Pemanfaatan Kitosan Termodifikasi Asam Askorbat Sebagai Adsorben Ion Logam Kobalt (II) dan Nikel (II)

Ita Noor Khamidah^a, M. Cholid Djunaidi^a, Khabibi^{a*},

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: khabibi@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:

Chitosan, Ascorbic Acid, Adsorption, Cobalt (II), Nickel (II), Isotherm Langmuir

Kata kunci:

Kitosan, Asam Askorbat, Adsorpsi, Kobalt (II), Nikel(II), Isotherm Langmuir

Abstract

A study on the use of ascorbic acid-modified chitosan as an adsorbent of Co(II) and Ni(II) metal ions has been conducted. The objective of this study was to make chitosan-modified ascorbic acid, to determine the optimum pH and maximum adsorption capacity for Co(II) and Ni(II) ion adsorption by ascorbic acid-modified chitosan. Determination of deacetylation degree was performed using FTIR. Determination of molecular weight was achieved using ubblohde viscometer. The modified chitosan solubility test with granule chitosan as a comparator was executed using dilute acid solutions such as CH_3COOH , HCl and HNO_3 . While the morphological analysis of modified chitosan surfaces and granulated chitosan was conducted by Scanning Electron Microscopy (SEM). Adsorption of Co(II) and Ni(II) metal ions was carried out at variations of pH 2–6 and variation in solution concentration 90; 120; 150; 180; 210 ppm. Un-adsorbed Co(II) and Ni(II) ions were then analyzed by SSA. The maximum adsorption capacity was determined using Langmuir's isotherm equation. From data, it was obtained that the degrees of chitosan deacetylation was 64.74% and molecular weight was equal to 39,966.85 g/mol. The solubility test showed a modified ascorbic acid-modified chitosan relatively insoluble to aqueous acids compared to granulated chitosan. Modified chitosan morphology showed a presence of spreading and irregular pores that could be used as an adsorbent. The optimum pH adsorption of Co(II) and Ni(II) metal ions was 4. The maximum adsorption capacity of Co(II) ion was 11.364 mg/g and Ni(II) ion was 5.988 mg/g.

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang pemanfaatan kitosan termodifikasi asam askorbat sebagai adsorben ion logam Co(II) dan Ni(II). Tujuan penelitian ini adalah membuat kitosan termodifikasi asam askorbat, menentukan pH optimum dan kapasitas adsorpsi maksimum untuk adsorpsi ion Co(II) dan Ni(II) oleh kitosan termodifikasi asam askorbat. Penentuan derajat deasetilasi dilakukan menggunakan spektrofotometer FTIR. Penentuan berat molekul dilakukan menggunakan viskometer ubblohde. Uji kelarutan kitosan termodifikasi dengan kitosan butir sebagai pembandingan dilakukan menggunakan larutan asam-asam encer seperti CH_3COOH , HCl , HNO_3 . Sedangkan analisis morfologi permukaan kitosan termodifikasi dan kitosan butiran dilakukan dengan Scanning Electron Microscopy (SEM). Adsorpsi ion logam Co(II) dan Ni(II) dilakukan pada variasi pH 2–6 dan variasi konsentrasi larutan 90; 120; 150; 180; 210 ppm. Ion logam Co(II) dan Ni(II) yang tidak terserap, dianalisis dengan SSA. Penentuan kapasitas adsorpsi maksimum dilakukan dengan menggunakan persamaan isotherm Langmuir. Dari data penelitian diperoleh derajat deasetilasi kitosan adalah 64,74% dan berat molekul sebesar 39.966,85 g/mol. Hasil uji kelarutan menunjukkan kitosan termodifikasi asam askorbat relatif tidak larut terhadap asam-asam encer dibandingkan dengan kitosan butiran. Morfologi permukaan kitosan termodifikasi menunjukkan adanya pori yang menyebar dan tidak beraturan sehingga dapat digunakan sebagai adsorben. pH optimum adsorpsi ion logam Co(II) dan Ni(II) adalah pH 4. Kapasitas adsorpsi maksimum ion Co(II) sebesar 11,364 mg/g dan ion Ni(II) sebesar 5,988 mg/g.

