

PENGGUNAAN EPIKLOOROHIDRIN DALAM MENINGKATKAN STABILITAS ADSORBEN KITOSAN BERIKATAN SILANG DAN KITOSAN TERCETAK IONIK KOBAL

¹Muhammad Qaddafi, ²Wahid Wahab, ²Nursiah La Nafie, ²Paulina Taba
¹Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar
²Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin
Email: qaddafi_muh@yahoo.com

Abstract: *The use of epichlorohydrin to improve the stability of chitosan adsorbent has been carried out. The purpose of this study was to determine the stability of the chitosan adsorbent after modified into epichlorohydrin cross-linked chitosan and ionic cobalt imprinted adsorbent chitosan cross-linked epichlorohydrin. Adsorbent prepared by homogeneous gel formation of chitosan in acetic acid medium and then modified into epichlorohydrin cross-linked chitosan beads and ionic cobalt imprinted adsorbent chitosan cross-linked epichlorohydrin. Stability of the adsorbent was determined by calculating the percentage of insoluble material after stirring the adsorbent in nitric acid medium at pH 1, 2, and 3 for 12 hours. The results of FTIR spectra show a shift of the absorption band of chitosan were compared with epichlorohydrin cross-linked chitosan and ionic cobalt imprinted adsorbent chitosan cross-linked epichlorohydrin. The use of epichlorohydrin as cross-linked agent may increase the stability of the adsorbent to maintain the percentage of insoluble material by 89% at pH 3 for epichlorohydrin cross-linked chitosan adsorbent and 96% at pH 3 for ionic cobalt imprinted adsorbent chitosan cross-linked epichlorohydrin.*

keywords: *cobalt ions, chitosan, cross-linked chitosan, epichlorohydrin*

1. PENDAHULUAN

Logam berat ialah unsur logam dengan berat molekul yang tinggi, salah satu diantaranya adalah logam kobal. Walaupun kobal masuk dalam kategori toksik sedang, namun konsumsi logam ini cukup besar. Konsumsi kobal dunia yang sekitar 30.000 ton pada tahun 1998 meningkat menjadi lebih dari 50.000 ton pada tahun 2012 (Arif, 2006). Pemakaian yang begitu besar tentu saja akan menghasilkan buangan limbah berupa ion logam kobal yang dapat memberikan dampak bagi lingkungan dan makhluk hidup, sehingga dibutuhkan teknik pengurangan/penghilangan ion kobal dalam lingkungan.

Beberapa teknik pengurangan ion kobal telah dikembangkan diantaranya adalah metode adsorpsi. Adsorpsi memiliki kelebihan karena aplikasinya lebih mudah dan memerlukan biaya yang lebih murah sehingga dapat digunakan secara lebih luas (Volesky dan Holand, 1995). Salah satu adsorben yang saat ini banyak diteliti sebagai adsorben ion logam berat adalah kitosan (Herwanto dan Santoso, 2006). Kitosan dijadikan adsorben karena bahan bakunya melimpah dan kitosan memiliki sifat hidrofobik, tidak beracun, dapat diuraikan oleh mikroorganisme, mudah dimodifikasi baik secara fisika maupun kimia (Li *et. al.*, 2008).

Kekurangan kitosan adalah tidak mampu menanggulangi logam pada pH rendah, juga kemampuannya mudah dipengaruhi oleh anion-anion dalam perairan. Kitosan memiliki sifat yang mudah larut dalam asam asetat dan juga larut sebagian dalam asam encer seperti HCl, HNO₃, dan HClO₄, sehingga penggunaannya secara langsung sebagai adsorben berkurang. Untuk mengatasi kekurangan tersebut, modifikasi dengan cara pengikatan silang (*crosslinking*) pada rantai polimer lebih direkomendasikan agar membentuk kitosan berikatan silang (Cao *et. al.*, 2001). Kitosan dapat dimodifikasi dengan epiklorohidrin sebagai agen pengikat silang.

