Inovasi Penyisipan Karbon dari Pektin pada Pembuatan Membran *Interlayer-free* Silika-pektin

Amalia Enggar Pratiwi^{a,b}, Muthia Elma^{a,b,c,*}, Meilana Dharma Putra^a, Agus Mirwan^a, Aulia Rahma^{a,b}, Erdina L. A. Rampun^{a,b}

^a Chemical Engineering Department, Lambung Mangkurat University, Banjarbaru, South Kalimantan, Indonesia

^b Materials and Membranes Research Group (M2ReG), Lambung Mangkurat University, Banjarbaru, South Kalimantan, Indonesia

^c Wetland Based Materials Research Group, Lambung Mangkurat University, South Kalimantan 70714, Indonesia

* Corresponding author: telp/: +62 (0511) 4773858, email: melma@ulm.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.3.92-98>

Article Info

Article history:

Received: 31 March 2019

Revised: 17 May 2019

Accepted: 24 May 2019

Online: 31 May 2019

Keywords:

desalination; fabrication; interlayer-free membrane; pectin; seawater

Abstract

Title: Innovation of Carbon from Pectin Templated in Fabrication of Interlayer-free Silica-Pectin Membrane

Water scarcity is the main issues in Indonesia especially for coastal areas. As a consequence, the water has high salinity of >50.000 ppm salt concentration where an appropriate treatment is necessary before consumed. In this case, desalination process could be carried out using inorganic silica membranes. However, during the process the pore of silica membranes were collapsed due to the directly contact of pores to water molecules for a long term performance. Thereby, in this work the innovation of membrane fabrication using carbon templated in silica matrices has been successfully fabricated. Literally, the carbon templates could be improving the membrane hydro-stability. The interlayer-free silica-pectin membrane was fabricated using TEOS as silica precursor and carbon templated from pectin apple. All membranes were calcined in variance temperature of 300 and 400°C via Rapid Thermal Processing (RTP). The FTIR results show some functionalization of *siloxane*, silanol and a new bond of silica-carbon. Whereas, the SEM images show the membrane morphology that the membrane not dense and crack-free with thin film's thickness of ~ 1 µm. An excellent condition of interlayer-free silica-pectin membrane was obtained at pectin concentration of 2.5 %wt. (300°C) and 0.5 %wt. (400°C) with highest functionalization of *siloxane* and silica-carbon bonds. The existence of silica-carbon bonds were capable to enhancing the membrane hydro-stability. In addition, the carbon chains were contributed to form a smaller pores but also robust pore structures. Those fabricated membranes were shown a good promising due to fast and low cost fabrication with high quality to applicate in seawater desalination.

Abstrak

Kata Kunci:

desalinasi; fabrikasi; interlayer-free membrane; pektin; air laut

Krisis air bersih menjadi *issue* utama di Indonesia khususnya di daerah pesisir. Tingginya konsentrasi garam sekitar >50.000 ppm mengharuskan pengolahan air sebelum digunakan. Desalinasi menggunakan membran silika dapat menghilangkan kandungan garam solusi dalam pengolahan air laut. Namun demikian, membran silika memiliki kelemahan yaitu rendahnya hidrostabilitas yang menyebabkan pori membran runtuh (*pore collapse*). Sehingga, inovasi dilakukan dengan menyisipkan karbon dari pektin apel untuk meningkatkan hidrostabilitas membran. Membran *interlayer-free silica-pectin* difabrikasi dengan prekursor silika, TEOS dan penyisipan karbon dari pektin. Selanjutnya membran dikalsinasi pada suhu 300 dan 400°C via teknik *Rapid Thermal Processing* (RTP). Berdasarkan hasil FTIR menunjukkan adanya gugus *siloxane*, silanol

dan pembentukan ikatan baru, silika-karbon. Sedangkan morfologi membran yang dihasilkan memiliki pori (*not dense*) dan tidak retak (*crack-free*) dengan ketebalan thin film $\sim 1 \mu\text{m}$. Adapun kondisi optimum membran diperoleh pada membran membran *interlayer-free silica-pectin* konsentrasi 2.5 %wt. (300°C) dan 0.5 %wt. (400°C) dengan jumlah *siloxane* dan silika-karbon terbanyak. Keberadaan ikatan silika-karbon diyakini mampu meningkatkan hidrostabilitas membran. Selain itu, ikatan karbon turut berperan dalam pembentukan pori yang kecil namun kuat saat diaplikasikan pada proses desalinasi. Keunggulan lain pada riset ini adalah fabrikasi membran yang cepat dan *low cost* dengan hasil yang baik. Hasil karakteristik yang diperoleh menunjukkan bahwa membran yang difabrikasi pada riset ini sangat menjanjikan dan cocok untuk diaplikasikan pada desalinasi air laut.

