

Full Paper

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KITOSAN MIKROPARTIKEL DENGAN MODIFIKASI GELASI IONIK

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MICROPARTICLE CHITOSAN WITH IONIC GELATION MODIFICATION

Adhi Setiawan, Dika R. Widiana* dan Priyambodo N. A. Nugroho

Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya,
Jl. Teknik Kimia, Kampus ITS, Keputih Sukolilo, Surabaya 60111
*Penulis untuk korespondensi, E-mail: dikawidiana@yahoo.com

Abstrak

Kitosan adalah polimer alam penting yang mampu mengadsorpsi kandungan logam berat pada air limbah. Sebagai bahan adsorben logam berat, kitosan memiliki beberapa keterbatasan diantaranya sifat mekanik yang relatif rendah serta kelarutannya dipengaruhi oleh pH larutan. Untuk memperbaiki sifat tersebut maka dilakukan modifikasi kitosan dengan menggunakan natrium-tripolifosfat sebagai bahan *cross-linking*. Pada penelitian ini bertujuan mensintesis serta mengkarakterisasi mikropartikel kitosan yang dimodifikasi dengan gugus tripolifosfat pada konsentrasi kitosan terlarut yaitu 0,5 mg/l dan 3 mg/l. Modifikasi kitosan dilakukan dengan menggunakan metode *ionic gelation* dengan natrium tripolifosfat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode *ionic gelation* dapat memperkecil kitosan hingga berukuran mikrometer. Hasil SEM menunjukkan kitosan yang disintesis pada konsentrasi rendah memiliki tingkat aglomerasi yang lebih rendah. Analisis TGA pada kedua sample tersebut menunjukkan bahwa kitosan yang telah di *cross-linking* dengan gugus fosfat memiliki kestabilan termal yang cukup baik hingga temperature 800 °C. Analisa FT-IR pada kedua sample menunjukkan karakteristik yang hampir sama terutama pada panjang gelombang dimana *peak* terlihat secara signifikan.

Kata kunci : kitosan, penaut silang, *ionic gelation*, tripolofosfat

Abstract

Chitosan is an essential natural polymer which able to adsorb metal content from waste water. As a heavy metal adsorbent material chitosan has several limitations including relatively low mechanical properties and the solubility is affected by solution's pH. Chitosan modification which is using natrium - tripolyphosphate as cross linker agent has been done to improve these properties. Chitosan can be modified with sodium tripolyphosphate as cross-linking agent. This research made and characterized chitosan – tripolyphosphate by using two variations of chitosan concentration 0.5 mg/l and 3 mg/l. Chitosan modification with ionic gelation method from chitosan and natrium – tripolyphosphate reduced the size of chitosan to micrometer size. The result showed that chitosan synthesized at lower concentration have a lower level of agglomeration which analysed by SEM. TGA analysis on both samples showed that the chitosan that has been cross linking with phosphate group has a fairly good thermal stability up to 800 °C. FT-IR analysis on both samples showed similar characteristics, especially at a wavelength where peak could be seen significantly.

Keywords : chitosan, cross linking, ionic gelation method, tripolyphosphate

Pengantar

Kitosan adalah jenis polisakarida alami, disintesis dari deasetilasi kitin, polisakarida yang utamanya terdiri dari rantai tak bercabang dari β - (1 → 4) -2-acetamido- 2-deoksi-d-glukosa. Kitin adalah

polimer yang paling melimpah kedua di alam setelah selulosa. Kitin ini dapat diambil dari kulit udang, kepiting, jamur, serangga dan *crustacea* lainnya (Wan Ngah & Isa, 1998). Baik kitin maupun kitosan adalah polimer alam penting karena kombinasi sifat unik mereka antara lain tidak beracun,

biodegradable, dan sifat fisik serta mekanis lain yang menarik. Sifat tersebut membuat kitosan diaplikasikan dalam berbagai penggunaan antara lain adsorpsi logam berat dari larutan dan minuman, pewarna, penyerapan protein, obat, pengolahan makanan, bahan antibakteri, dan lain-lain. Di antara penggunaan kitosan tersebut, yang seringkali digunakan adalah untuk menghilangkan kandungan logam berat dari air limbah (Liu *et al.*, 2013). Proses adsorpsi dengan menggunakan biopolimer kitosan memiliki beberapa kelebihan diantaranya harganya murah, efektivitas yang tinggi, meminimalkan penggunaan bahan kimia atau lumpur biologi, memungkinkan *recovery* limbah dari kitosan (Dima *et al.*, 2015).

