

Membran Kitosan Padat Dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*)

Dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Ion Mangan(II) dan Besi(II)

(Solid Chitosan Membrane From Crabs's Shell (*Portunus pelagicus*)

and Application as Adsorbent of Ion Manganese(II) and Iron(II))

Indah Ruswanti, Khabibi, M.Si, Retno Ariadi Lusiana, M.Si

Kimia Analitik, Jurusan Kimia Universitas Diponegoro, Semarang

Abstrak

Membran kitosan padat dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) dapat digunakan untuk menurunkan kadar ion logam Mn(II) dan Fe(II) dengan metode adsorpsi. Membran kitosan padat dapat dibuat dengan bahan pendukung yaitu campuran *poly vinyl alcohol* (PVA) dan *poly ethylene glycol* (PEG) di mana PVA tersebut divariasi. PVA yang divariasi yaitu 0.10; 0.14; 0.17 dan 0.19 gram. Penentuan kondisi optimum dilakukan dengan variasi pH, komposisi membran dan konsentrasi larutan logam serta menginterpretasikan hasil tersebut dengan isotherm adsorpsi Langmuir. Hasil isolasi diperoleh serbuk kitin berwarna putih dan hasil transformasinya diperoleh kitosan berwarna putih kecoklatan dengan derajat deasetilasi sebesar 76%. Komposisi membran optimum adsorpsi Mn(II) pada PVA 0.14 gram dan pH optimum 5 dan Fe(II) pada PVA 0.17 gram pada pH optimum 3. Kapasitas adsorpsi maksimum Mn(II) dan Fe(II) pada membran kitosan adalah 5.967 mg/g dan 4.643mg/g. Pada penelitian ini, membran kitosan lebih baik mengadsorpsi Mn(II) dibanding mengadsorpsi Fe(II).

Kata kunci: membran kitosan, PVA, logam berat, adsorpsi



PENDAHULUAN	sehingga limbah mangan dan besi cukup melimpah. Hal ini akan mencemari lingkungan (Darmono, 1995). Beberapa metode yang dapat digunakan untuk mengurangi beban pencemaran limbah logam berat yaitu ion-exchange, adsorpsi, pengompleksan, presipitasi dan sistem membran (Wu dkk, 2007). Dibandingkan metode-metode yang lain, adsorpsi merupakan metode yang efektif, praktis dan ekonomis untuk membuang polutan logam berat dari limbah air. Pemanfaatan kitin dan kitosan untuk mengadsorpsi ion logam berat telah dilakukan oleh Dekawati (2007), yaitu sebagai adsorben ion logam Cd(II) dan Cu(II) dan Syufaati (2008), sebagai adsorben zat warna rhodamin. Chiou dkk (2003) juga telah melakukan adsorpsi terhadap zat warna AAVN (Acid Alizarin Violet N) dan RB4 (Reactive Blue 4) dengan menggunakan kitosan. Pemanfaatan diatas dilakukan secara langsung dalam bentuk bubuk sehingga perlu dicoba bentuk
Sebagai negara maritim, Indonesia mempunyai potensi hasil perikanan laut yang sangat melimpah, namun potensi ini belum termanfaatkan secara optimal, salah satu potensi ini adalah rajungan (<i>Portunus pelagicus</i>). Konsumsi rajungan akan menghasilkan limbah yang berupa cangkang rajungan. Cangkang rajungan banyak mengandung kitin mencapai 18.70-32.20%, hal ini tergantung pada jenis rajungan dan tempat hidupnya (Mossa dan Juwana, 1996). Potensi limbah ini dapat diolah lebih lanjut menjadi senyawa kitin. Kitin dapat diisolasi dari limbah rajungan melalui proses deproteinasi, demineralisasi dan depigmentasi. Melalui deasetilasi dengan basa kuat, kitin dapat diubah menjadi kitosan. Perlakuan ini mengakibatkan terlepasnya ikatan N-asetil, sehingga mengubah satuan N-asetilglukosamin menjadi satuan glukosamin (Robert, 1992). Kitin	

mempunyai gugus aktif OH dan NHC(O)CH_3 , sedangkan kitosan mempunyai gugus aktif OH dan NH_2 sehingga dapat digunakan sebagai adsorben logam berat (Robert, 1992).