1. Pendahuluan

Krisis air bersih dan minum yang terjadi khususnya di daerah-daerah pelosok maupun pesisir pantai Indonesia masih menjadi permasalahan utama yang belum terpecahkan dengan tuntas. Sulitnya akses jaringan perpipaan PDAM dan terbatasnya pengetahuan masyarakat pesisir menjadikan kendala utama dalam masalah ini. Hal ini menyebabkan warga pesisir di Indonesia hanya mengandalkan air sumur (air tanah) untuk pemenuhan kebutuhan sehari-hari [1]. Namun, penggunaan air tanah ini tidak dapat menjamin kebutuhan warga dalam jangka waktu lama. Selain itu tingginya konsentrasi garam hingga diatas baku mutu [2] tergolong tidak layak untuk air minum. Desalinasi air asin termasuk didalamnya adalah air payau (*brackish water*), air laut (*seawater*) dan air asin (*brine water*) dinilai efektif dalam menangani isu krisis air di daerah pesisir [3, 4].

Desalinasi dengan teknologi membran terbukti efektif dalam mengolah air laut hingga air asin dengan konsentrasi garam yang tinggi [5, 6, 7]. Proses desalinasi dapat dilakukan menggunakan teknologi membran. Penggunaan jenis membran juga sangat mempengaruhi efektifitas pengolahan air laut. Membran anorganik silika telah terbukti memiliki kemampuan yang baik dalam proses desalinasi air dan separasi gas [8, 9, 10, 11, 12].

Membran silika memiliki kemampuan *molecular sieving* dalam aplikasinya pada proses desalinasi karena memiliki ukuran pori antara 3–5 Å yang mampu melewati air dari ion hidrat dengan baik ($d_k = 2.5 \text{ Å}$) dan menahan molekul garam (yaitu, Na^+ : $d_k = 7.2 \text{ Å}$ and Cl^- : $d_k = 6.6 \text{ Å}$) [13, 14]. Namun demikian, membran silika memiliki kelemahan yaitu rendahnya hidrostabilitas membran. Hal ini terlihat jika membran silika diaplikasikan pada waktu yang lama. Kontak yang terjadi antara membran silika dan air menyebabkan pori-pori membran semakin lama akan runtuh (*pore collapse*) [15, 16]. Hidrostabilitas membran dapat ditingkatkan dengan penyisipan karbon [6, 10, 11, 17, 18, 19, 20, 21]. Pada penelitian ini, inovasi dilakukan pada penggunaan *carbon sources* yaitu dari pektin kulit apel. Pektin merupakan material organik yang lebih aman dan mudah diperoleh. Umumnya, pektin digunakan sebagai *packaging* [22] yang ramah lingkungan, *edible film* [23] dan pengental [24] di industri makanan dan pertanian. Penggunaan pektin sebagai *carbon template* pada membran menjadi

terobosan baru dalam pengembangan fabrikasi membran silika-karbon.

Pada riset ini juga diterapkan kalsinasi dengan teknik Rapid Thermal Processing (RTP). Teknik RTP memiliki dilakukan tanpa ramping rates (*cooling rates*) ($1^\circ\text{C}/\text{m}$) atau terjadinya kenaikan suhu yang mendadak selama proses kalsinasi seperti halnya dalam teknik CTP [8, 11]. Pada studi ini juga akan dibahas mengenai pengaruh suhu kalsinasi yang mempengaruhi proses dekomposisi karbon [6, 20] dalam penentuan kondisi optimum membran *interlayer-free silica-pektin*.

