



PENGGUNAAN SELULOSA-DIETILENTRIAMIINA SEBAGAI LAPISAN PENGIKAT LOGAM Cu(II) DENGAN METODE GRADIEN DIFUSI DALAM FILM TIPIS

[Application of Cellulose-Diethylenetriamine as a Binding Layer of Cu(II) on The Diffusive Gradients in Thin Films Method]

Khairuddin^{1*}, Dwi Juli Puspitasari¹

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tadulako Palu
Jl. Soekarno Hatta, Kampus Bumi Tadulako Tondo Palu, Telp. 0451- 422611

Diterima 18 Oktober 2016, Disetujui 23 November 2016

ABSTRACT

This research aims to application of cellulose-diethylenetriamine as a binding layer on the diffusive gradients in thin films method with modification of cellulose with diethylenetriamine. The method of diffusive gradients in thin films in principle uses a simple instrument such as round plastic with a diameter of 2.5 cm, which is filled with metal binding gel, diffusive gel, and membrane filter of 0.45 μm . The metal ions were diffuse through the membrane filter and diffusive gel according to the Fick's Law I, and then is accumulated in the binding layer gel. Based on the results of FTIR analysis, the formation of the binders of the copper ions at the binding layer of cellulose-dietilentriamina involves amine and hydroxyl functional groups. The results of the application of cellulose- diethylenetriamine using as binding layer with polyacrylamide diffusive gel showed a linier concentration up to 12 hours of contact time and initial copper ion concentration up to 1000 mg/L. The maximum concentration of copper was obtained at pH 4.

Keywords: copper, cellulose- diethylenetriamine, polyacrylamide gel.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk aplikasi selulosa-dietilentriamina sebagai lapisan pengikat pada metode gradien difusi dalam film tipis melalui tahapan modifikasi selulosa dengan dietilentriamina, dan pengujian kinerja selulosa-dietilentriamina. Metode difusi gradien dalam film tipis pada prinsipnya menggunakan peralatan sederhana berupa plastik bulat dengan diameter 2,5 cm yang diisi dengan gel lapisan pengikat, gel difusi, serta filter membran 0,45 μm . Ion logam berdifusi melewati filter membran dan gel difusi sesuai Hukum Fick I dan terakumulasi pada gel lapisan pengikat. Berdasarkan hasil analisis FTIR, terjadinya pengikatan ion tembaga pada lapisan pengikat selulosa-dietilentriamina melibatkan gugus fungsi amina dan hidroksil. Hasil penelitian melalui aplikasi lapisan pengikat pada metode gradien difusi dalam film tipis dengan gel difusi poliakrilamida menunjukkan konsentrasi tembaga bertambah secara linear hingga waktu kontak 12 jam, dan konsentrasi maksimum tembaga diperoleh pada konsentrasi awal larutan 1000 $\mu\text{g/L}$ sementara pengujian variasi pH menunjukkan nilai maksimum pada pH 4.

Kata kunci : tembaga, selulosa-dietilentriamina, gel poliakrilamida.

*) Corresponding Author : heru_jns@yahoo.co.id

LATAR BELAKANG

Pencemaran lingkungan selalu menjadi masalah serius, terutama mengenai pencemaran logam berat. Tidak seperti beberapa polutan organik, logam berat dianggap agen polusi paling berbahaya dalam air karena bioakumulasi dan tidak terurai dan bisa tinggal untuk waktu yang lama di lingkungan alam (Chethan & Vishalakshi, 2015).

Jumlah logam berat yang dihasilkan dari industri logam, kegiatan pertanian dan pembuangan limbah telah meningkat secara dramatis. Jika tingkat ion logam berada di luar batas toleransi, maka akan menimbulkan masalah kesehatan masyarakat dan lingkungan yang serius. Akibatnya, pengembangan teknik yang efektif untuk memonitor ion logam beracun dari air limbah dan air permukaan (sungai, laut) sangat penting untuk memantau kualitas air.