Untuk meningkatkan selektivitas kitosan terikat silang terhadap ion logam berat tertentu maka dilakukan suatu teknik pengikatan ion logam terhadap gugus fungsi kitosan terlebih dahulu, kemudian diikat silang dengan agen pengikatan silang (*crosslinking agent*), dan selanjutnya mengeluarkan ion logam tersebut dengan suatu pengkelat (Varma *et. al.*, 2004; Chen *et. al.*, 2008). Metode ini secara umum dikenal dengan istilah pencetakan ion logam (*imprinting*).

Modifikasi adsorben dengan cara pengikatan silang dengan epiklorohidrin dan modifikasi adsorben dengan cara pencetakan ion logam kobal yang diikat silang dengan epiklorohidrin dapat berpengaruh terhadap perubahan stabilitas adsorben. Oleh karena itu dalam penelitian ini akan ditentukan stabilitas adsorben baku yang dibandingkan terhadap adsorben terikat silang epiklorohidrin dan adsorben tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin.

Tujuan

Tujuan penelitian untuk mengetahui perbandingan stabilitas adsorben kitosan baku dengan kitosan terikat silang epiklorohidrin dan kitosan tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin.

2. METODE PENELITIAN

Alat

Penelitian ini menggunakan peralatan analisis berupa AAS dan FTIR serta peralatan penunjang berupa timbangan analitik, labu ukur, gelas kimia, gelas ukur, pipet volum, pipet tetes, spatula, bol pipet, statif, pengaduk magnetik, labu semprot, pH meter, *hot plate*, oven, cawan porselin, alat penggerus, ayakan ukuran 80 *mesh*, pompa vakum, dan sebagainya.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain kitosan DD>85% (Merck), akuades, epiklorohidrin 50% (Merck), CH₃COOH glasial (Merck), Co(NO₃)₂.6H₂O (Merck), NaOH (Merck), spoit, asam EDTA (Merck), etanol p.a, HNO₃ p.a, indikator pH universal, kertas saring Whatman no.42, dan sebagainya.

Prosedur Kerja

Preparasi adsorben

Adsorben kitosan baku disiapkan dengan cara menghaluskan kitosan menggunakan lumpang lalu diayak dengan ukuran 80 mesh.

Preparasi adsorben kitosan terikat silang epiklorohidrin berdasarkan metode Monteiro dan Airoidi (1999), dipadukan dengan metode Chen *et. al.* (2009) dan dilakukan beberapa modifikasi. Satu gram kitosan dilarutkan ke dalam 50 mL larutan CH₃COOH 2,5%, kemudian diaduk sampai terbentuk gel homogen dan didiamkan selama 24 jam. Gel diteteskan melalui spoit ke dalam 50 mL larutan NaOH 0,2 M yang ditambahkan 1 mL etanol, diaduk selama 1 jam sehingga terbentuk butiran-butiran (*beads*), kemudian disaring. *Beads* dimasukkan ke dalam 50 mL larutan epiklorohidrin 5%, kemudian diaduk selama 6 jam, disaring dan dicuci dengan akuades hingga netral. Residu yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C sampai massanya konstan, kemudian digerus dan diayak dengan ukuran 80 mesh. Hasil yang diperoleh dinamakan adsorben KTSE (Kitosan Terikat Silang Epiklorohidrin).

Prosedur pembuatan kitosan tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin berdasarkan metode Haijia *et. al.* (1999), dipadukan dengan metode Chen *et. al.* (2009) dan dilakukan beberapa modifikasi. Sebanyak 0,7408 g logam Co(NO₃)₂.6H₂O, dilarutkan ke dalam larutan CH₃COOH 2,5%. Volume larutan dicukupkan hingga 50 mL, sehingga diperoleh larutan ion kobal dengan konsentrasi 3000 mg/L. Sebanyak 1 gram kitosan dilarutkan ke dalam 50 mL larutan ion kobal 3000 mg/L, kemudian diaduk sampai terbentuk gel homogen dan didiamkan selama 24 jam. Gel diteteskan melalui spoit ke