Kehadiran ion-ion logam berat sangat mengganggu keseimbangan lingkungan dan mempengaruhi kualitas kehidupan perairan. Salah satu ion logam berat yang banyak digunakan oleh industri adalah Mn(II) dan Fe(II) , adsorpsinya dipengaruhi oleh ukuran abu sekam padi, semakin kecil ukuran abu sekamnya maka hasil adsorpsinya semakin besar, sedangkan Zulia (2007) menggunakan membran SiO_2 untuk mengadsorpsi ion Fe(III) , Mn(II) dan Mg(II) , hasil adsorpsinya dipengaruhi oleh besarnya pembebanan, semakin berat pembebanan pada proses pembuatan membran maka hasil adsorpsinya semakin besar. Vieira dan BEPPU (2005) juga melaporkan bahwa pembuatan membran kitosan dapat digunakan untuk mengadsorpsi ion Hg(II) dan hasil adsorpsinya sebesar 25.35 mg/g pada pH 6.

Melihat keberhasilan dari penelitian di atas, pada penelitian ini mencoba memanfaatkan membran kitosan padat menggunakan bahan pendukung, yaitu campuran Poly Vinyl Alcohol (PVA) dan Poly Ethylen Glykol (PEG) dengan variasi yang tepat, sehingga terbentuk membran padat yang kuat dengan susunan pori-pori yang bagus, sebagai adsorben ion Mn(II) dan Fe(II) , dengan mempelajari beberapa parameter seperti variasi pH, variasi komposisi PVA dan variasi konsentrasi larutan logam.

METODOLOGI

2.1. Isolasi Kitin

Limbah cangkang rajungan dicuci dan dikeringkan. Selanjutnya dibuat bubuk rajungan dengan cara digiling kemudian diayak pada ukuran 150 mesh. Serbuk cangkang rajungan kering sebanyak 100 g dideproteinasi dengan penambahan 500 mL larutan NaOH 1 M selama 3 jam pada suhu 80 oC dengan pengadukan terus menerus. Campuran disaring dan residu dicuci dengan akuades sampai netral, kemudian tahap demineralisasi dengan penambahan 500 mL HCl 1 M, didiamkan selama 12 jam pada temperatur ruang. Campuran yang didapat lalu disaring dan residu dicuci

kitosan yang lain seperti bentuk membran. Keuntungan dibuat membran adalah lebih praktis, mudah dibersihkan dan dapat digunakan kembali (regenerasi) (Mulder, 1996).

Adsorpsi ion logam berat menggunakan membran telah dilakukan oleh Setyawati (2007) dan Zulia (2007) dengan bahan silika. Setyawati (2007) menggunakan membran SiO_2 untuk mengadsorpsi ion Fe(III) , Mn(II) dan Mg(II) , hasil dianalisis dengan menggunakan FTIR.

2.3. Pembuatan Variasi Larutan PVA
Sebanyak 6, 8, 10, 12 gram PVA dicampurkan dengan akuades 190 mL, diaduk dengan magnetik stirer selama 2 jam dengan pemanasan 80 oC.

2.4. Pembuatan Membran Kitosan
Sebanyak 5 gram kitosan, ditambah PEG (Poly Ethylene Glycol) 0.3 gram dan 5 mL akuades. Pengadukan hingga larut, kemudian ditambahkan larutan PVA (Poly Vinyl Alcohol) 0.10; 0.14; 0.17 dan 0.19 gram (setara dengan 3.4 gram larutan PVA pada poin 2.3). Campuran diaduk hingga homogen selanjutnya dicetak dalam cetakan dengan ukuran tebal 6 mm dan diameter 10 mm dengan diberikan beban seberat 50 gram dan dikeringkan secara biasa selama 2 hari, kemudian membran dioven pada suhu 80 oC selama 1 jam. Membran yang sudah jadi dianalisis dengan Scanning Electron Microscope (SEM).

Tabel 2.1 Komposisi pembuatan membran kitosan

Jenis Membran	Kitosan (gram)	PVA (gram)	PEG (gram)
A	5	0.10	0.3
B	5	0.14	0.3
C			

dengan akuades hingga netral. Tahap pemutihan dilakukan dengan penambahan 100 mL H₂O₂ 3 % didiamkan selama 24 jam. Campuran disaring kemudian dicuci dengan akuades dikeringkan dalam oven pada suhu 80 OC selama 4 jam. Hasil dianalisis dengan menggunakan FTIR.