1. Pendahuluan

Pencemaran air oleh ion logam berat merupakan masalah serius bagi lingkungan dan kesehatan, hal ini disebabkan oleh sifat toksik ion logam berat pada konsentrasi rendah sekalipun. Ion logam berat yang mencemari lingkungan perairan diantaranya ion Co(II) dan Ni(II), yang dapat membahayakan manusia karena bersifat toksik dan karsinogenik [1]. Menurut Indonesia [2] nilai batas ambang untuk kation logam kobalt dan nikel adalah 1,0 mg/L dan 0,02 mg/L.

Ada beberapa metode yang digunakan untuk menurunkan kadar logam berat limbah perairan, diantaranya adsorpsi, pengendapan, koagulasi atau flokulasi, filtrasi, proses membran, dan pertukaran ion [3]. Salah satu metode yang sering digunakan untuk menurunkan kadar logam berat adalah adsorpsi, karena metode ini aman, tidak memerlukan peralatan yang rumit, tidak mahal, mudah pengerjaannya, dan tidak memberikan efek samping yang membahayakan kesehatan. Adsorpsi ion logam menggunakan biomaterial sebagai adsorben sedang banyak diteliti, salah satunya seperti kitosan yang relatif murah dan mampu mengadsorpsi ion logam. Kitosan mempunyai gugus aktif amina ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) sehingga dapat digunakan sebagai adsorben ion logam berat.

Agusnar dan Siregar [3] memanfaatkan sebagai adsorben ion logam Ni(II). Laksono *dkk.* [4] juga melaporkan kitosan dapat mengadsorpsi ion logam Cr(III) dan Fe(III). Pada penelitian tersebut serbuk kitosan digunakan langsung untuk adsorpsi. Kitosan memiliki selektifitas dan kapasitas adsorpsi yang tinggi, akan tetapi kitosan memiliki sifat mudah larut dalam kondisi asam seperti pada CH_3COOH dan larut sebagian dalam asam encer, seperti HNO_3 , HCl , dan $HClO_4$ sehingga penggunaan kitosan secara langsung sebagai adsorben menjadi kurang efektif [5]. Salah satu cara mengatasi kelemahan tersebut adalah dengan memodifikasi kitosan melalui penambahan suatu bahan yang dapat membuat kitosan menjadi lebih stabil, apabila dilakukan proses adsorpsi dalam suasana asam.

Beberapa penelitian tentang modifikasi kitosan telah dilakukan, diantaranya memodifikasi kitosan dengan α -alumina yang digunakan untuk mengadsorpsi logam Cr(VI), dan menggunakan asam askorbat untuk memodifikasi kitosan sebagai bahan pelepasan obat pada insulin, dipilih asam askorbat karena dapat meningkatkan stabilitas kitosan, dari penelitiannya menunjukkan bahwa asam askorbat menstabilkan kitosan yang lebih baik apabila dibandingkan dengan askorbat palmitat [6].

Menurut Robert dan Eric [7] interaksi kitosan dengan ion logam dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga pada proses adsorpsi dilakukan variasi pH larutan Co(II) dan Ni(II) untuk memperoleh pH optimum. Selanjutnya dilakukan variasi konsentrasi ion Co(II) dan Ni(II) untuk menentukan kapasitas adsorpsi maksimum

2. Metodologi

Alat & Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, timbangan analitik, magnetic stirrer, oven, kertas pH, pH meter, shaker, aluminium foil, kertas lakmus merah dan biru, viskometer ubblohde, spektrofotometer FTIR Shimadzu 820 IPC, SSA PE 3110, dan SEM JEOL JSM 6360LA.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk kitosan (BRATACO), asam askorbat ($C_6H_8O_6$) p.a, akuades, asam asetat (CH_3COOH) p.a, natrium hidroksida (NaOH) p.a, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ p.a, asam klorida (HCl) p.a, asam nitrat (HNO_3) p.a.

Penentuan Derajat Deasetilasi (DD) Kitosan Menggunakan Spektroskopi FTIR

Karakterisasi kitosan dilakukan menggunakan spektroskopi FTIR. Data FTIR yang diperoleh digunakan untuk menentukan derajat deasetilasi kitosan dengan metode Baseline.

