaCl_2 mampu meningkatkan kemampuan membran PVDF untuk menahan larutan umpan asam humat 100 ppm yang dinyatakan dalam koefisien rejeksi. Seperti yang telah dijelaskan pada bagian sebelumnya, penambahan aditif CaCl_2 ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut air akan menginduksi terjadinya peristiwa *delayed liquid-liquid demixing* sebagai akibat semakin kecilnya perbedaan parameter kelarutan di antara pelarut dan non pelarut. Semakin besar konsentrasi CaCl_2 yang ditambahkan dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut air semakin kecil perbedaan parameter kelarutan tersebut dan semakin tinggi viskositas. Semakin tinggi viskositas pada bak koagulasi maka akan sangat berpengaruh terhadap penundaan pertukaran laju pelarut dan non-pelarut [16]. Kondisi ini akan mereduksi gangguan pada kesetimbangan

termodinamik larutan cetak dan menghambat difusi yang terjadi di antara non pelarut dengan pelarut. Selain itu, partikel CaCl_2 juga akan berperan sebagai *space filler* pada wilayah minim polimer yang ditinggalkan oleh PEG. Semakin tinggi konsentrasi CaCl_2 semakin banyak partikel CaCl_2 yang berperan sebagai *space filler* pada matriks membran. Dengan demikian, pada akhir proses preparasi membran akan dihasilkan membran dengan struktur pori yang lebih rapat. Struktur pori inilah yang berperan langsung pada peningkatan koefisien rejeksi membran PVDF dalam pemisahan asam humat.



Gambar 6. Visual membran PVDF (a) sebelum di uji kinerja dan (b) setelah diuji kinerja

Dari grafik uji permeabilitas dan uji selektivitas untuk mengetahui kinerja membran terbaik, maka dilakukan *cross link* pada kedua grafik tersebut. Diperoleh kinerja membran terbaik adalah membran PVDF dengan penambahan aditif CaCl_2 dengan konsentrasi 1,5%. Hal ini dapat dilihat dari grafik di bawah ini :



Gambar 7. Grafik *cross link* uji permeabilitas dan uji selektivitas membrane PVDF dengan penambahan berbagai konsentrasi CaCl_2

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data dapat disimpulkan penambahan aditif CaCl_2 ke dalam bak koagulasi yang berisi non pelarut aquades secara signifikan dapat mempengaruhi kinerja membrane PVDF secara permeabilitas maupun selektivitas. Membran dengan kinerja terbaik

diperoleh secara crosslinking grafik yaitu membran PVDF dengan penambahan aditif CaCl_2 dalam bak koagulasi pada konsentrasi 1,5%.

Ucapan terimakasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Tim Riset Merah Putih Kimia, FMIPA UNESA yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini dan semua pihak yang telah memberikan bantuan dan dukungan dalam pelaksanaan penelitian ini.

Daftar pustaka

- [1] Teow YH, Ooi BS, Ahmad AL 2016 *Indian Journal Of Science And Technology* 9 (22)
- [2] Meng X, Tang W, Wang L, Wang X, Huang D, Chen H, Zhang N 2015 *Journal of Membrane Science* 487 180-188
- [3] Darwish BN, Abdulgader HA, Alrohmaih H, Alalawi A 2019 *Journal of water Process Engineering* 27 32-36
- [4] Kusumawati N, Wijastuti A, Santoso AB 2015 *Research Journal Of Phatmaceutical, Biological and Chemical Science* 6 (2) 495-503
- [5] Liu F, Hashim NA, Liu Y, Abed MRM, Li K 2011 *Journal of Membrane Science* 375 1-27
- [6] Ningrum RDC and Kusumawati N 2016 *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology* 6 (5) 716-722
- [7] Zhang Y, Tong X, Zhang B, Zhang C, Zhang H, Chen Y 2018 *Journal of Membrane Science* 548 32-4.
- [8] Nunes SP and Peinemann K. 2006 *Membrane Technology in the Chemical Industry* Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA: Second, revised and extended edition
- [9] Kusumawati N, Koestari T, Muslim S 2016 *Research Journal Of Phatmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 7(4) 69-77
- [10] Mulder M 1996 *Basic principle of membrane technology*. London: Kluwer Academic
- [11] Berlian B and Kusumawati N 2013 *Journal of Chemistry* 2 (3) 38-44
- [12] Rambabu K, Velu S 2015 *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 60 (3) 181-191
- [13] Margiyani T, Monica M, Kusumawati N 2014 *Journal Of Chemistry* 3 (3) 170-177
- [14] Mhalang SD, Tshabalala TG, Nxumalo EN, Mamba BB 2014 *Journal Materials Science and Engineering* 64-70
- [15] Bottino A, Vde A, N Fornengo, Mignola G, Pignone M 1991 *Proceedings of the Second International Workshop on Theoretical and Phenomenological Aspects of Underground Physisc*
- [16] Alias SS, Harun Z, Shohur MF 2019 *Springer Polymer Bulletin*.
- [17] Scott SV, Hefner-Gravink A, Morano KA, Noda T, Ohsumi Y, Kliensky DJ 1996 *Proc Natl Acad Sci U S A* 93(22) 12304-8