2. Metode

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya *tertaethyl orthosilicate* (TEOS) 99 % sebagai precursor silika, *pectin apple* ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$, Sigma Aldrich) sebagai carbon template, gliserol, etanol (EtOH) 99%, dual katalis asam-basa, yaitu 0.00078 M HNO_3 dan NH_3 25%. Serta $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *tubular support* ($\phi \text{E}100 \text{ nm}$) (Ceramic Oxide Fabricates, Australia).

2.1. Sintesis Sol Silika-pektin

TEOS sebanyak 18.66 g dan Etanol sebanyak 20 mL dicampurkan pada kondisi dingin (0°C). Selanjutnya dilakukan refluks pertama menggunakan katalis asam, HNO_3 0.00078 N sebanyak 8.0699 g selama 1 jam pada 50°C . Refluks kedua dilakukan selama 2 jam menggunakan katalis basa, NH_3 0.0003N sebanyak 141,127 mL. Setelah itu ukur pH sol gel hingga didapatkan pH ± 6 . Berikutnya, pektin (0; 0.1; 0.5 dan 2.5 %w/v) dilarutkan ke dalam 5 mL gliserol pada suhu 40°C selama 45 menit. Setelah itu campurkan sol dengan pektin-gliserol (%v/v) dengan total campuran sebanyak 50 mL selama 45 menit sambil dilakukan pengadukan dengan kecepatan sama pada kondisi 0°C .

Sol silika-pektin selanjutnya diletakkan pada *petridish* dan keringkan di dalam oven selama 24 jam pada suhu 60°C . Setelah diperoleh *xerogel*, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 300°C dan 400°C . Teknik kalsinasi yang digunakan adalah teknik RTP selama 1 jam. *Xerogel* silika-pektin dikarakterisasi dengan Shimadzu IRAffinity-1 Fourier-transform infrared spectrometer dengan Pike MIRacle attenuated total reflectance accessory (ATR-FTIR) panjang gelombang antara $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

2.2. Fabrikasi Membran Interlayer-free Silica-pectin

Proses *dip-coating* dilakukan dengan cara mencelupkan membran $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *tubular support* kedalam sol Si-pektin yang telah dibuat dengan *dwell time*: 2 menit, laju pencelupan (*dipping rate*) dan penarikan (*withdrawl rate*) masing-masing yaitu 10 cm per menit dan 5 cm per menit. Berikutnya, proses kalsinasi dilakukan selama 1 jam dengan suhu 300°C. Setelah Proses *dip-coating*, kalsinasi dan pendinginan diulangi sebanyak 4 kali untuk memperoleh membran 4 layer. Membran dikarakterisasi menggunakan analisa *Scanning Electron Microscope* (SEM).

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi Xerogel Silika-pektin

Xerogel silika-pektin yang diperoleh, dianalisis gugus fungsionalnya menggunakan uji FTIR. Hasil uji spectra FTIR seluruh sampel ditampilkan pada Gambar 1. Hasil menunjukkan tren *peak* yang sama pada rentang panjang gelombang 1400–600 cm^{-1} . Puncak untuk gugus Si-O-Si (*siloxane*) diidentifikasi pada panjang gelombang 1173 cm^{-1} dan 1061 cm^{-1} untuk xerogel suhu kalsinasi 300°C, sedangkan pada suhu 400°C puncak nya pada 1180 cm^{-1} dan 1078 cm^{-1} . Sementara itu, pada panjang gelombang 960 cm^{-1} dan 959 cm^{-1} mengindikasikan

adanya gugus Si-OH (*silanol*) pada xerogel dengan suhu kalsinasi 300 dan 400°C, secara berturut-turut. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini serupa dengan riset sebelumnya oleh [15, 25].

Selain kedua gugus tersebut, telah diidentifikasi gugus lain pada puncak gelombang 800 cm^{-1} . Pada *peak* tersebut merepresentasikan adanya ikatan baru, yaitu ikatan silika-karbon (Si-C). Adanya ikatan Si-C dipengaruhi dengan adanya penambahan pektin sebagai *carbon source* pada matriks silika. Hasil serupa juga diperoleh oleh Elma dkk. [8], Elma dkk. [13], Yang dkk. [20] yang menggunakan *co-polymer* P123 serta Elma dkk. [11] yang menggunakan katalis asam lemah, asam sitrat sebagai *carbon sources*. Adanya ikatan Si-C pada matriks silika mampu meningkatkan kekuatan dan hidrostabilitas suatu material dan cocok dijadikan sebagai pelapis membran [8, 10, 20, 21, 26]. Hal ini dikarenakan, ikatan karbon dapat menyokong pembentukan gugus siloxane. Selain itu, ikatan karbon jauh lebih kuat dibandingkan silanol. seperti yang dilaporkan oleh Yang dkk. [20] bahwa membra pure silica (tanpa penambahan karbon) dapat dengan mudah mengadsorpsi molekul air karena banyaknya gugus silanol yang terbentuk.