dalam 50 mL larutan NaOH 0,2 M yang ditambahkan 1 mL etanol, kemudian diaduk selama 1 jam sehingga terbentuk butiran-butiran (*beads*). *Beads* disaring dan filtrat ditampung untuk analisis logam dengan AAS. *Beads* dimasukkan ke dalam 50 mL larutan epiklorohidrin 5%, kemudian diaduk selama 6 jam, larutan disaring dengan kertas saring Whatman dan dicuci dengan akuades hingga netral. Kobal yang terkandung dalam residu didesorpsi dengan 50 mL larutan asam EDTA 0,05 M, dengan cara diaduk selama 3 jam. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Filtrat ditampung untuk analisis logam dengan AAS. Residu yang dihasilkan di aktivasi dengan 50 mL larutan NaOH 0,1M, diaduk selama 1 jam, disaring, dan residu dicuci dengan akuades hingga netral. Hasil pencucian dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C sampai massanya konstan kemudian digerus dan diayak dengan ukuran 80 mesh. Hasil yang diperoleh dinamakan adsorben KTICoE (Kitosan Tercetak Ion Kobal Terikat Silang Epiklorohidrin).

Gugus-gugus fungsional padatan adsorben kitosan, KTSE, dan KTICoE, dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR.

Pengujian stabilitas adsorben kitosan, KTSE, dan KTICoE dilakukan dengan cara memasukkan masing-masing 50 mg adsorben ke dalam 20 mL HNO₃, dengan variasi pH 1, 2 dan 3. Larutan diaduk selama 12 jam, kemudian disaring. Residu yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C sampai massanya konstan, kemudian ditimbang dan persentase material yang tidak terlarut ditentukan melalui perhitungan pengurangan bobot material tak terlarut.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

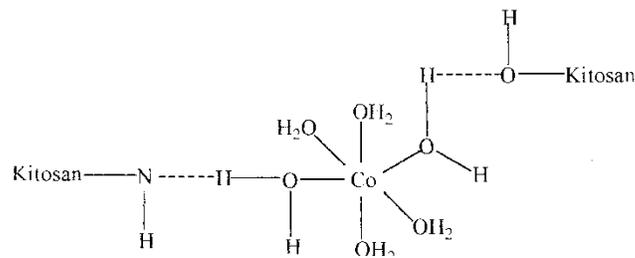
Observasi Proses Preparasi Adsorben

Dalam penelitian ini, ada tiga macam adsorben yang dibuat, yaitu adsorben kitosan baku, adsorben kitosan terikat silang epiklorohidrin, dan adsorben kitosan tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin. Adsorben kitosan terikat silang dibuat dari bahan dasar kitosan yang diikat silang dengan epiklorohidrin, sedangkan kitosan tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin dibuat dari bahan dasar kitosan yang dikomplekskan dengan ion kobal, kemudian diikat silang dengan epiklorohidrin. Preparasi kitosan tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin terdiri dari beberapa tahap yaitu: (1) tahap kompleksasi kitosan-kobal, (2) tahap ikatan silang dan (3) tahap desorpsi. Tahap kompleksasi kitosan-kobal merupakan proses pembentukan kompleks kitosan dengan ion kobal dalam medium asam. Kondisi optimum tercapai dengan menggunakan satu gram kitosan yang dilarutkan ke dalam asam asetat yang mengandung ion kobal sehingga terbentuk gel. Gel yang

terbentuk didiamkan untuk menyempurnakan proses pembentukan kompleks kitosan-kobal dan menghilangkan gelembung-gelembung udara yang terperangkap dalam gel. Penggunaan kitosan gel dalam proses interaksinya menghasilkan ikatan kimia yang lebih kuat dan lebih proporsional sebagai adsorben. Gel kitosan yang terbentuk digumpalkan melalui netralisasi dengan larutan basa (NaOH) sehingga diperoleh kompleks kitosan-kobal dalam bentuk *beads*. Pembentukan *beads* kitosan dimaksudkan untuk mempermudah penyaringan dan menyempurnakan kompleks. Selain itu, netralisasi juga dimaksudkan untuk menaikkan pH sehingga kompleks kitosan yang terbentuk menjadi lebih stabil. Tahap ikatan silang kompleks kitosan dengan epiklorohidrin dimaksudkan untuk meningkatkan stabilitas kimia dan stabilitas fisika, serta memberikan resistensi biokimia dan degradasi mikrobiologi. Ikatan silang antara kitosan dengan epiklorohidrin dapat terjadi karena gugus -OH pada kitosan diproteksi dengan rantai alifatik pada epiklorohidrin. Selanjutnya tahap desorpsi dilakukan dengan cara penambahan EDTA yang dimaksudkan untuk mengeluarkan ion kobal dari kompleks kitosan-kobal terikat silang epiklorohidrin.