2.2. Transformasi Kitosan

Transformasi kitin menjadi kitosan dilakukan melalui deasetilasi dengan NaOH 60 % sebanyak 500 mL sambil terus diaduk selama 4 jam pada suhu 80 OC. Campuran disaring kemudian dicuci dengan akuades, dikeringkan dalam oven pada suhu 80 OC selama 4 jam. Hasil

5
0.17
0.3
D
5
0.19
0.3

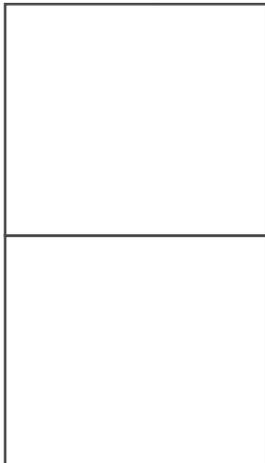
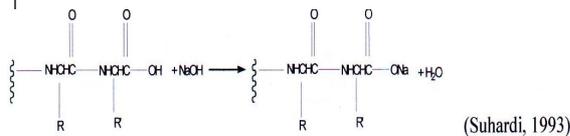
2.5. Optimasi Adsorpsi Mn(II) dan Fe(II) Menggunakan Membran Kitosan

2.5.1. Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi Mn(II) dan Fe(II)

Sebanyak 10 mL larutan Mn(II) dan larutan Fe(II) 50 ppm, diatur pH-nya dari 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 dengan menambahkan larutan buffer tetes demi tetes. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam tabung. Adsorpsi dilakukan dengan mengalirkan larutan logam pada membran kitosan A, yang telah direkatkan pada kolom. Hasil larutan setelah adsorpsi diuji menggunakan AAS.

2.5.2. Pengaruh Komposisi Membran Terhadap Adsorpsi Mn(II) dan Fe(II)

Sebanyak 10 mL Larutan Mn(II) dan larutan Fe(II) 30 ppm, pada pH optimum (Mn(II) pada pH 5 sedangkan Fe(II) pada pH 3), kemudian masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam tabung. Adsorpsi dilakukan dengan mengalirkan larutan logam pada setiap jenis membran kitosan, yang telah direkatkan pada kolom. Hasil larutan setelah adsorpsi diuji menggunakan AAS.



2.5.3. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Adsorpsi Ion Mn(II) dan Fe(II) Sebanyak 10 mL larutan Mn(II) dan larutan Fe(II) masing-masing dengan konsentrasi 10, 30, 50, 70 dan 90 ppm pada pH dan membran optimum (untuk Mn(II) pada pH 5 dan membran kitosan B sedangkan untuk Fe(II) pada pH 3 dan membran kitosan C) kemudian masing-masing larutan dimasukkan ke dalam tabung. Adsorpsi dilakukan dengan mengalirkan larutan logam pada membran kitosan yang telah direkatkan pada kolom. Hasil larutan setelah adsorpsi diuji menggunakan AAS.

Tabel 3.1 Bilangan gelombang dan gugus yang ada pada kitin
 Bil. Gelombang (Cm-1)
 Prediksi Gugus
 3443.18
 Uluran N-H tumpang tindih O-H
 2959.73 dan 2918.56
 Regangan C-H alifatik
 1635.65
 Uluran C=O
 1429.78 dan 1379.51

PEMBAHASAN

3.1. Isolasi Kitin dan Transformasi Kitosan

Bahan awal yang digunakan untuk membuat kitin dan kitosan adalah limbah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) yang telah kering. Kitin dapat diperoleh dari cangkang rajungan melalui proses deproteinasi, demineralisasi dan depigmentasi, kemudian untuk mendapatkan kitosan dilakukan proses deasetilasi. Deproteinasi merupakan suatu proses pemisahan atau pelepasan ikatan antara protein dan kitin. Perlakuan ini protein akan terlepas dan membentuk Na-proteinat yang dapat larut dan hilang selama proses pencucian dan penyaringan. Hal ini ditunjukkan dengan perubahan warna larutan dari jernih menjadi coklat. Filtrat yang dihasilkan berwarna coklat dan endapan putih kecoklatan. Reaksinya :

Proses selanjutnya adalah demineralisasi. Reagen yang digunakan adalah HCl karena mineral yang terdapat dalam bahan terutama CaCO_3 dan sedikit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mudah dihilangkan dengan penambahan HCl dan dapat menghasilkan kitin dengan kandungan mineral yang lebih rendah.. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Proses berikutnya yaitu depigmentasi menggunakan oksidator hidrogen peroksida. Depigmentasi adalah suatu proses pemisahan warna. Kitin yang dihasilkan diidentifikasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR.