Gambar 1. Grafik FTIR Spektra Xerogel Silika-Pektin pada Variasi Konsentrasi Pektin dan Suhu Kalsinasi (a) 300°C dan (b) 400°C

Gambar 2. Rasio *peak area* gugus *siloxane* (Si-O-Si) vs gugus *silanol* (Si-OH) pada variasi suhu kalsinasi (a) 300°C dan (b) 400°C

Jika diamati pada *peak* ikatan Si-C, *peak* tertinggi dari kedua variasi suhu kalsinasi berbeda. Pada suhu 300°C, *peak* Si-C tertinggi diperoleh pada konsentrasi pektin 2.5%, sedangkan untuk suhu 400°C pada konsentrasi pektin 0.5%. Adapun perbandingan untuk gugus *siloxane* dan *silanol*, dihitung menggunakan *software* bantu yaitu *Fityk software*. Hasil perhitungan luas area gugus *siloxane* dan *silanol* ditampilkan pada **Gambar 2** yang merepresentasikan rasio *peak area* kedua gugus tersebut. Kondisi optimum ditunjukkan dengan nilai rasio Si-OH/Si-O-Si yang paling rendah. Hasil tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi *siloxane* lebih besar daripada *silanol*, sehingga baik untuk aplikasi pada proses desalinasi [15].

Rasio terendah untuk sampel *xerogel* suhu kalsinasi 300°C diperoleh pada pektin 2.5% dan 0.5% untuk kalsinasi *xerogel* pada suhu 400°C. Perbedaan kondisi optimum pada setiap suhu kalsinasi, menunjukkan bahwa terdapat pengaruh lain yaitu suhu kalsinasi terhadap pembentukan ikatan-ikatan pada matriks silika. Semakin tinggi suhu kalsinasi akan meningkatkan evaporasi pelarut dan air. Sehingga ikatan yang terbentuk semakin rapat. Akan tetapi, suhu kalsinasi tinggi dapat meningkatkan dekomposisi karbon [6, 20]. Hal ini dapat menyebabkan sedikitnya ikatan karbon yang terbentuk atau bahkan tidak ada. memiliki pengaruh besar. Sehingga suhu yang tepat/ optimum diperlukan untuk memperoleh hasil yang maksimal [12, 20]. Adapun detail nilai rasio *peak area* *silanol* vs *siloxane* ditampilkan pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Rasio *peak area* *Silanol* vs *Siloxane* pada variasi konsentrasi pektin dan suhu kalsinasi

No	Xerogels	Calcined Temperature (°C)	Si-OH/Si-O-Si
1	0.1	300	0.114215
2	0.5		0.095354
3	2.5		0.068411
4	0.1	400	0.115951
5	0.5		0.071538
6	2.5		0.107237

3.2. Karakterisasi Membran *Interlayer-free* Silika-pektin

Membran silika-pektin dikarakterisasi menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dengan tujuan untuk mengetahui struktur morfologi membran silika-pektin. **Gambar 3.** (a) menunjukkan *surface membrane* dan (b) *cross-section membrane*. Hasil menunjukkan bahwa tidak terdapat retak (*crack-free*) maupun rusak/cacat (*no defect*) pada permukaan membran *interlayer-free* silika-pektin. Pada gambar juga terlihat bahwa permukaan membran tidak mulus yang diakibatkan oleh teknik kalsinasi yang digunakan, yaitu teknik RTP. Kalsinasi menggunakan teknik RTP, tidak dilakukannya *ramping rates* (1°C/m) sehingga terjadi kenaikan suhu yang mendadak selama proses kalsinasi yang berlawanan dengan teknik *Conventional Thermal Processing* (CTP). Hal inilah yang menyebabkan permukaan membran tidak mulus.