Peningkatan kadar logam berat dalam air laut yang terus berlangsung akan diikuti oleh peningkatan kadar logam berat dalam tubuh biota, yang berakhir dengan timbulnya pencemaran. Timbal (Cu) merupakan salah satu logam dalam sistem perairan dan dijumpai baik sebagai ion bebas maupun dalam bentuk kompleks dengan bahan organik terlarut. Logam ini penting dimonitoring dalam sistem perairan karena mudah menjadi toksik pada tingkatan 10 – 50 dari konsentrasi normal

yang dibutuhkan untuk pertumbuhan organisme dan biota air (Shaaban *et al.*, 2014; Ahmad *et al.*, 2012)

Oleh karena pencemaran di perairan akibat logam berat tersebut tidak dapat dibiarkan begitu saja, karena bila tidak dilakukan pengendalian sejak dini dapat memberikan dampak yang sangat buruk terhadap kelangsungan hidup biota laut dan makhluk hidup sekitarnya maka perlu dilakukan monitoring dan pengukuran kadar logam berat di lingkungan khususnya pada lingkungan perairan walaupun pengukuran logam runtu dalam sistem perairan relatif sulit untuk dilakukan.

Pendekatan baru untuk pendugaan pencemaran logam berat dan status ekotoksikologi lingkungan perairan adalah dengan metode sampling menggunakan metode gradien difusi dalam film tipis (*Diffusive Gradient in Thin Films*) (Scally *et al.*, 2006; Dahlqvist *et al.*, 2002; Denney *et al.*, 1999). Metode ini mulai pertama kali dikembangkan oleh Bill Davison dan Hao Zhang sejak tahun 1993 di Lancaster, Inggris dan dipatenkan oleh Lancaster University. Teknik ini ditetapkan sebagai teknik prekonsentrasi in-situ dan merupakan metode passive sampling yang sesuai untuk mengukur spesi labil yang terakumulasi di lingkungan akuatik. Pada prinsipnya DGT terdiri dari suatu alat sederhana terbuat dari plastik berbentuk bulat dengan diameter 2,5 cm yang dapat diisi dengan lapisan

pengkelat logam dan hidrogel sebagai lapisan difusi serta membran filter 0,45 μm . Hidrogel poliakrilamida adalah jaringan polimer tiga dimensi yang sangat hidrofilik namun tidak larut dalam air. Ketika sepenuhnya terhidrasi, hidrogel dapat terisi lebih dari 95% air. Sifat lain dari hidrogel yang menarik adalah kapasitasnya untuk memungkinkan difusi yang terkendali, respon pembengkakan (*swelling*) terhadap perubahan konsentrasi ion, pH, suhu, dan kemampuannya untuk berinteraksi dengan spesi kimia (misalnya Cd, Cu, Cr, Hg) melalui gugus-gugus polar yang bertanggung jawab untuk sifat hidrofilik logam tersebut.

Dalam air laut, logam berat terdapat dalam bentuk logam terlarut dan tersuspensi. Kedua bentuk ini dapat dipisahkan melalui penyaringan dengan menggunakan membran filter yang berukuran pori 0,45 μm . Ion berdifusi melalui filter membran dengan cara pembentukan gradien konsentrasi yang konstan sehingga terkumpul pada lapisan pengkelat (*binding layer*) yang menjadi dasar untuk mengukur logam dalam larutan secara kuantitatif. Massa logam pada lapisan pengkelat diukur setelah dielusi dengan larutan asam (Dunn *et al.*, 2007). Konsentrasi spesi analit yang diikat lapisan pengkelat logam DGT dianggap sama dengan konsentrasi yang berdifusi ke biota akuatik sehingga metode ini juga dapat

memprediksi bioavailabilitas spesi-spesi anorganik labil seperti logam, fosfat, dan sulfida.

Perangkat DGT terdiri dari tiga lapisan yaitu gel lapisan pengkelat logam, gel lapisan difusi dan filter membran. Filter membran berfungsi untuk memisahkan partikel tersuspensi pada peristiwa difusi. Ion logam labil dalam larutan akan berdifusi melalui filter membran dan lapisan difusi hingga akhirnya diprekonsentrasi pada gel pengkelat logam (Mojsilovic *et al.*, 2011; Czaja *et al.*, 2004).

Analit berdifusi dari larutan sampel melalui lapisan difusi kemudian diadsorpsi pada lapisan pengikat. Dengan demikian gradien konsentrasi pada lapisan difusi hingga konsentrasinya sama dengan konsentrasi pada larutan sampel. Massa logam dikumpulkan oleh gel pengkelat dari larutan logam menurut Persamaan (1).

$$C = (M.\Delta g)/(D.t.A) \dots\dots\dots (1)$$

di mana C adalah konsentrasi logam dalam fasa ruah , M massa logam dalam gel Chelex, Δg ketebalan lapisan difusi, D adalah koefisien difusi ion logam dalam lapisan difusi, t adalah waktu kontak dan A adalah luas permukaan kontak.