Gambar 3.1 Spektra FTIR Kitin
Diketahui perbedaan yang utama antara kitin dan kitosan adalah terletak pada puncak yang menunjukkan ikatan C=O dan NH₂. Puncak C=O pada kitin memiliki % transmitansi (51.470%) lebih tinggi dari

C-H alkil

1540.62

N-H sekunder

1072.87 dan 1030.37

Regangan C-N

1155.78

Regangan C-O eter

Tahap deasetilasi merupakan proses penghilangan atau pengurangan gugus asetil (-COCH₃) dan digantikan oleh atom hidrogen sehingga gugus amida (-NHCOCH₃) berubah menjadi gugus amina (-NH₂). Prinsipnya adalah hidrolisis amida dalam larutan basa meliputi 2 tahap yaitu tahap adisi OH⁻ dan tahap eliminasi yang disertai serah terima proton. Mekanisme deasetilasi diperkirakan sebagai berikut:

Gambar 3.2 Mekanisme deasetilasi gugus asetil

Kitosan yang terbentuk diidentifikasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR, Hasil analisis kuantitatif spektra FTIR (lampiran C) didapatkan derajat deasetilasi kitosan atau banyaknya gugus asetil yang hilang sebesar 76%.

Gambar 3.3 Spektra FTIR Kitosan

Tabel 3.2 Bilangan gelombang dan gugus yang ada pada kitosan

Bil. Gelombang (Cm⁻¹)

Prediksi Gugus

3443.08

Uluran N-H tumpang tindih O-H

pada kitosan (55.325%) serta pada puncak NH₂ juga mengalami penurunan % transmitansinya yaitu pada kitin (36.058%) sedangkan pada kitosan (34.490%). Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak gugus asetil yang terputus dan semakin banyak gugus -NH₂ yang terbentuk.

3.2. Pembuatan Membran Kitosan Padat Kitosan yang telah diperoleh dari proses sebelumnya, selanjutnya dibuat membran padat. Pada pembuatan membran padat ini, terlebih dahulu dibuat larutan PVA (Poly Vinyl Alcohol) dengan empat macam variasi. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan komposisi pembuatan membran yang tepat sehingga menghasilkan adsorpsi logam yang tinggi. PVA merupakan zat aditif yang memiliki daya regang dan fleksibilitas yang tinggi, mempunyai sifat pembentuk lapisan tipis yang baik dan sebagai perekat antara serbuk-serbuk kitosan sehingga menjadi suatu membran padat yang kuat dan tidak mudah rapuh/rusak.

Larutan PVA yang telah jadi diambil sebanyak 0.10; 0.14; 0.17 dan 0.19 gram kemudian dicampurkan dengan 0.3 gram PEG, 5 mL akuades dan 5 gram serbuk kitosan. PEG (Poly Ethylene Glycol) yang berfungsi sebagai zat pengemulsi (emulgator) antara larutan PVA dan serbuk kitosan. Campuran yang telah homogen dicetak dalam cetakan dengan diameter 10 mm dan tebal 6 mm, didiamkan pada suhu kamar selama 2 hari disertai pembebanan 50 gram.

3.3. Adsorpsi Ion Logam Mangan(II) dan Besi(II) Oleh Membran Kitosan Padat Kondisi optimum adsorpsi membran kitosan terhadap ion logam Mn(II) dan Fe(II) dilakukan dengan memvariasi pH dan komposisi membran, sedangkan untuk mencari kapasitas adsorpsinya dilakukan variasi konsentrasi.

3.3.1. Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi Ion Logam Mangan(II) dan Besi(II) Oleh Membran Kitosan Pada proses adsorpsi ion logam oleh membran kitosan, pengkondisian pH larutan secara signifikan akan mempengaruhi proses adsorpsi. Pengaruh pH terhadap adsorpsi Mn(II)

2920.08
Regangan C-H alifatik

1076.93
Regangan C-N

1652.84
Uluran C=O

1560.47
Uluran N-H

dan Fe(II) oleh membran kitosan dapat dilihat pada gambar berikut.