Perbedaan teknik kalsinasi juga berkontribusi pada ketebalan membran yang dihasilkan seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 3.** (b). Teknik RTP dilakukan pada waktu yang lebih singkat dibandingkan CTP yaitu 1 jam/layer, sedangkan CTP 4 jam /layer. Sehingga pelarut dan air yang masih terperangkap pada matriks silika tidak menguap sepenuhnya. Inilah yang menyebabkan lapisan membran menjadi lebih tebal dibandingkan membran yang dikalsinasi dengan teknik CTP (~400 nm). Namun demikian teknik RTP sangat menghemat waktu dan juga biaya dalam pembuatan membran dengan hasil yang tidak jauh berbeda dengan menggunakan teknik CTP [20, 27, 28].

Pada penelitian ini juga dilakukan modifikasi dengan penambahan ikatan karbon sehingga mampu meningkatkan kekuatan dan hidrostabilitas membran. Ikatan Si-C pada matriks silika juga memiliki pengaruh terhadap pembentukan pori membran. Adanya ikatan Si-C cenderung membentuk pori yang kecil, namun lebih kuat dibandingkan ikatan Si-OH. Elma *dkk.* [10] melaporkan bahwa ikatan karbon seperti Si-C mampu memberikan kekuatan yang baik pada matriks silika saat diaplikasikan pada proses desalinasi. Hasil serupa juga dilaporkan oleh Nesic *dkk.* [29], Rangelova *dkk.* [30] bahwa ikatan karbon yang dihasilkan dari pektin dari apel mampu meningkatkan hidrostabilitas material.

Gambar 3. Analisis SEM Membran Silika-Pektin (a) Tampak Permukaan (*surface*) dan (b) Tampak Melintang (*cross-section*)

4. Kesimpulan

Membran *interlayer-free* silika-pektin telah berhasil difabrikasi menggunakan metode sol-gel dan teknik RTP. Membran yang dfabrikasi memiliki gugus fungsional Si-O-Si (*siloxane*), Si-OH (*silanol*) dan Si-C (*silika-karbon*). Variasi suhu kalsinasi memberikan pengaruh terhadap pembentukan fungsionalisasi gugus-gugus pada matriks silika, khususnya fungsionalisasi Si-C. Adapun optimum membran silika pektin diperoleh pada 2.5% suhu 300°C dan 0.5% suhu 400°C dengan ketebalan membran ~1 µm. Kondisi optimum ditentukan berdasarkan fungsionalisasi *siloxane* dan ikatan silika-karbon yang terbentuk. Adanya ikatan silika-karbon menyebabkan pori yang terbentuk cenderung kecil namun kuat sehingga cocok untuk diaplikasikan pada proses desalinasi. Selain itu, fabrikasi yang cepat dan *low cost* menggunakan teknik RTP menjadikan membran pada riset ini sangat menjanjikan untuk dikembangkan dan diaplikasikan pada desalinasi air laut.

Acknowledgement

The authors acknowledge to the financial support research grant of Postgraduates Studies (PNBP 2018) and the facilities of Process Technology Laboratory, Engineering Faculty, Lambung Mangkurat University. Muthia Elma thanks to Alumni Grants Scheme Batch 2 in 2018–2019, Applied Research Universities Grant 2018–2019, Thesis Magister 2019 and Post-Doctoral Grant 2017–2018, Directorate of Research and Community Service, the Ministry of Research, Technology and Higher Education Republic of Indonesia. and Australian Indonesian Project (ANU) Indonesian Project and SMERU Research Institute Research Grants 2016–2017.