Penentuan Berat Molekul (BM) Kitosan

Larutan kitosan dibuat variasi konsentrasi 20–100% dalam pelarut asam asetat 0,1 M dan sodium klorida 0,2 M kemudian dimasukkan kedalam viscometer. Data yang diperoleh diplotkan pada grafik η_{sp}/C terhadap C. Berat molekul ditentukan berdasarkan persamaan Mark-Houwink [8].

$$[\eta] = kM^\alpha$$

Keterangan:

$[\eta]$ = viskositas intrinsik

k = konstanta pelarut

α = konstanta

M = berat molekul

Pembuatan Kitosan Termodifikasi Asam Askorbat

Serbuk kitosan sebanyak 2,7 g dilarutkan dalam 100 ml larutan asam asetat 2% kemudian diaduk dengan magnetic stirrer sampai menjadi homogen, larutan kental yang terbentuk selanjutnya diteteskan dalam larutan NaOH 1M, setelah 24 jam kontak dengan NaOH, kitosan beads yang didapat dicuci dengan akuades sampai pH netral. Selanjutnya direndam dalam larutan asam askorbat 0,5% selama 24 jam, hasil yang didapat dicuci dengan akuades, kemudian dikeringkan pada suhu 250°C sampai tercapai berat konstan.

Uji Kelarutan Terhadap Asam

Kitosan butiran dan kitosan termodifikasi asam askorbat seberat 0,15 g dilarutkan dalam erlenmeyer yang masing-masing berisi asam encer antara lain CH_3COOH , HCl , dan HNO_3 sebanyak 15 mL dengan variasi konsentrasi 0,1 N dan 0,01 N.

Analisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Kitosan butiran dan kitosan termodifikasi asam askorbat di analisis dengan SEM untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan.

Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi Ion Logam Co(II) dan Ni(II)

Masing-masing larutan Co(II) dan Ni(II) dengan konsentrasi 100 ppm 15 mL diatur keasamannya pada pH 2; 3; 4; 5 dan 6 dengan menggunakan larutan HCl dan NaOH, selanjutnya dimasukkan kedalam erlenmeyer 250 mL yang telah berisi 0,15 g adsorben. Masing-masing erlenmeyer di-shaker dengan kecepatan 150 rpm selama 60 menit, kemudian larutan didiamkan selama 12 jam, filtrat yang diperoleh dianalisis menggunakan SSA.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Co(II) dan Ni(II) oleh Kitosan Termodifikasi Asam Askorbat

Sebanyak 15 mL larutan Co(II) dan Ni(II) dengan konsentrasi 50; 100; 150; 200 dan 250 ppm dimasukkan kedalam erlenmeyer 250 mL yang telah berisi 0,15 g adsorben pada pH optimum, kemudian larutan di-shaker dengan kecepatan 150 rpm selama 60 menit, selanjutnya didiamkan selama 12 jam, filtrat yang diperoleh dianalisis dengan SSA.

3. Hasil dan Pembahasan

Penentuan Derajat Deasetilasi (DD) Serbuk Kitosan Menggunakan FTIR

Penentuan derajat deasetilasi serbuk kitosan dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui persen gugus asetil yang telah diubah menjadi gugus amina. Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan, maka gugus asetil kitosan semakin sedikit dan gugus aminanya semakin banyak. Derajat deasetilasi juga menentukan kemudahannya larut dalam asam asetat karena ada interaksi hidrogen antara gugus karboksil dari asam asetat dan gugus amina dari kitosan [9]. Hasil FTIR pada serbuk kitosan ditunjukkan pada gambar 1.

Gambar 1. Spektra FTIR serbuk kitosan

Dari gambar 1 menunjukkan bahwa kitosan yang diperoleh memiliki puncak pada $3410,15\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya uluran N-H dengan transmitansi 22,888 % dan gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) ditunjukkan pada $1658,78\text{ cm}^{-1}$ dengan transmitansi

28,328 %. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh derajat deasetilasi serbuk kitosan sebesar 64,74 %, yang berarti bahwa serbuk kitosan yang digunakan mengandung 64,74 % gugus amina.