Massa logam dikumpulkan oleh lapisan pengkelat dihitung setelah elusi dalam HNO_3 1 M menurut persamaan (2).

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \dots\dots\dots (2)$$

dimana C_e adalah konsentrasi logam dalam eluen, V_g dan V_e masing-masing volume gel dan eluen, dan f_e adalah faktor elusi.

Berbagai fasa padat termasuk polimer dan bahan anorganik telah digunakan sebagai sorben selektif untuk menghilangkan ion-ion logam. Hingga kini berbagai teknologi telah dikembangkan untuk menghilangkan polutan logam dari limbah cair. Ini termasuk metode seperti presipitasi, elektrodialisis, elektroplating, pertukaran ion, proses membran, biosorpsi dan sebagainya. Setiap metode memiliki keterbatasan dalam hal penghilangan ion-ion logam dan toleransi yang terbatas terhadap perubahan pH.

Dalam penelitian ini, diteliti hasil modifikasi selulosa dengan dietilentriamina untuk digunakan sebagai lapisan pengikat logam untuk pengukuran timbal.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Selulosa, Akrilamida, air bebas mineral, Bis-akrilamida, Amonium persulfat ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$), N,N,N'-Tetrametiletilen diamina (TEMED), membran selulosa nitrat 0,45 μm , NaNO_3 , NaOH , HNO_3 .

Beberapa alat yang digunakan antara lain : Perangkat DGT (DGT Research – Lancaster University, Inggris), instrument FTIR, dan Atomic Absorption Spectrophotometer, pH meter, timbangan analit.

Prosedur Penelitian

Sintesis lapisan Pengikat Logam Selulosa-Dietilentriamina

Serbuk selulosa direndam dalam larutan NaOH 15% selama satu jam pada temperatur kamar yang dilanjutkan dengan pencucian dengan air mengalir. Selulosa sebanyak 1 gram lalu diletakkan dalam gelas kimia dengan magnetik stirrer dan ditambahkan epiklororohidrin sebanyak 3 mL dan 100 mL larutan NaOH 8%. Reaksi dilakukan selama 10 jam sambil diaduk dengan magnetik stirrer. Produk hasil reaksi dicuci dengan air bebas mineral dan etanol anhidrat hingga pH 7,0 lalu dikeringkan pada temperatur 60°C. Produk hasil reaksi sebanyak 1 gram dicampurkan dengan 1 gram dietilentriamina dan 100 mL air bebas mineral dan sedikit NaHCO_3 10 M sebagai katalis sambil terus diaduk pada temperatur 50°C selama 2 jam. Produk yang dihasilkan dicuci dengan air dan etanol anhidrat hingga pH 7,0 dan selanjutnya dikeringkan pada temperatur 60°C.

Karakterisasi Gugus Fungsi

Selulosa dan selulosa teraminasi dietilentriamina dikarakterisasi pada bilangan gelombang 450 cm^{-1} sampai dengan 4000 cm^{-1} dengan spektrofotometer FTIR. Penyiapan cuplikan dilakukan dengan metode pellet KBr.

Pembuatan Gel Difusi

Pembuatan gel poliakrilamida sebagai gel difusi ion mengikuti prosedur yang

digunakan oleh Morford *et al.*, (2003). Campuran gel monomer akrilamida (6%) dan *cross linker* bis-akrilamida (0,8%) direaksikan dengan tetrametiletilena diamin (TEMED), dan katalis amonium persulfat (10% larutan) untuk membuat gel poliakrilamida. Larutan gel disiapkan melalui pencampuran akrilamida dan *cross-linker* bis akrilamida. Polimerisasi dimulai dengan menambahkan 6 μL amonium persulfat dan 2,5 μL tetrametiletilendiamina (TEMED) per mililiter larutan gel. Larutan gel yang dihasilkan lalu diletakkan pada cetakan kaca 0,78 mm. Setelah dikeluarkan, gel dihidrasi untuk membuat gel menjadi stabil. Gel kemudian dicetak dengan diameter 2,5 cm.