Daftar Pustaka

- [1] Edinayanti. *Setiap Tahun, Warga Perkotaan di Kotabaru Selalu Menghadapi Masalah yang Sama, Krisis Air Bersih*. 2018 May 21, 2018 [cited 2018 21 Mei]; Available from: <http://banjarmasin.tribunnews.com/2018/03/07/setiap-tahun-warga-perkotaan-di-kotabaru-selalu-menghadapi-masalah-yang-sama-krisis-air-bersih>.
- [2] WHO. *Progress on Sanitation and Drinking-Water iIn Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation*. 2010 [cited 2018 22 Mei]; Available from: http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/en/.
- [3] Martin Drobek, Christelle Yacou, Julius Motuzas, Anne Julbe, Liping Ding, João C. Diniz da Costa, Long Term Pervaporation Desalination of Tubular MFI Zeolite Membranes, *Journal of Membrane Science*, 415–416, (2012) 816–823 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.074>
- [4] Chun Xiang C. Lin, Li Ping Ding, Simon Smart, João C. Diniz da Costa, Cobalt oxide silica membranes for desalination, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 1, (2012) 70–76 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.041>
- [5] Sanjay G. Chaudhri, Jayesh C. Chaudhari, Puyam S. Singh, Fabrication of Efficient Pervaporation Desalination Membrane by Reinforcement of Poly(Vinyl Alcohol)–Silica Film on Porous Polysulfone Hollow Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 3, (2018) <http://doi.org/10.1002/app.45718>
- [6] Hong Yang, David K. Wang, Julius Motuzas, João C. Diniz da Costa, Hybrid vinyl silane and P123 template sol-gel derived carbon silica membrane for desalination, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85, 2, (2018) 280–289 <http://doi.org/10.1007/s10971-017-4562-1>
- [7] Xiaowei Qian, Na Li, Qinzhuo Wang, Songcan Ji, Chitosan/Graphene Oxide Mixed Matrix Membrane with Enhanced Water Permeability for High-Salinity Water Desalination by Pervaporation, *Desalination*, 438, (2018) 83–96 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.03.031>
- [8] Muthia Elma, Fitriani, Arief Rakhman, Rahmi Hidayati, Silica P123 Membranes for Desalination of Wetland Saline Water in South Kalimantan, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 175, (2018) 012007 <http://doi.org/10.1088/1755-1315/175/1/012007>
- [9] Muthia Elma, Nur Riskawati, Marhamah, Silica Membranes for Wetland Saline Water Desalination: Performance and Long Term Stability, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 175, (2018) 012006 <http://doi.org/10.1088/1755-1315/175/1/012006>
- [10] Muthia Elma, David K. Wang, Christelle Yacou, João C. Diniz da Costa, Interlayer-free P123 carbonised template silica membranes for desalination with reduced salt concentration polarisation, *Journal of Membrane Science*, 475, (2015) 376–383 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.026>
- [11] Muthia Elma, Riani Ayu, Erdina L. A. Rampun, Syarifah Annahdliyah, Dewi R. Suparsih, Norlian Ledyana Sari, Dhimas Ari Pratomo, Fabrication of Interlayer-Free Silica-Based Membranes – Effect of Low Calcination Temperature Using An Organo-Catalyst, *Membrane Technology*, 2019, 2, (2019) 6–10 [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(19\)30037-0](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(19)30037-0)
- [12] Masakoto Kanezashi, Takuya Matsutani, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Fluorine-Induced Microporous Silica Membranes: Dramatic Improvement in Hydrothermal Stability and Pore Size Controllability for Highly Permeable Propylene/Propane Separation, *Journal of Membrane Science*, 549, (2018) 111–119 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.072>
- [13] Muthia Elma, David K. Wang, Christelle Yacou, Julius Motuzas, João C. Diniz da Costa, High performance interlayer-free mesoporous cobalt oxide silica membranes for desalination applications, *Desalination*, 365, (2015) 308–315 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.034>