Penentuan Berat Molekul (BM) Kitosan Berdasarkan Viskositas

Penentuan berat molekul (BM) berhubungan dengan derajat polimerisasi (DP), yang merupakan jumlah satuan struktur berulang di dalam rantai polimer (n). Polimer dengan DP besar ($>10^4$) disebut polimer tinggi, sedangkan polimer dengan DP rendah ($<10^4$) disebut oligomer.

Berdasarkan data persamaan garis dan perhitungan dengan persamaan Mark-Houwink diperoleh berat molekul kitosan sebesar 39.966,85 g/mol. Berat molekul kitosan yang diperoleh pada penelitian ini tinggi karena derajat polimerasi lebih dari 10^4 , sehingga dapat diaplikasikan sebagai adsorben ion logam berat.

Pembuatan Kitosan Termodifikasi Asam Askorbat

Sebelum dilakukan modifikasi kitosan dengan asam askorbat, serbuk kitosan terlebih dahulu dilarutkan dalam asam asetat. Kitosan larut dalam asam asetat karena asam asetat dapat membentuk ikatan hidrogen dengan kitosan, dan juga dapat memprotonasi gugus amina pada kitosan menjadi amino kationik ($-\text{NH}_3^+$).

Gambar 2. Protonisasi gugus amina pada kitosan [5](Yi dan Lin, 2007).

Larutan kitosan kemudian diteteskan dalam NaOH yang menyebabkan terbentuknya kitosan butiran. Kitosan butiran yang diperoleh kemudian dimodifikasi dengan asam askorbat. Asam askorbat merupakan molekul hidrofilik yang bersifat polar sehingga kemungkinan dapat berinteraksi dengan kitosan yang mempunyai gugus hidroksil ($-\text{OH}$) dan amina ($-\text{NH}_2$). Modifikasi kitosan dengan asam askorbat dilakukan untuk mempertahankan kemampuan adsorpsi terhadap penyerapan adsorbat tertentu dan dapat stabil terhadap larutan asam.

Uji Kelarutan Terhadap Larutan Asam

Salah satu yang menentukan kualitas kitosan sebagai adsorben adalah kitosan yang stabil sehingga tidak larut atau rusak dalam berbagai kondisi terutama kondisi asam, karena kebanyakan proses adsorpsi berjalan pada suasana asam Uji kelarutan ini dilakukan dengan menentukan kelarutan kitosan termodifikasi asam askorbat dalam larutan asam seperti CH_3COOH , HCl, HNO_3 . Sebagai pembanding maka dilakukan uji kelarutan terhadap kitosan butiran. Hasil uji kelarutan kitosan termodifikasi terhadap larutan asam dapat dilihat pada tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Hasil uji kelarutan kitosan termodifikasi asam askorbat terhadap larutan asam

No	Waktu (menit)	CH ₃ COOH		HCl		HNO ₃	
		0,1 N	0,01 N	0,1 N	0,01 N	0,1 N	0,01 N
1	30	-	-	-	-	-	-
2	60	-	-	-	-	-	-
3	90	-	-	-	-	-	-
4	120	-	-	-	-	-	-

keterangan: tanda (-) menyatakan tidak larut

Tabel 2. Hasil uji kelarutan kitosan butiran terhadap larutan asam

No	Waktu (menit)	CH ₃ COOH		HCl		HNO ₃	
		0,1 N	0,01 N	0,1 N	0,01 N	0,1 N	0,01 N
1	30	larut	-	-	-	larut	-
2	60	larut	larut	-	-	larut	-
3	90	larut	larut	larut	-	larut	larut
4	120	larut	larut	larut	larut	larut	larut

keterangan: tanda (-) menyatakan tidak larut

Dari hasil uji kelarutan menunjukkan bahwa kitosan termodifikasi asam askorbat mempunyai ketahanan fisik terhadap larutan asam yang jauh lebih baik dibandingkan kitosan butiran. Hal ini disebabkan karena kemungkinan atom nitrogen pada gugus amina kitosan yang dapat terprotonasi oleh larutan asam sudah terlindungi terlebih dahulu oleh asam askorbat.