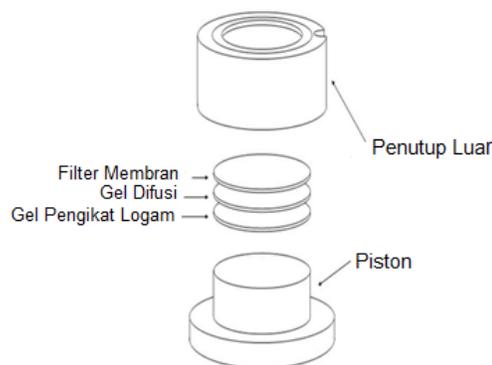
Pembuatan Gel Selulosa-Dietilentriamina

Sebanyak 0,2 g selulosa-dietilentriamina (100 mesh) ditambahkan permililiter larutan gel difusi. Polimerisasi gel melalui penambahan 6 μL amonium persulfat dan 2 μL TEMED permililiter larutan gel difusi untuk pembentukan gel selulosa- dietilentriamina. Gel kemudian dicetak dengan diameter 2,5 cm kemudian disimpan dalam 0,01 M NaNO_3 hingga akan digunakan.

Pemasangan Perangkat DGT

Untuk mengaplikasikan DGT, hal pertama yang dilakukan adalah menyiapkan unit DGT yaitu dengan cara meletakkan gel pengkelat logam selulosa- dietilentriamina, gel difusi poliakrilamida, serta membran

selulosa nitrat secara berurutan seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Susunan filter membran 0,45 μm , gel lapisan difusi, dan lapisan pengkelat logam dalam *probe* DGT.

Analisis Kinerja Metode DGT

a. Pengaruh Waktu Kontak

Perangkat DGT diisi dengan gel selulosa- dietilentriamina, gel difusi lalu ditutup dengan filter membran 0,45 μm . Pengujian variasi waktu kontak menggunakan 500 $\mu\text{g/L}$ larutan Cu dalam 0,01 M NaNO_3 dengan variasi waktu kontak 3, 6, 9, 12 jam. Pada setiap variasi waktu penggelaran, gel selulosa-dietilentriamina dalam perangkat DGT diambil dari larutan kemudian dielus dengan 2 mL HNO_3 1 M selama 24 jam lalu diencerkan hingga 10 mL dan kadar logam Cu dalam diukur dengan ICP-MS.

b. Pengaruh Konsentrasi

Pengaruh variasi konsentrasi dilakukan dengan cara membuat larutan Cu^{2+} dengan konsentrasi 400, 600, 800, dan 1000 $\mu\text{g/L}$ dalam 0,01 M NaNO_3 pada *beaker glass* 1

liter. Perangkat DGT yang telah diisi dengan gel selulosa- dietilentriamina, gel difusi, dan membran filter dimasukkan dalam *beaker* dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama waktu kontak berdasarkan hasil uji sebelumnya serta mencatat suhu larutan. Setelah waktu tertentu perangkat DGT diangkat dan dicuci dengan air bebas mineral dan gel dietilentriamina-selulosa (*binding layer*) yang ada dalam unit DGT dielusikan dalam 2 mL larutan HNO₃ 1 M selama 24 jam dan diencerkan hingga 10 mL. Kemudian diukur dengan menggunakan ICP-MS.