Gambar 3.4 Grafik hubungan antara pH dengan Mn(II) atau Fe(II) yang teradsorpsi

Kitosan mempunyai gugus amina (NH₂) yang memiliki sepasang elektron bebas pada atom N. Gugus amina ini bertindak sebagai basa lewis dengan mendonorkan pasangan elektron bebasnya, sehingga pada pH rendah/asam akan memungkinkan terdapat banyak proton H⁺ yang tertarik ke NH₂ menjadi (NH₃⁺), pada pH yang sangat asam (pH=2) jumlah ion hidrogen (H⁺) sangat banyak sehingga terjadi kompetisi antara ion logam dengan ion hidrogen untuk menempati sisi aktif (NH₂). pH optimum untuk adsorpsi ion Mn(II) sudah terjadi yaitu pada pH 5, dimana pada pH 5 adsorpsi ion logam Mn(II) paling banyak yaitu sebesar 49.46 ppm atau 98.92%, sedangkan adsorpsi maksimum logam Fe(II) terjadi pada pH 3 sebesar 48.39 ppm atau 96.78 %.

3.3.2. Pengaruh Komposisi Membran Kitosan Terhadap Adsorpsi Ion Logam Mangan(II) dan Besi(II)

Variasi komposisi membran kitosan yaitu banyaknya PVA (Poly Vinyl Alcohol) yang digunakan untuk membuat membran kitosan sebesar 0.10; 0.14; 0.17 dan 0.19 gram. PVA sendiri berfungsi sebagai perekat dan pengemulsi yang memiliki sifat fleksibilitas yang tinggi, sehingga diharapkan membran yang terbentuk menjadi lebih kuat dan tidak mudah rusak/rapuh. Hasil adsorpsi ion Mn(II) dan Fe(II) pada variasi PVA adalah sebagai berikut:

Gambar 3.5 Grafik hubungan antara komposisi membran (berat PVA) dengan

adsorpsinya semakin baik. Hasil komposisi membran optimum untuk ion Mn(II) oleh membran kitosan yaitu pada PVA 0.14 gram dengan adsorpsi sebesar 98.06%, sedangkan adsorpsi maksimum ion besi(II) terjadi pada membran dengan PVA 0.17 gram sebesar 98.73%, sedangkan pada PVA 0.19 gram. Hal ini dipengaruhi oleh jari-jari ion logam dan ukuran pori membran. Ion Mn(II) memiliki jari-jari lebih besar dibandingkan dengan ion Fe(II). Jari-jari ion Mn(II) sebesar 0.80×10^{-7} mm dan jari-jari ion Fe(II) sebesar 0.76×10^{-7} mm (Sukardjo, 1992), sedangkan ukuran pori membran kitosan dengan PVA 0.14 gram memiliki ukuran pori yaitu lebar $\pm 10.42 \times 10^{-3}$ mm dan panjang $\pm 14.58 \times 10^{-3}$ mm, dan ukuran pori membran kitosan dengan PVA 0.17 gram memiliki ukuran pori yaitu lebar $\pm 3.33 \times 10^{-3}$ mm dan panjang $\pm 6.46 \times 10^{-3}$ mm. Dilihat dari jari-jari ion logam dengan ukuran pori membran, jari-jari ion logam lebih kecil daripada ukuran pori membran, sehingga ion logam akan masuk dan terjerat di dalam membran karena pori membran yang tidak teratur dan multilayer, sehingga ion logam teradsorpsi oleh membran. Gambar berikut merupakan morfologi dari citra SEM untuk membran dengan PVA 0.14 gram dan 0.17 gram.

a b
Gambar 3.6 a. Citra SEM morfologi membran kitosan dengan pemberian PVA 0.14 gram
b. Citra SEM morfologi membran kitosan dengan pemberian PVA 0.17 gram

3.3.3 Pengaruh Variasi Konsentrasi Terhadap Adsorpsi Ion Logam Mangan(II) dan Besi(II) Oleh membran Kitosan
Hasil adsorpsinya mengalami peningkatan sebanding dengan peningkatan konsentrasi awal larutan logam. Semakin besar konsentrasi larutan logam maka kemampuan adsorpsi kitosan juga semakin besar. Hasil adsorpsi ion Mn(II) dan Fe(II) pada membran kitosan dapat dilihat pada gambar:

adsorpsi ion Fe(II) dan Mn(II) sedikit lebih baik pada membran kitosan padat dibandingkan adsorpsi pada membran kitin