Air limbah industri khususnya yang mengandung logam, selama dua puluh tahun atau lebih, telah menjadi perhatian utama. Alasan utamanya adalah sifat beracun dalam bahan kimia yang terkandung didalamnya. Industri yang menggunakan atau memproduksi logam (industri metalurgi dan hidrometalurgi, industri mobil, kapal dan industri mekanik lainnya, pertambangan dan kegiatan terkait lain) telah menghasilkan volume limbah yang semakin besar terutama limbah yang mengandung logam (Crini *et al.*, 2014). Setidaknya terdapat 20 unsur logam yang diidentifikasi bersifat racun dan separuh diantaranya (*cadmium* - Cd, *arsenic* - As, *mercury* - Hg, *chromium* - Cr, *copper* - Cu, *lead* /timbal - Pb, *nickel* - Ni, *selenium* - Se, *silver* /perak - Ag, dan *zinc* /seng - Zn) dapat mencemari lingkungan hingga mencapai tingkat yang berbahaya bagi kesehatan manusia. Dari kelompok logam tersebut, logam As, Cd, dan Pb adalah logam yang paling beracun (Liu *et al.*, 2013).

Kemampuan kitosan dapat menyerap (adsorpsi) logam berat dan zat warna disebabkan adanya gugus amino dan hidroksil pada molekul kitosan (Wu *et al.*, 2001). Penyerapan menggunakan komposit kitosan menjadi alternatif yang menjanjikan untuk menggantikan penyerap konvensional dalam menghilangkan pewarna dan ion logam berat pada air limbah (Wan Ngah *et al.*, 2010).

Sebagai bahan adsorben logam berat, kitosan memiliki beberapa keterbatasan diantaranya sifat mekanik yang relatif rendah serta kelarutannya dipengaruhi oleh pH larutan. Kitosan sulit larut di dalam air, larutan basa, dan pelarut organik pada umumnya. Pada umumnya kitosan mudah larut pada larutan asam encer dengan pH antara 5-6. Hal

tersebut disebabkan pada kondisi pH asam, molekul kitosan menjadi *polycationic* serta menyebabkan molekul kitosan terprotonasi menghasilkan ion NH_3^+ yang serta berpengaruh terhadap meningkatnya harga potensial zeta. Pada $\text{pH} > 7$ kitosan mengalami deprotonasi sehingga molekul kitosan terpresipitasi disebabkan terjadinya pembentukan ikatan hidrogen antar molekulnya sehingga kelarutan kitosan menurun (Chang *et al.*, 2015). Dalam preparasi larutan kitosan pada umumnya menggunakan pelarut berupa asam lemah (organik) seperti asam asetat, propionate, laktat, dan asam format karena kelarutannya yang relatif tinggi. Selain itu, pada beberapa jenis asam seperti asam fosfat dan asam sulfat kelarutan kitosan sangat rendah hanya berkisar 0,5-1,1% (Laus *et al.*, 2010).