- [14] Hong Yang, Muthia Elma, David K. Wang, Julius Motuzas, João C. Diniz da Costa, Interlayer-free hybrid carbon-silica membranes for processing brackish to brine salt solutions by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 523, Supplement C, (2017) 197–204 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.061>
- [15] Muthia Elma, Christelle Yacou, João C. Diniz da Costa, David K. Wang, Performance and Long Term Stability of Mesoporous Silica Membranes for Desalination, *Membranes*, 3, 3, (2013) <https://doi.org/10.3390/membranes3030136>
- [16] M. C. Duke, J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, M. Petch, P. Gray, Carbonised Template Molecular Sieve Silica Membranes in Fuel Processing Systems: Permeation, Hydrostability and Regeneration, *Journal of Membrane Science*, 241, 2, (2004) 325–333 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.004>
- [17] Adi Darmawan, Riyadini Utari, Riza Eka Saputra, Suhartana, Yayuk Astuti, Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Thin Layer Derived from Methyltrimethoxysilane (MTMS), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299, (2018) 012041 <http://doi.org/10.1088/1757-899x/299/1/012041>
- [18] Muthia Elma, Heru Setyawan, Synthesis of Silica Xerogels Obtained in Organic Catalyst via Sol Gel Route, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 175, (2018) 012008 <http://doi.org/10.1088/1755-1315/175/1/012008>
- [19] Yingjun Song, David K. Wang, Greg Birkett, Wayde Martens, Mikel C. Duke, Simon Smart, João C. Diniz da Costa, Mixed Matrix Carbon Molecular Sieve and Alumina (CMS-Al₂O₃) Membranes, *Scientific Reports*, 6, (2016) 30703 <https://dx.doi.org/10.1038%2Fsrep30703>
- [20] Hong Yang, Muthia Elma, David K. Wang, Julius Motuzas, João C. Diniz da Costa, Interlayer-Free Hybrid Carbon-Silica Membranes for Processing Brackish to Brine Salt Solutions by Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 523, (2017) 197–204 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.061>
- [21] Riza Eka Saputra, Yayuk Astuti, Adi Darmawan, Hydrophobicity of Silica Thin Films: The Deconvolution and Interpretation by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 199, (2018) 12–20 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.037>
- [22] Aleksandra Nešić, Jovana Ružić, Milan Gordić, Sanja Ostojić, Darko Micić, Antonije Onjia, Pectin-Polyvinylpyrrolidone Films: A Sustainable Approach to The Development of Biobased Packaging Materials, *Composites Part B: Engineering*, 110, (2017) 56–61 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.016>
- [23] C. Valeria L. Giosafatto, Prospero Di Pierro, Patrick Gunning, Alan Mackie, Raffaele Porta, Loredana Mariniello, Characterization of Citrus Pectin Edible Films Containing Transglutaminase-Modified Phaseolin, *Carbohydrate Polymers*, 106, (2014) 200–208 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.015>
- [24] N. Maftoonazad, H. S. Ramaswamy, M. Moalemiyan, A. C. Kushalappa, Effect of Pectin-Based Edible Emulsion Coating on Changes in Quality of Avocado Exposed to *Lasiodiplodia Theobromae* Infection, *Carbohydrate Polymers*, 68, 2, (2007) 341–349 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.020>
- [25] Alessandro Bertoluzza, Concezio Fagnano, Maria Antonietta Morelli, Vittorio Gottardi, Massimo Guglielmi, Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 1, (1982) 117–128 [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90250-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90250-2)
- [26] Adi Darmawan, Linda Karlina, Yayuk Astuti, Sriatun, David K. Wang, Julius Motuzas, J. C. Diniz da Costa, Interlayer free – nickel doped silica membranes for desalination, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 172, (2017) 012001 <http://doi.org/10.1088/1757-899x/172/1/012001>
- [27] Shengnan Wang, David K. Wang, Julius Motuzas, Simon Smart, João C. Diniz da Costa, Rapid Thermal Treatment of Interlayer-Free Ethyl Silicate 40 Derived Membranes for Desalination, *Journal of Membrane Science*, 516, (2016) 94–103 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.005>
- [28] Shengnan Wang, David K. Wang, Simon Smart, João C. Diniz da Costa, Improved stability of ethyl silicate interlayer-free membranes by the rapid thermal processing (RTP) for desalination, *Desalination*, 402, (2017) 25–32 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.025>
- [29] Aleksandra R. Nesic, Maja J. Kokunesoski, Svetlana M. Ilic, Milan V. Gordic, Sanja B. Ostojic, Darko M. Micic, Sava J. Velickovic, Biocomposite Membranes of Highly Methylated Pectin and Mesoporous Silica SBA-15, *Composites Part B: Engineering*, 64, (2014) 162–167 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.04.019>
- [30] Nadezhda Rangelova, Lyubomir Aleksandrov, Sanchi Nenkova, Synthesis and Characterization of Pectin/SiO₂ Hybrid Materials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2017) <http://doi.org/10.1007/s10971-017-4556-z>