Analisis SEM

Analisis morfologi kitosan termodifikasi asam askorbat dilakukan dengan SEM. Mikrograf SEM dari kitosan termodifikasi asam askorbat dan kitosan butiran sebagai pembanding dengan perbesaran 60X dapat dilihat pada gambar 3.

Gambar 3. Mikrograf SEM (a) kitosan termodifikasi asam askorbat (b) kitosan butiran

Gambar 3 memperlihatkan perbedaan morfologi permukaan kitosan termodifikasi asam askorbat dan kitosan butiran. Morfologi permukaan kitosan termodifikasi asam askorbat dengan perbesaran 3000X dapat dilihat pada gambar 4.

Gambar 4. Mikrograf SEM kitosan termodifikasi asam askorbat

Gambar 4 menunjukkan morfologi permukaan kitosan termodifikasi asam askorbat mempunyai bentuk pori dan rongga yang menyebar dan terlihat kumpulan rongga yang tidak beraturan. Hasil analisis SEM dengan perbesaran 3000X menunjukkan bahwa kitosan termodifikasi asam askorbat merupakan material berpori sehingga dapat digunakan sebagai adsorben.

Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Co(II) dan Ni(II) oleh Kitosan Termodifikasi Asam Askorbat

pH merupakan salah satu variabel yang menentukan dalam adsorpsi. Adanya pengaruh pH terhadap adsorpsi ion Co(II) oleh kitosan termodifikasi asam askorbat dilihat pada gambar 5.

Gambar 5. Grafik hubungan konsentrasi Ni(II) teradsorpsi dengan pH

Pada gambar 5 menunjukkan hasil adsorpsi ion logam Co(II). Pada ion logam Co(II) kecenderungan proses adsorpsi meningkat dari pH 2 sampai dengan pH 4 dan menurun pada pH diatas 4. Pada pH 2-6, Co(II) berada sebagai Co²⁺ sebagai spesies ion Co(II) yang dominan. Pada pH sangat asam (pH=2) kemungkinan jumlah proton sangat banyak sehingga terjadi kompetisi antara ion H⁺ dengan ion Co(II) untuk menempati gugus amina (-NH₂) sehingga adsorpsi ion Co(II) rendah. Pada pH>4 sudah mulai terbentuk endapan Co(OH)₂ dan Co(OH)₃ yang mengakibatkan proses adsorpsi Co(II) menurun, sehingga pada pH 4 merupakan pH optimum adsorpsi ion Co(II) dimana kitosan termodifikasi asam askorbat dapat mengadsorpsi ion logam Co(II) terbanyak sebesar sebesar 4,55 mg/g.

Adanya pengaruh pH terhadap adsorpsi ion Ni(II) oleh kitosan termodifikasi asam askorbat dapat dilihat pada gambar 6.

Gambar 6. Grafik hubungan konsentrasi Ni(II) teradsorpsi dengan pH

Proses adsorpsi logam Ni(II) mengalami kenaikan dari pH 2–4 dan setelah pH 4 proses adsorpsi menurun, pada pH 2–9 Ni(II) berada sebagai ion Ni^{2+} [10]. Pada pH sangat asam (pH=2) kemungkinan jumlah proton sangat banyak sehingga terjadi kompetisi antara ion H^+ dengan ion Ni(II) untuk menempati gugus amina ($-\text{NH}_2$) sehingga adsorpsi ion Ni(II) rendah. Pada $\text{pH} > 4$ sudah mulai terbentuk endapan $\text{NiO}_2(\text{H}_2\text{O})$ dan NiOOH yang mengakibatkan proses adsorpsi Ni(II) menurun, sehingga pada pH 4 merupakan pH optimum adsorpsi ion Ni(II) dimana kitosan termodifikasi asam askorbat dapat mengadsorpsi ion logam Ni(II) paling banyak sebesar 3,31 mg/g.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi Maksimum Ion Co(II) dan Ni(II) oleh Kitosan Termodifikasi Asam Askorbat

Adsorpsi ion Co(II) dan Ni(II) oleh kitosan termodifikasi asam askorbat dapat mengikuti pola *isotherm* Langmuir. Menurut teori *isotherm* Langmuir adsorpsi diperkirakan terjadi pada lapisan tunggal. Pada saat adsorbat memenuhi lapisan, molekul yang terserap tidak akan melebihi jumlah situs aktif pada permukaan adsorben. Hasil interpretasi *isotherm* Langmuir, diperoleh persamaan garis seperti pada gambar 7 dan 8.