c. Pengaruh pH

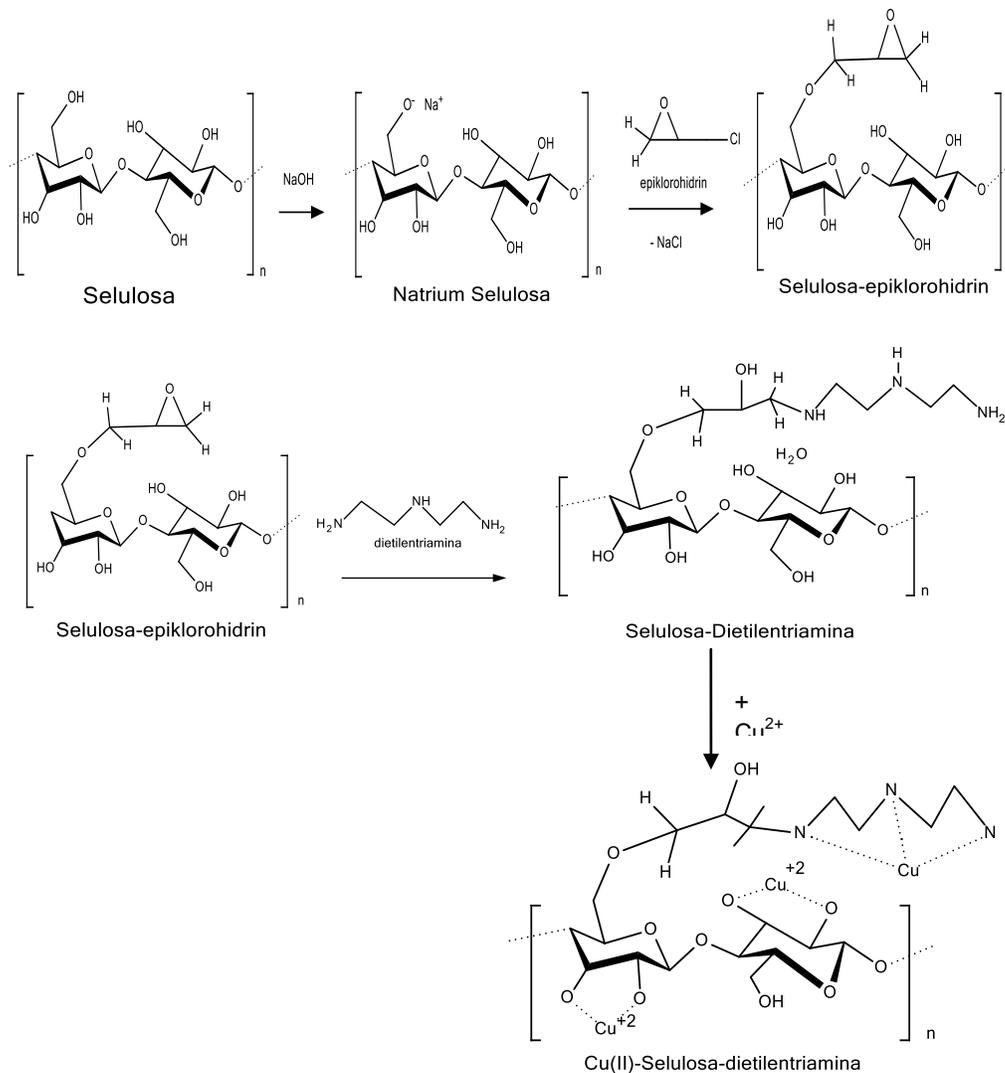
Larutan Cu²⁺ dengan konsentrasi 100 µg/L dalam 0,01 M NaNO₃ dengan volume larutan satu liter diatur pH-nya 2; 4; 6; dan 8. Pengaturan pH dilakukan dengan penambahan HNO₃ dan NaOH. Perangkat DGT dimasukkan pada masing-masing larutan tersebut selama waktu kontak optimum. Kemudian alat DGT yang telah diisi dengan gel selulosa- dietilentriamina, gel difusi, dan membran filter dimasukkan dalam *beaker* dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama waktu kontak optimum, serta dicatat suhu saat peletakkan dan pengangkatan DGT. Setelah itu gel dielusikan dalam 2 mL larutan HNO₃ 1 M selama 24 jam dan diencerkan hingga 10 mL. Kemudian kadar Cu diukur dengan menggunakan ICP-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada sintesis selulosa- dietilentriamina, gugus hidroksil selulosa bereaksi dengan epiklorohidrin pada kondisi basa untuk memberikan derivat epoksi selulosa yang memudahkan reaksi dengan dietilentriamina. Skema reaksi sintesis selulosa – dietilentriamina seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Gambar 3 menunjukkan spektrum FTIR dari selulosa, selulosa dalam kondisi basa, epoksi selulosa dan dietilentriamina - selulosa. Bilangan gelombang puncak utama terletak di sekitar 3446 cm⁻¹ yang berasal dari - OH *stretching*. Pada senyawa selulosa-dietilentriamina puncak menjadi luas karena keberadaan gugus amina - NH₂. Bilangan gelombang 1029 cm⁻¹ sesuai untuk C-O-C *stretching* juga diamati pada semua sampel.

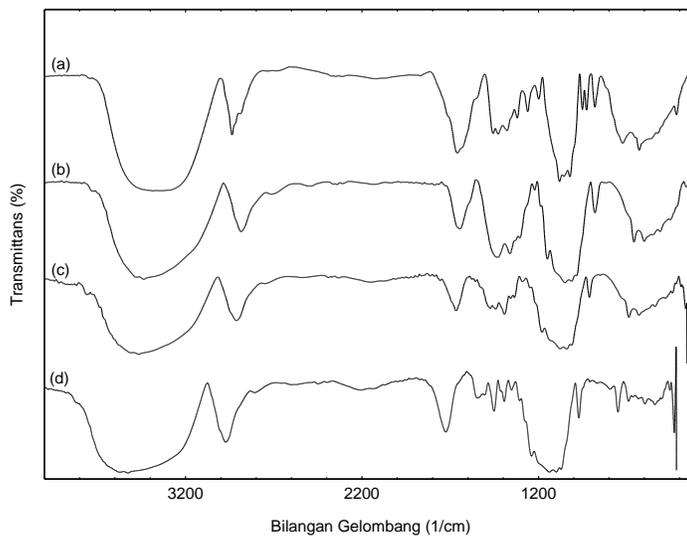
Analisis kinerja gel pengkelat logam dietilentriamina - selulosa dalam larutan Cu²⁺ bertujuan untuk mengetahui apakah resin gel yang telah dibuat benar-benar mampu menyerap ion logam Cu dan mengetahui apakah dalam selang waktu, konsentrasi dan pH tertentu massa logam yang terserap masih memberikan serapan linier. Pada penelitian ini diperoleh nilai koefisien difusi Cu dalam gel poliakrilamida pada temperatur 30°C adalah $7,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.