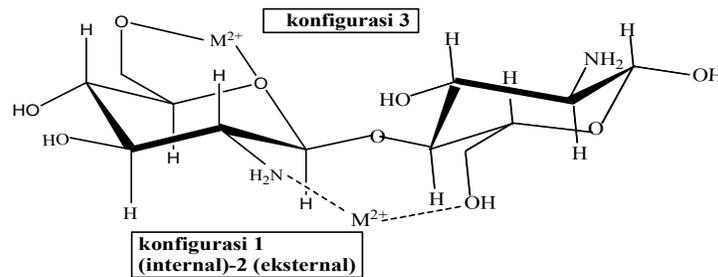
Tahap desorpsi ion kobal dari kompleks kitosan-kobal terikat silang epiklorohidrin dilakukan dengan menggunakan EDTA. Penggunaan EDTA diharapkan dapat menggantikan ligan dalam ikatan koordinasi antara ion kobal dengan situs aktif adsorben. Berdasarkan pemikiran tersebut, EDTA digunakan untuk menentukan kontribusi mekanisme pembentukan kompleks.

Kompleks kitosan-kobal dapat terbentuk melalui mekanisme pembentukan kompleks ikatan hidrogen dan ikatan koordinasi. Pada mekanisme pembentukan ikatan hidrogen, interaksi dapat terjadi antara ion kobal dengan situs aktif kitosan melalui keterlibatan molekul air. Ikatan antara ion kobal dengan gugus amina kitosan dan gugus hidroksida tidak terjadi secara langsung, tetapi ion kobal berikatan dengan gugus tersebut melalui air yang terhidrat pada ion kobal sehingga membentuk kompleks kitosan-kobal. Model yang terbentuk, salah satunya diperkirakan mengikuti model Gambar 1.

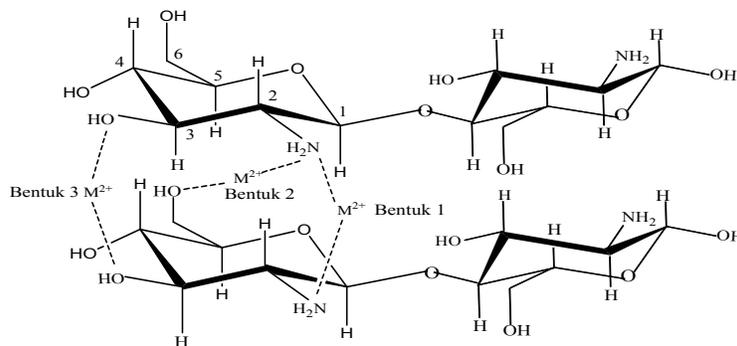


Gambar 1. Model ikatan hidrogen pada kompleks kitosan kobal

Berdasarkan fakta pada Gambar 1, hasil desorpsi ion kobal menggunakan larutan EDTA memberikan jumlah yang cukup tinggi. Hal ini mengindikasikan bahwa kontribusi mekanisme pembentukan kompleks lebih dominan daripada mekanisme pembentukan ikatan hidrogen. Seiring dengan fakta ini, maka pembentukan kompleks yang terjadi antara situs aktif kitosan dengan ion kobal akan melibatkan proses kelatisasi antara molekul besar kompleks kitosan epiklorohidrin tersebut dengan ion kobal, sehingga kekuatan ikatannya jauh lebih besar dibandingkan dengan lainnya. Model kelat terbentuk, salah satunya diperkirakan mengikuti model Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Kelat intramolekul; konfigurasi 1, 2 dan 3 (Debbaud *et. al*, 2004)