Mn(II) atau Fe(II) yang teradsorpsi. Semakin banyak PVA yang ditambahkan kekuatan membran semakin besar, semakin padat dan pori-porinya semakin sempit sehingga proses

Gambar 3.7 Grafik hubungan Mn(II) atau Fe(II) yang terserap dengan variasi konsentrasi Mn(II) atau Fe(II). Gambar 3.7 terlihat bahwa semakin besarnya konsentrasi larutan logamnya maka kemampuan adsorpsi kitosan semakin meningkat, hal ini disebabkan dengan semakin besarnya konsentrasi larutan logam, akan semakin banyak molekul ion logam yang berinteraksi dengan adsorben. Hasil kemudian diinterpretasikan dengan isoterm adsorpsi Langmuir.

a b
Gambar 3.8 a. Grafik isotherm adsorpsi ion Mn(II) pada membran kitosan
b. Grafik isotherm adsorpsi ion Fe(II) pada membran kitosan
Kapasitas adsorpsi maksimum dapat diperoleh dari persamaan grafik isotherm adsorpsi oleh membran kitosan padat untuk ion Mn(II) sebesar 5.967 mg/g sedangkan untuk ion Fe(II) sebesar 4.643 mg/g. Hasil perhitungan dari grafik tersebut diperoleh kapasitas adsorpsi maksimum logam mangan lebih besar dari pada logam besi. Hal ini dikarenakan logam mangan merupakan logam golongan asam keras sedangkan logam besi merupakan logam golongan asam borderline. Menurut teori HSAB (Hard Soft Acid bases) yaitu asam keras akan mudah berinteraksi dengan basa keras sedangkan asam lemah akan mudah berinteraksi dengan basa lemah, sehingga logam Mn(II) akan berinteraksi dengan sisi aktif dari kitosan yaitu gugus $-NH_2$ dan gugus hidroksi ($-OH$) yang merupakan basa keras (Robert, 1992).
sAdsorpsi ion logam Fe(II) dan Mn(II) juga dilakukan terhadap membran kitin padat sebagai pembandingnya, dan diperoleh hasil kapasitas adsorpsi untuk logam Fe(II) sebesar 2.847 mg/g sedangkan untuk logam Mn(II) sebesar 4.965 mg/g. Pada penelitian ini tampak jelas bahwa Khopkar, S.M., 1990, Konsep Dasar Kimia Analitik, alih bahasa A. Saptorahardjo, UI Press: Jakarta, hal. 237, 275-280. Mossa, M.K. dan Juwana, S., 1996 Company California, page.193-212.

padat. Hal ini dikarenakan gugus aktif dari kitosan yaitu gugus amina (-NH₂) lebih reaktif dari pada gugus amida (-NHCOCH₃) dari kitin, karena pasangan elektron bebas yang dimiliki oleh amina lebih besar dari pada amida sehingga interaksi antara gugus aktif tersebut dengan ion logam lebih besar pada kitosan.

IV. KESIMPULAN

Hasil isolasi diperoleh serbuk kitin berwarna putih dan dari hasil transformasi diperoleh kitosan berwarna putih kecoklatan dengan derajat deasetilasi sebesar 76%. Komposisi membran optimum dan pH optimum untuk adsorpsi ion mangan(II) pada PVA 0,14 gram dan pH 5, sedangkan kondisi optimum untuk adsorpsi ion besi(II) pada PVA 0,17 gram dan pH 3. Kapasitas adsorpsi maksimum ion mangan(II) pada membran kitosan sebesar 5,967 mg/g, sedangkan pada ion besi(II) sebesar 4,643 mg/g sehingga membran kitosan lebih baik mengadsorpsi Mn(II) dibandingkan mengadsorpsi Fe(II).