Gambar 7. Grafik *isotherm* Langmuir Co(II)

Gambar 8. Grafik *isotherm* Langmuir Ni(II)

Gambar 7 dan 8 menunjukkan adanya persamaan garis yang dapat digunakan untuk menghitung kapasitas adsorpsi maksimum ion Co(II) dan Ni(II) oleh kitosan termodifikasi asam askorbat. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum ion Co(II) dan Ni(II) masing-masing sebesar 11,364 mg/g dan 5,988 mg/g. Berdasarkan perhitungan nilai kapasitas adsorpsi maksimum ion Co(II) lebih besar dari pada ion Ni(II). Menurut teori HSAB (Hard Soft Acid Base) ion Co(II) dan Ni(II) adalah sama-sama termasuk asam pertengahan (*borderline*) kemungkinan dapat berinteraksi dengan

basa keras pada kitosan ($-\text{NH}_2$ dan $-\text{OH}$). Perbedaan elektron valensi antara keduanya menyebabkan Co(II) dapat berikatan dengan kitosan lebih kuat. Ion Co(II) memiliki orbital kosong yang lebih banyak dibandingkan Ni(II), sehingga kemungkinan situs aktif kitosan akan menempati orbital kosong pada ion logam Co(II).

4. Kesimpulan

Telah dihasilkan modifikasi kitosan menggunakan asam askorbat sebagai adsorben ion logam berat Co(II) dan Ni(II). pH optimum adsorpsi kitosan termodifikasi asam askorbat terhadap ion logam Co(II) dan Ni(II) pada pH 4. Kapasitas adsorpsi kitosan termodifikasi asam askorbat terhadap ion Co(II) sebesar 11,364 mg/g dan untuk ion Ni(II) sebesar 5,988 mg/g sehingga kitosan termodifikasi asam askorbat lebih baik untuk mengadsorpsi ion Co(II).

5. Daftar Pustaka

- [1] Yuliusman Yuliusman, Pengambilan Kembali Logam Litium dan Cobalt dari Baterai Li-Ion dengan Metode Leaching Asam Sitrat, Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan, (2016).
- [2] Standar Nasional Indonesia, Nilai Ambang Batas (NAB) zat kimia di udara tempat kerja, in, Jakarta: Badan Standarisasi Nasional, 2005.
- [3] Harry Agusnar, Irman Marzuki Siregar, Kegunaan Kitosan Sebagai Penyerap Terhadap Unsur Kobalt (Co^{2+}) Menggunakan Metode Spektrofotometri Serapan Atom, (2009)
- [4] Endang Widjajanti Laksono, AK Prodjosantoso, Jaslin Ikhsan, Koadsorpsi Cr-Fe Oleh Kitosan, in, Sainstek, 2008.
- [5] Elaine Yi-Hua Lin, A Study of the Mobility of Silver Ions in Chitosan Membranes, (2007)
- [6] J. Varshosaz, H. Sadrai, R. Alinagari, Nasal delivery of insulin using chitosan microspheres, *Journal of Microencapsulation*, 21, 7, (2004) 761-774 <https://doi.org/10.1080/02652040400015403>
- [7] M Enick Robert, J Beckman Eric, Chitin Chemistry, The, (1992)
- [8] Emma Rochima, Karakterisasi kitin dan kitosan asal limbah rajungan Cirebon Jawa Barat, *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 10, 1, (2010) <http://dx.doi.org/10.17844/jphpi.v10i1.965>
- [9] Dietrich Knorr, Functional Properties of Chitin and Chitosan, *Journal of Food Science*, 47, 2, (1982) 593-595 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1982.tb10131.x>
- [10] Carl D Palmer, Robert W Puls, Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils, Ann Arbor Press, Inc, Michigan, USA, 1996.