Gambar 3. Kelat intermolekul; bentuk 1, 2 dan 3 (Debbaud *et.al*, 2004)

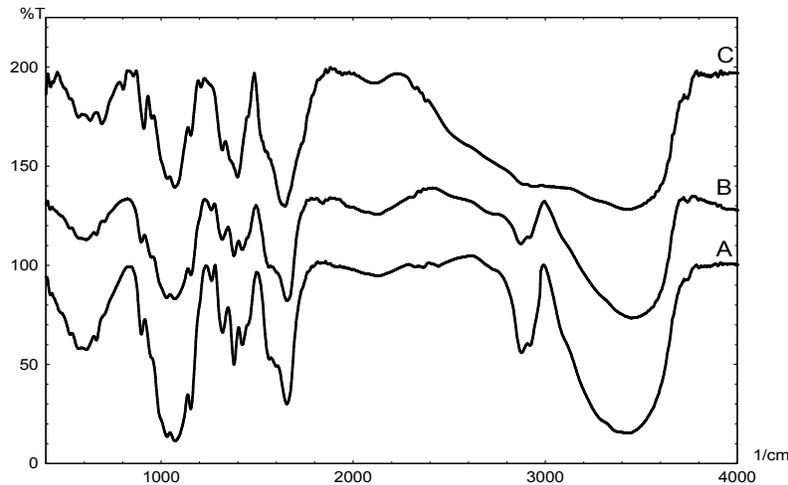
Desorpsi ion kobal dari kompleks kitosan-kobal terikat silang epiklorohidrin dengan menggunakan EDTA dimaksudkan untuk memperoleh adsorben KTICoE. Desorpsi ion kobal dari kompleks kitosan-kobal terikat silang epiklorohidrin, tidak hanya meninggalkan gugus amina dan hidroksil bebas pada matriks kitosan, tetapi juga membentuk rongga-rongga yang memiliki ukuran dan bentuk spesifik untuk ion kobal.

Karakterisasi Kitosan Tercetak Ionik Kobal

Karakterisasi adsorben yang telah disintesis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer inframerah. Gugus-gugus fungsional yang terdapat pada adsorben memiliki serapan dengan karakteristik pada bilangan gelombang tertentu untuk masing-masing gugus. Karakteristik ini diharapkan sebagai indikasi kualitatif keberhasilan sintesis adsorben melalui munculnya serapan baru atau perubahan serapan karakteristik untuk gugus-gugus fungsional adsorben.

Melalui analisis spektra FTIR, beberapa gugus fungsi yang berpengaruh pada pengikatan ion kobal dapat diketahui. Pita serapan kitosan baku (A) sebelum dimodifikasi dibandingkan terhadap KTSE dan KTICoE dapat dilihat pada Gambar 4 dan perbedaannya dapat dikenali sebagaimana yang terlihat pada Tabel 1.

Perbedaan pita serapan kitosan bahan baku sebelum dan setelah modifikasi menunjukkan bahwa terjadi interaksi antara gugus fungsi kitosan dengan epiklorohidrin dan terhadap ion kobal. Interaksi ini yang menyebabkan terjadinya pergeseran pita serapan antara kitosan bahan baku sebelum modifikasi dengan kitosan setelah modifikasi. Gugus fungsi hidroksil dan amina merupakan gugus fungsi yang berperan pada pergeseran pita serapan.



Gambar 4. Spektra FTIR dari kitosan baku (A), KTSE (B) dan KTICoE (C).

Spektra FTIR pada Gambar 4 menunjukkan pola spektra FTIR yang cenderung sama dengan spektra FTIR kitosan. Akan tetapi jika diamati dari hasil konversi kitosan dalam bentuk serbuk KTS, KKNi-E dan KTI-Co, menunjukkan beberapa perubahan pola spektra bila dibandingkan dengan spektra FTIR kitosan, khususnya pada daerah 2400 cm^{-1} sampai 3600 cm^{-1} .