Pada proses pengolahan limbah cair dengan metode adsorpsi ion logam dengan kitosan sangat dipengaruhi oleh pH larutan (Huang *et al.*, 2013). Penggunaan adsorben kitosan pada limbah cair yang bersifat asam dengan $\text{pH} < 2$ menyebabkan kitosan bersifat tidak stabil dan larut di dalamnya sehingga menurunkan kinerja adsorpsi kitosan terutama terhadap terhadap logam berat yang terlarut (Dima *et al.*, 2015). Sebagai konsekuensinya, stabilitas kimia kitosan harus diperbaiki dengan menggunakan *cross-linking* agar dapat diaplikasikan pada limbah cair yang bersifat asam. Yang *et al.* (2005) melaporkan bahwa kitosan yang di *cross-linking* dengan menggunakan glyoxal memiliki keuletan yang lebih baik dibandingkan dengan kitosan tanpa *cross-linking*. Kitosan yang di *cross-linking* memiliki matrik yang bersifat stabil dengan jaringan ikatan kovalen yang relatif kuat sehingga memiliki kekuatan mekanik yang baik serta kelarutannya rendah pada kondisi asam. Pada umumnya *Cross-linking* dilakukan dengan mereaksikan kitosan dengan glutaraldehyde, ethylene glycol diglycidyl ether dan epichlorohydrin. Namun penggunaan glutaraldehyde cukup terbatas karena bersifat racun dan irritant (Dima *et al.*, 2015). Salah satu alternatif bahan *cross-linking* digunakan senyawa natrium tripolifosfat. Beberapa kelebihan dari natrium tripolifosfat diantaranya tidak beracun, harganya murah, dan dapat digunakan sebagai aditif makanan (Calvo *et al.*, 1997). Dengan menggunakan metode *ionic gelation* memungkinkan terbentuk *cross-linking* antara kitosan dan gugus tripolifosfat serta dapat diperoleh kitosan berukuran mikrometer. Pada saat proses *gelation*, gugus NH_2 pada molekul kitosan mengalami protonasi menghasilkan NH_3^+ . *Ionic*

gelation memungkinkan terjadinya antara interaksi antara gugus amino bermuatan positif pada kitosan dengan tripolifosfat yang bermuatan negative sehingga memungkinkan terbentuknya kitosan termodifikasi dengan morfologi mikrometer bahkan nanometer. Kitosan tanpa *cross-linking* pada ukuran mikron. memiliki luas permukaan partikel yang besar sehingga memungkinkan kapasitas adsorpsi menjadi lebih besar namun bersifat tidak stabil karena mudah larut di dalam air (Tao *et al.*, 2013). Dengan metode *ionic gelation* menggunakan bahan natrium tripolifosfat dapat menghasilkan produk kitosan termodifikasi dengan ukuran mikrometer serta bersifat lebih stabil sehingga dapat diaplikasikan sebagai adsorben pada proses pengolahan limbah (Sivakami *et al.*, 2013). Pada penelitian ini bertujuan untuk mensintesis mikropartikel kitosan termodifikasi dengan metode *ionic gelation* menggunakan bahan *cross-linking* natrium tripolifosfat, mengetahui pengaruh konsentrasi awal kitosan terlarut pada proses *ionic gelation* terhadap karakteristik kitosan termodifikasi berupa morfologi (ukuran dan tingkat aglomerasi) serta ketahanan termal kitosan termodifikasi.

Bahan dan Metode

Bahan

Bahan yang digunakan dalam sintesis kitosan termodifikasi antara lain kitosan yang dibuat dari kulit udang berukuran 30 mesh dan derajat diasetilisasi 87,5%, natrium tripolifosfat dan asam asetat (98% wt CH₃COOH, Brataco Chemical, Surabaya).

Metode

Metode yang digunakan untuk sintesis kitosan termodifikasi dengan gugus tripolifosfat diperoleh dengan mengadopsi metode yang dilakukan oleh Tang *et al.* (2007). Sebanyak 40 mg dan 240 mg kitosan secara terpisah dilarutkan ke dalam 80 ml larutan asam asetat dengan konsentrasi 2% (v/v). Hasil pelarutan kitosan dalam asam asetat tersebut akan menghasilkan konsentrasi awal kitosan terlarut masing-masing sebesar 0,5 dan 3 mg/l. Setelah kitosan terlarut di dalam asam asetat maka dilakukan penambahan larutan natrium tripolifosfat dengan konsentrasi 3 mg/l sebanyak 40 ml. Penambahan larutan natrium tripolifosfat dilakukan dengan meneteskan larutan tersebut sehingga pengaruh aglomerasi partikel dapat diminimalkan. Pada proses pencampuran larutan tersebut disertai dengan pengadukan pada kecepatan 200 rpm. Selanjutnya