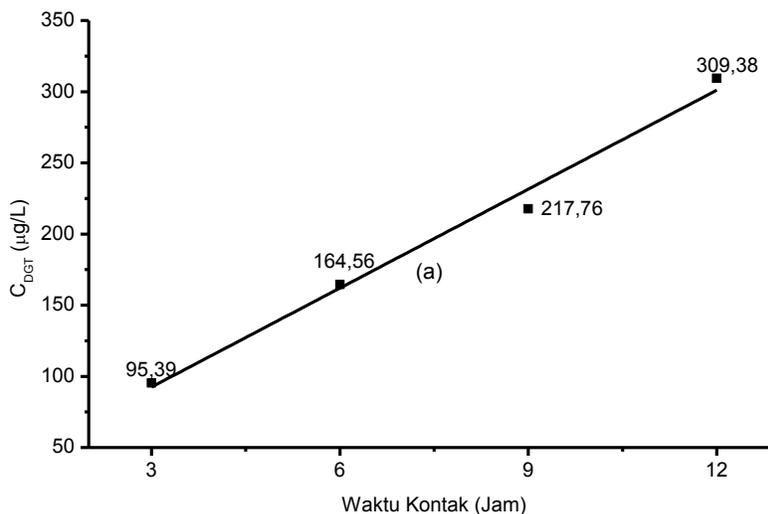
Gambar 2. Skema reaksi sintesis selulosa – dietilentriamina.

Pengaruh waktu kontak dilakukan untuk mengetahui waktu yang diperlukan oleh lapisan pengikat logam selulosa-dietilentriamina dengan gel yang difusi poliakrilamida dalam mengikat ion Cu(II) secara maksimal. Waktu berkaitan dengan laju reaksi dimana dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi ion Cu(II) terhadap waktu. Semakin lama waktu kontak maka

semakin banyak pula ion Cu(II) yang akan terikat ke dalam lapisan pengikat logam selulosa-dietilentriamina. Hal ini terjadi karena semakin lama waktu kontak maka *driving force* yang diberikan ion Cu(II) semakin banyak pula untuk mensubstitusi ion H⁺ yang berada pada gugus hidroksil dan gugus amina semakin besar (Shen *et al.*, 2009).



Gambar 3. Spektrum FTIR dari (a) selulosa, (b) natrium selulosa (c) epoksi selulosa (d) dietilentraina – selulosa.



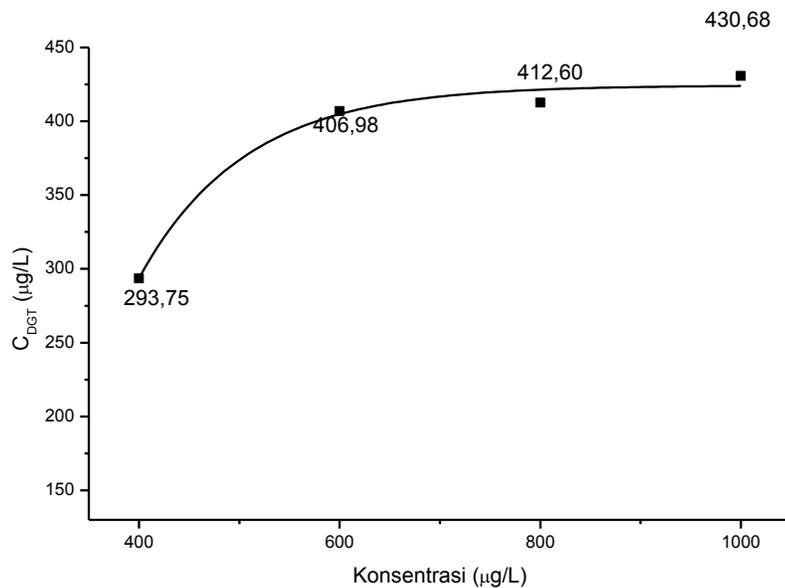
Gambar 4. Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Konsentrasi Cu(II) yang Terikat pada Gel Selulosa– dietilentraina dengan Lapisan Difusi Gel Poliakrilamida.