Tabel 1. Perbandingan spektra FTIR kitosan bahan baku sebelum modifikasi dan setelah modifikasi

Kitosan (A)	KTSE (B)	KTICoE (C)	Keterangan
3421.72	3446.79	3441.01	-OH stretching NH
2922.16	2918.30	3032.10	C-H dalam -CH ₂
2875.86	2872.01	2929.87	-CH ₃
1379.10	1379.10	1396.46	bending vibrasi metilen
1423.47	1423.47	1490.00	bending vibrasi metil
1654.92	1653.00	1643.35	vibrasi NH
1562.34	1560.41	1543.05	vibrasi NH ₃ ⁺
1153.43	1155.36	1155.36	vibrasi asimetri CO
896.90	896.90	906.47	struktur sakarida kitosan

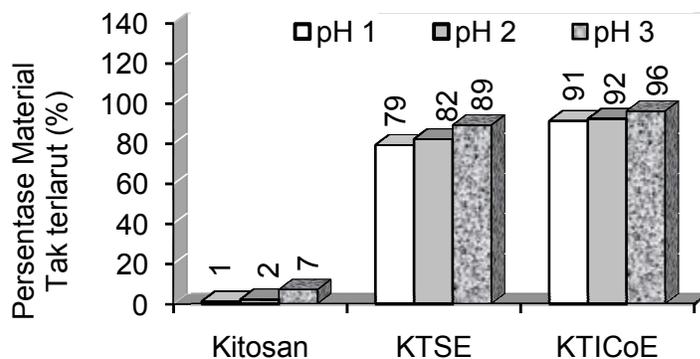
Hasil spektra FTIR, menunjukkan bahwa pita serapan pada bilangan gelombang 3421.72 cm⁻¹ mengalami pergeseran setelah dikonversi menjadi KTSE, dan KTICoE. Pita serapan pada bilangan gelombang 3421.72 cm⁻¹ tersebut merupakan daerah serapan regangan gugus -NH. Pergeseran bilangan gelombang ini diduga disebabkan oleh terjadinya ikatan antara gugus metilen pada epiklorohidrin dengan gugus -OH primer pada kitosan, sehingga tumpang tindih dengan regangan gugus -OH ada bilangan gelombang 3441,01 cm⁻¹. Perubahan pita serapan tersebut diakibatkan pula oleh berperannya gugus -OH primer dan gugus -NH₂ pada kitosan yang berikatan dengan ion kobal pada proses pencetakan. Indikasi terbentuknya KTICoE, diperkuat pula dengan penurunan serapan tekukan -NH kitosan pada bilangan gelombang 1654,92 cm⁻¹ menjadi bilangan gelombang 1643,35 cm⁻¹ setelah terbentuk menjadi KTICoE. Fenomena berkurangnya pita serapan FTIR, merupakan konsekuensi dari berlakunya hukum Hooke yang mengkorelasikan massa suatu senyawa dengan tampilan spektra FTIR suatu senyawa.

Uji Stabilitas Kimia Adsorben Hasil Sintesis

Uji stabilitas kimia dimaksudkan untuk menguatkan dugaan keberhasilan sintesis adsorben KTSE dan KTICoE, dengan cara melarutkan adsorben ke dalam larutan HNO₃ dengan variasi pH 1, 2 dan 3. Adsorben hasil sintesis dikatakan stabil secara kimia apabila persentase berat material terlarut dalam asam sangat kecil, sebagaimana yang disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 5.