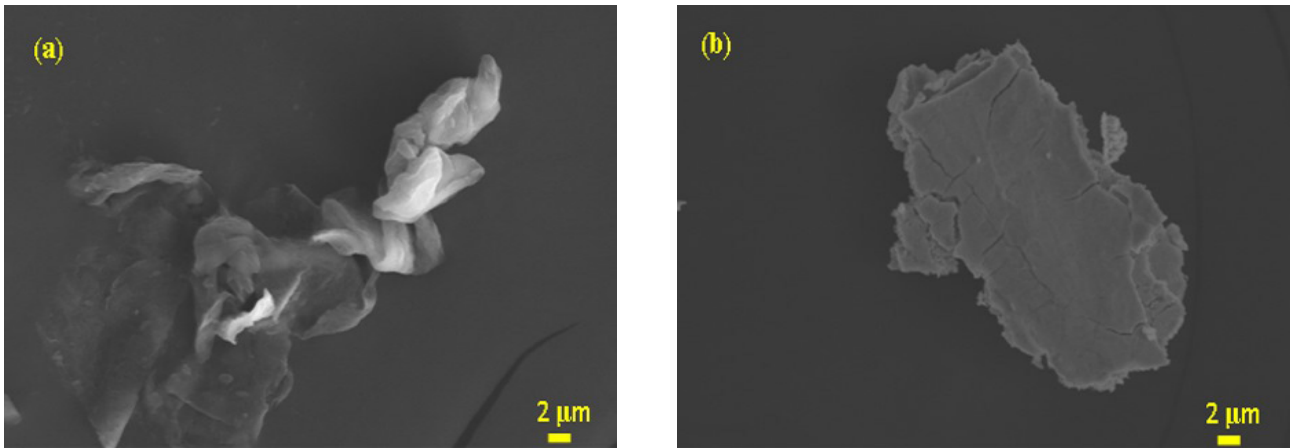
endapan kitosan termodifikasi dipisahkan melalui penyaringan selanjutnya dicuci menggunakan larutan aquades untuk menghilangkan sisa-sisa pelarut asam asetat. Endapan kitosan yang diperoleh selanjutnya dikeringkan ke dalam oven pada suhu 50 °C selama 24 jam.

Untuk mengetahui morfologi (ukuran dan tingkat aglomerasi) dari partikel kitosan termodifikasi dilakukan analisa SEM (*Scanning Electron Microscope*) (Zeiss Evo MA LS, Cambridge, England). Gugus fungsi pada kitosan termodifikasi dianalisa dengan *Fourier transform infrared spectroscopy* (FT-IR) range panjang gelombang antara 4000-500 cm⁻¹ dengan metode pellet KBr. Sifat termal dari kitosan termodifikasi dianalisis menggunakan TG-DTA (DTG-60H, Shimadzu) dengan menggunakan pan alumina pada laju pemanasan 10 °C/min dengan mengalirkan gas nitrogen pada laju alir 50 ml/min pada temperatur 25-800 °C.

Hasil dan Pembahasan

Metode *ionic gelation* pada umumnya seringkali digunakan untuk membuat kitosan berukuran mikrometer hingga nanometer. Selama proses tersebut gugus NH₂ dari molekul kitosan diprotonasi membentuk ion NH₃⁺. Pada proses modifikasi kitosan tersebut terjadi interaksi antara ion positif dari gugus amino molekul kitosan dengan ion negatif dari natrium tripolifosfat pada temperatur ambien. Hasil SEM pada Gambar 1 menunjukkan bahwa morfologi kitosan termodifikasi dengan gugus tripolifosfat baik yang disintesis dengan konsentrasi awal kitosan terlarut 0,5 mg/l dan 3 mg/l berbentuk granula. Kitosan termodifikasi yang disintesis pada konsentrasi awal kitosan terlarut sebesar 0,5 mg/l memiliki tingkat aglomerasi yang rendah sehingga batas antar partikel kitosan termodifikasi masih dapat dibedakan secara jelas sedangkan partikel kitosan termodifikasi yang disintesis pada konsentrasi awal kitosan terlarut 3 mg/l berbentuk granula tunggal dengan ukuran yang relatif lebih besar. Selain itu, kitosan termodifikasi yang disintesis dengan konsentrasi kitosan 0,5 mg/l memiliki ukuran rata-rata 5 µm sedangkan kitosan termodifikasi yang disintesis pada konsentrasi kitosan 3 mg/l memiliki ukuran rata-rata 20 µm.