Gambar 4 menunjukkan bahwa konsentrasi Cu(II) pada waktu kontak 3 jam adalah 95,39 $\mu\text{g/L}$, bertambah hingga waktu kontak 12 jam dan diperoleh konsentrasi Cu(II) 309,38 $\mu\text{g/L}$.

Kinerja lapisan pengikat logam melalui pengujian pengaruh konsentrasi ini dilakukan untuk mengetahui pola pengikatan ion Cu(II) oleh lapisan pengikat selulosa-dietilentraina melalui perlakuan

variasi konsentrasi larutan awal Cu(II). Pengujian dilakukan pada konsentrasi 400, 600, 800, dan 1000 $\mu\text{g/L}$ dengan waktu

kontak 12 jam pada temperatur 30°C . Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Terhadap Konsentrasi Cu(II) pada Gel Selulosa–dietilentriamina dengan Gel Difusi Poliakrilamida.

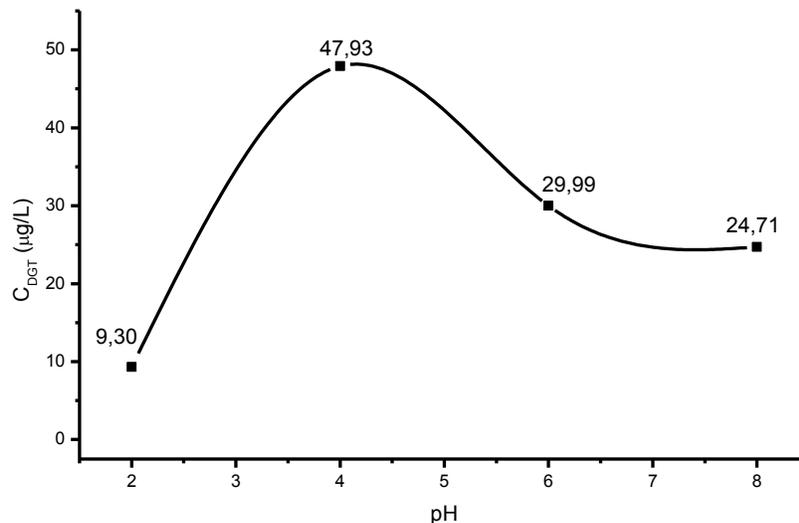
Gambar 5 menunjukkan bahwa jumlah ion logam Cu terikat meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan awal Cu. Rerata konsentrasi Cu(II) pada lapisan pengikat (CDGT) dengan menggunakan lapisan difusi poliakrilamida diperoleh 293,75 $\mu\text{g/L}$ pada larutan awal arutan Cu(II) 400 $\mu\text{g/L}$ dan mencapai nilai rerata konsentrasi tertinggi pada larutan awal Cu(II) 1000 $\mu\text{g/L}$ yakni sebesar 430,68 $\mu\text{g/L}$. Hal ini menunjukkan laju difusi berbanding lurus dengan peningkatan konsentrasi. Semakin besar perbedaan konsentrasi, semakin besar laju aliran molekul-molekul zat. Sebaliknya, semakin

kecil perbedaan konsentrasi, semakin kecil laju aliran molekul-molekul zat.

Analisis kinerja lapisan pengikat logam selulosa-sietilentriamina juga diamati melalui pengujian pH. Perubahan pH dapat mempengaruhi sifat kimia gugus aktif lapisan pengikat misalnya kelarutan dan muatan dari gugus fungsi lapisan pengikat (Li *et al.*, 2002). Pengujian pengaruh pH terhadap kemampuan pengikatan logam Cu(II) dilakukan dengan variasi pH untuk mendapatkan penyerapan konsentrasi Cu(II) yang maksimum. Derajat keasaman (pH) larutan ion Cu(II) divariasikan pada pH 2 – 8 pada konsentrasi ion Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$,

waktu kontak 12 jam, dan temperatur larutan 30°C. Pengaruh variasi pH pada pengikatan ion Cu(II) oleh lapisan pengikat

selulosa–dietilentriamina ditunjukkan pada Gambar 6



Gambar 6. Pengaruh pH Terhadap Konsentrasi Cu(II) pada Lapisan Pengikat Selulosa–dietilentriamina dengan Lapisan Difusi Gel Poliakrilamida.