Tabel 2. Persentase material tak terlarut pada adsorben

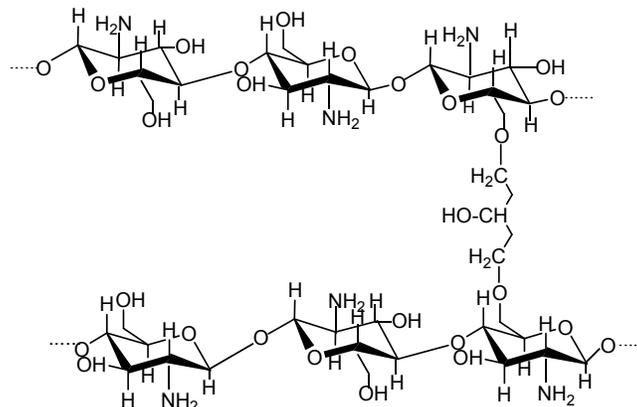
Adsorben	Material tak Terlarut (%)		
	pH 1	pH 2	pH 3
Kitosan	1	2	7
KTSE	79	82	89
KTICoE	91	92	96



Gambar 5. Persentase material tak terlarut adsorben dalam larutan HNO₃ pH 1, 2, dan 3.

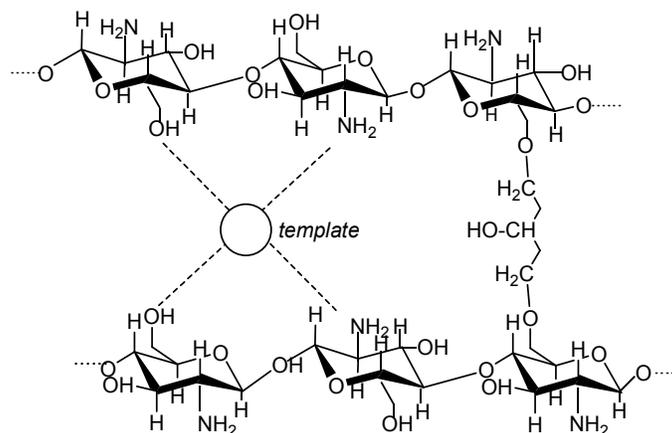
Pada Gambar 5 terlihat bahwa, secara umum stabilitas adsorben dalam asam nitrat meningkat dengan meningkatnya pH. Stabilitas terendah terjadi pada kitosan baku dan stabilitas tertinggi terjadi pada KTICoE. Persentase stabilitas kitosan baku pada pH 1 sebesar 1 % dan pada pH 3 sebesar 7%. Adanya gugus amina dan gugus hidroksil bebas pada kitosan baku yang bersifat hidrofilik tinggi menyebabkan kitosan baku mudah larut dalam asam. Hal ini terlihat dari persentase stabilitas kitosan baku yang semakin kecil dengan turunnya pH.

Modifikasi kitosan menjadi KTSE sangat signifikan dalam meningkatkan stabilitas. Hal ini terlihat dari persentase stabilitas KTSE pada pH 1 sebesar 79% dan pada pH 3 sebesar 89%. Meningkatnya stabilitas KTSE dibandingkan dengan kitosan baku, disebabkan oleh terjadinya ikatan silang antara gugus -OH pada kitosan dengan gugus alkil pada epiklorohidrin, yang mengakibatkan matriks kitosan menjadi hidrofobik karena gugus hidroksil diproteksi dengan rantai alifatik, seperti yang disajikan pada Gambar 6. Pada Gambar 6 juga terlihat bahwa sebagian gugus hidroksil dan amina pada kitosan tidak berikatan silang dengan epiklorohidrin, sehingga KTSE masih memungkinkan untuk sedikit larut dalam asam.



Gambar 6. Model struktur kitosan terikat silang dengan epiklorohidrin

Modifikasi kitosan menjadi KTICoE semakin meningkatkan stabilitas kimia turunan kitosan. Hal ini terlihat dari nilai persentase stabilitas KTICoE pada pH 1 sebesar 91% dan pada pH 3 sebesar 96%. Meningkatnya stabilitas KTICoE dibandingkan dengan kitosan baku, disebabkan oleh terjadinya ikatan silang antara gugus -OH pada kitosan dengan gugus alkil pada epiklorohidrin, yang mengakibatkan matriks kitosan menjadi hidrofobik karena gugus hidroksil diproteksi dengan rantai alifatik. Selain itu proses pelepasan ion logam pencetak dari kompleks kitosan-logam terikat silang epiklorohidrin akan menghasilkan rongga-rongga yang memiliki bentuk dan ukuran spesifik terhadap logam target yang disebut sebagai logam *template* (Li *et. al.*, 2008) sebagaimana disajikan pada Gambar 7. Pencetakan kitosan dengan ion logam didasarkan pada ligan spesifik, koordinasi geometri, bilangan koordinasi, muatan dan ukuran ion logam.