DAFTAR PUSTAKA

Afrianto, E. dan Liviauwaty, E., 1992, Pemeliharaan Kepiting, Kanisius, Yogyakarta, hal. 12, 18
Alberty, R.A. and Daniels, F., 1980, Physical Chemistry, 1st edition, John Wiley: New York, page. 134-140.
Alexander, R.M., 1979, The Invertebrates, Cambridge Uni Press, Australia, page. 378
Chiou, M.S., Ho, P. Y., and Li, H. Y., 2003, Adsorption Behavior of Dye AAVN and RB4 in Acid Solutions on Chemically Cross-Linked Chitosan Beads, J. Chin. Inst. Chem. Engrs., Vol. 34, No. 6, hal 625-63
Cowd, M. A., 1991, Kimia Polimer, ITB, Bandung, hal. 57
Darmono, 1995, Logam Dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup, UI-Press, Jakarta, hal. 7, 109-113,130.
Dekawati, L., 2007, Kitosan dari Limbah Udang Putih (*Panaeus Merguensis*) Sebagai Adsorben Ion Logam Kadmium (Cd²⁺) dan Tembaga (Cu²⁺), Skripsi, FMIPA, UNDIP
Sukardjo, 1992, Kimia Koordinasi, Rineka Cipta, Jakarta, hal. 84
Tirgar, A., Golbabaei, F., Hamedi, J.,

Oscik, J., 1982, Adsorption, John Wiley and Sons: Chichester
Reynold, T.D., 1982, Unit Operations and Process in Environmental Engineering, Wadsworth Inc, California
Robert, G.A.F., 1992, Chitin Chemistry, The Macmillan Press LTD, London, 54, page. 58-59, 211-215.
Roger, A., 1977, Encyclopedia of Science and Technology, 4th edition, Mc Graw Hill: New York, 365-369
Robinson, J. B., 1996, Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Publishing Co.: New York.
Samosir, N., 1998, Teknik Analisis Dengan Menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dan Spektrometer, PEBN-BATAN, Serpong.
Santoso, U., 1990, Studi Tentang Khitin Cangkang Udang (*Panaeus merguensis*) I: Isolasi Menggunakan Actinase E dan EDTA, Agritech, Vol.10, No.3, Majalah Ilmu dan Teknologi Pertanian, UGM, Yogyakarta, hal. 3,7.
Sastrohamidjojo, H., 1991, Spektroskopi, Liberty: Yogyakarta, hal. 102-158.
Setyawati, I, 2007, Pembuatan Membran SiO₂ dari Sekam Padi untuk Menyaring Unsur Fe, Mn dan Mg dalam Air, Skripsi, FMIPA, UNDIP
Siahaan, P. dan Suseno, A., 1997, Pengaruh Aditif terhadap Permeabilitas dan Rejeksi Membran Selulosa Asetat, Penerbit MIPA UNDIP, Semarang.
Smith, J. M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, 3rd edition, Mc Graw-Hill Company. Inc, New York, page. 512-530
Sufa'ati, S., 2008, Adsorpsi zat warna rhodamin oleh kitin dan kitosan dari limbah kulit udang putih (*Panaeus Merguensis*), Skripsi, FMIPA, UNDIP
Suhardi, 1993, Khitin dan Khitosan, Buku Monograf, Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi UGM, Yogyakarta, 272-278.

|Nourijelyani, K., Shahtaheri, S.J.,
|Moosavi, S.R., 2006, Removal of Airborne
|Hexavalent Chromium Mist Using Chitosan
|Gel Beads As a New Control Approach,
|Journal of Environ. Sci. Tech., Vol 3,
|hal. 305-313.
|Victor, O.S., 2000, Indirect Food
|Additives and Polymers: Migration and
|Toxicology, CRC, page. 1114-1116.
|
|Vieira, R.S. and BEPPU, M.M., 2005,
|Mercury Ion Recovery Using Natural and
|Crosslinked Chitosan Membranes, J.
|Adsorption, Vol. 11, hal 731-736
|Vogel, a,b Setiono, Pudjatmaka, A.H.,
|1985, Buku Teks Analisis Anorganik
|Kualitatif Makro dan Semimikro, Edisi
|ke-5, PT. Kalman Media Pustaka: Jakarta,
|hal. 257-258, 285-286.
|Wu, Z.B., Ni, W.N. and Guan, B.H., 2007,
|Application of Chitosan as Flocculant
|for Coprecipitation of Mn(II) and
|Suspended Solids from Dual-Alkali FGD
|Regenerating Process, J. Hazardous
|Materials vol. 42, No.7, hal. 8
|Zulia, D., 2007, Pembuatan Membran SiO₂
|dari Sekam Padi dengan Metode Pembebanan
|sebagai Filter Air Terhadap Unsur Fe, Mn
|dan Mg, Skripsi, FMIPA, UNDIP