Berdasarkan Gambar 6 terlihat bahwa terjadi peningkatan konsentrasi logam Cu(II) mencapai maksimum pada pH 4 dengan menggunakan gel lapisan difusi poliakrilamida dengan perolehan konsentrasi maksimum ion Cu(II) 47,93 µg/L. Pada pH 2, terlihat hanya sedikit ion Cu(II) yang terikat pada lapisan pengikat karena gugus amina pada selulosa - dietilentriamina terprotonasi oleh ion H⁺ sehingga sulit untuk mengikat ion Cu(II). Hal ini menyebabkan efisiensi pengikatan Cu(II) oleh lapisan pengikat menjadi berkurang. Rerata konsentrasi ion Cu(II) pH 2 pada lapisan pengikat selulosa -dietilentriamina

diperoleh 9,30 µg/L dengan menggunakan gel difusi poliakrilamida.

Pengikatan ion Cu(II) oleh lapisan pengikat meningkat dan mencapai maksimum pH 4 karena pada pH ini semakin banyak jumlah ion Cu(II) yang terikat baik secara ionik dengan gugus –OH dari selulosa maupun dengan gugus –NH dari dietilentriamina yang kaya akan pasangan elektron bebas.

Pada pH 6 terjadi penurunan konsentrasi hingga pH 8. Pada pH 8, adanya ion-ion OH⁻ akan membuat sebagian ion Cu(II) yang ada dalam larutan membentuk Cu(OH)₂ dengan ukuran molekul besar sehingga sulit untuk

memasuki lapisan gel difusi. Alasan lainnya, Shen *et al.* (2009) menyatakan bahwa kompleks sangat tidak stabil antara ion logam Cu dan atom N dari lapisan pengikat selulosa-dietilentriamina saat pH > 4,5.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi timbal dalam larutan maupun air laut dapat diukur dengan metode DGT menggunakan gel lapisan pengikat logam selulosa – dietilentriamina, kondisi optimum pada pengukuran Cu(II) menggunakan selulosa – dietilentriamina setelah waktu kontak hingga 12 jam, konsentrasi maksimum hingga 1000 µg/L dan pada maksimum pada pH 4.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad R., Rajeev K., and Haseeb S. 2012. Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arabian Journal of Chemistry*, 5: 353–359.
- Chethan, P.D., and B. Vishalakshi. 2015. Synthesis of ethylenediamine modified chitosan microspheres for removal of divalent and hexavalent ions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 75: 179–185.
- Czaja W, Romanovicz D., and Brown R. M. 2004. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture, *Cellulose*, 11: 403–411.
- Dahlqvist, R., Zhang, H., Ingri, J. 2002. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater. *Analytica Chimica Acta*. 460: 247 – 256.
- Denney, S., Sherwood, J., Leyden, J. 1999. In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *The Science of the Total Environment*. 239: 71-80.
- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Jordan, M.A. 2007. Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148: 213 - 220.
- Li, W., Teasdale, P.R., Zhang, S. 2003. Application of a Poly(4-styrenesulfonate) Liquid Binding Layer for Measurement of Cu²⁺ and Cd²⁺ with the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique. *Analytical Chemistry*, 75: 2578 – 2583.
- Mojsilovic O., McLaren R.G., & Condon, L.M. 2011. Modelling arsenic toxicity in wheat: Simultaneous application of diffusive gradients in thin films to arsenic and phosphorus in soil. *Environmental Pollution*. 159: 2996-3002.
- Morford, J., Kalnejais L., Martina W., Francois R., Karleb I.M. 2003. Sampling marine pore waters for Mn, Fe, U, Re and Mo: modifications on diffusional equilibration thin film gel probes, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 285: 85– 103.
- Scally, S., Davison, W., Zhang, H. 2006. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films,

- Analytica Chimica Acta*. 558: 222–229.
- Shaaban, A.F, Fadel, D.A., Mahmouda A.A., Elkomy, M.A., Elbahy, S.M. 2014. Synthesis of a new chelating bearing amidoxime group for adsorption of Cu(II), Ni(II) and Cu(II) by batch and fixed-bed column methods, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 632–641.
- Shen, W., Chen, S., Shi, S. 2009. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine - bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 75: 110–114.