Gambar 7. Model struktur kitosan tercetak ionik kobal terikat silang Epiklorohidrin

4. PENUTUP

Kesimpulan

Penggunaan epiklorohidrin sebagai agen pengikatan silang pada gugus fungsi hidroksil kitosan dapat meningkatkan stabilitas adsorben kitosan terikat silang epiklorohidrin dengan persentase material tak terlarut sebesar 89% pada pH 3.

Pencetakan ion logam kobal pada kitosan yang selanjutnya diikat silang dengan epiklorohidrin lalu didesorpsi dengan menggunakan EDTA dapat meningkatkan stabilitas adsorben kitosan tercetak ionik kobal terikat silang epiklorohidrin dengan persentase material tak terlarut sebesar 96% pada pH 3.

Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat disarankan sebagai bahan informasi tambahan bagi peneliti lain yang ingin melakukan penelitian lebih lanjut mengenai pembuatan adsorben tercetak ionik dengan menggunakan agen pengikat silang dan ion logam lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, A., 2006, Keberadaan Sumber Daya Kobal Indonesia dan Kemungkinan Pengembangannya ke Depan, *Metalurgi*, 21 (2).
- Cao, Z., Ge, H., Lai, S., 2001, Studies on Synthesis and Adsorption Properties of Chitosan Cross-Linked by Glutaraldehyde and Cu(II) as Template Under Microwave Irradiation, *J. Eur. Polym.*, 372: 141–2143.
- Chen, A. H., Liu, S. C., Yuan, C. Y., Yun, C. C., 2008, Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Ions in Aqueous Solution on the Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin, *J. of Hazard. Mater.*, 154, 184–19.
- Chen, A., Yang, C. Y., Chen, C. Y., Chen, C. W., 2009, The Chemically Crosslinked Metal-Complexed Chitosans for Comparative Adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) Ions in Aqueous Medium, *J. of Hazard. Mater.*, 163: 1068–1075.
- Debbaudta. L., Ferreira, M. L., Gschaidner, M. E., 2004, Theoretical and Experimental Study of M^{2+} Adsorption on Biopolymers. III. Comparative Kinetic Pattern of Pb, Hg and Cd, *J. Carbohydr Polymers*, 56: 321–332.
- Haijia, S., Wang, Z., Tan, T., 2003, Adsorption of Ni^{2+} on the Surface of Molecularly Imprinted Adsorbent from *Penicillium Chysogenum Mycelium*, *Biotech Letters*, 25: 949–953.

- Herwanto, B., Santoso, E., 2006, Adsorpsi Ion logam Pb(II) pada Membran Selulosa-Kitosan Terikat Silang, *J. Akt. Kim.*, 2 (1)
- Li, C. B., Hein, C. B., Wang, K., 2008, Biosorption of Chitin and Chitosan, *J. Mater. Sci. and Tech.*, 24 (9).
- Monteiro, O. A. C., Airoidi, C., 1999, Some Studi of Crosslinking Chitosan-Glutaraldehyde Inteaction in a Homogeneous System, *Int. J. Biol. Macromol.*, 26: 119-128.
- Varma, A. J., Deshpande, A. J., Kennedy, J. F., 2004, Metal Complexation by Chitosn and its Derivatives; A Review, *J. Carbohydr. Polym.*, 55: 77–93.
- Volesky, B. and Holan Z. R., 1995, Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11, 235-250. in: Figueira M. M., *et al.*, (2000) Biosorption of Metals in Brown Seaweed Biomass, *Wat. Res.*, 34 (1): 196-204.