Dari hasil percobaan menunjukkan peningkatan konsentrasi kitosan secara langsung akan meningkatkan ukuran partikel kitosan termodifikasi.

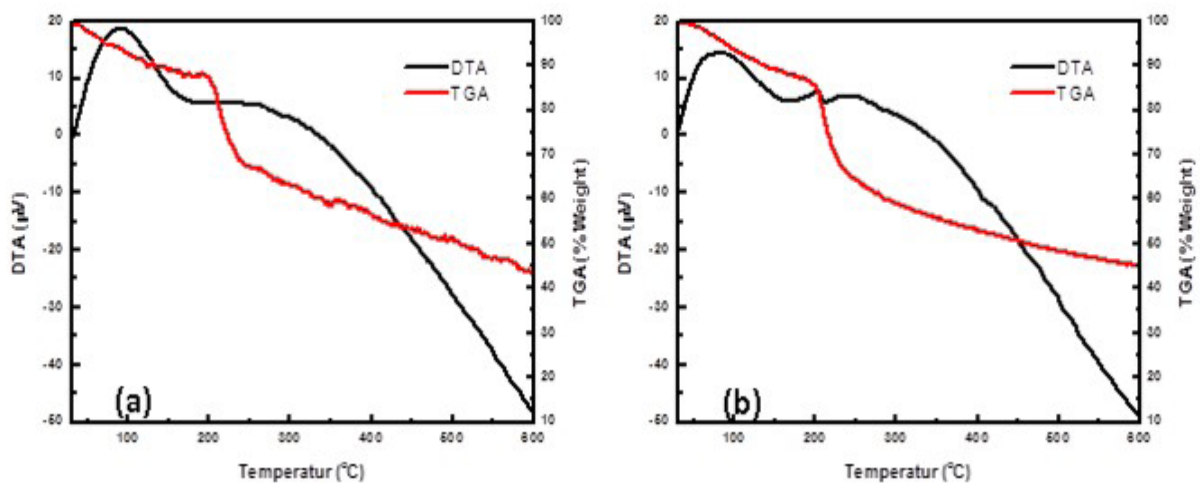


Gambar 1. SEM partikel kitosan termodifikasi yang di cross-linking dengan natrium tripolifosfat pada konsentrasi kitosan (a) 0,5 mg/l dan (b) 3 mg/l.

Hal ini disebabkan dengan meningkatkan konsentrasi maka viskositas dari larutan akan semakin besar. Dengan meningkatnya viskositas larutan menyebabkan energi kavitas yang diberikan molekul kitosan semakin berkurang sehingga ukuran partikel yang terbentuk akan semakin besar (Gharedaghi *et al.*, 2012). Selain itu, penelitian yang serupa telah dilakukan Sivakami *et al.* (2013) untuk mensintesis nanopartikel kitosan dengan modifikasi gugus fosfat pada konsentrasi kitosan terlarut 0,5 mg/l serta konsentrasi natrium tripolifosfat 0,75 mg/l pada kondisi pengadukan 1000-2000 rpm menghasilkan partikel kitosan termodifikasi dengan ukuran 100-400 nm. Penggunaan putaran pengadukan yang tinggi menghambat interaksi antar partikel kitosan termodifikasi pada saat proses *ionic gelation* sehingga mengurangi tingkat aglomerasi

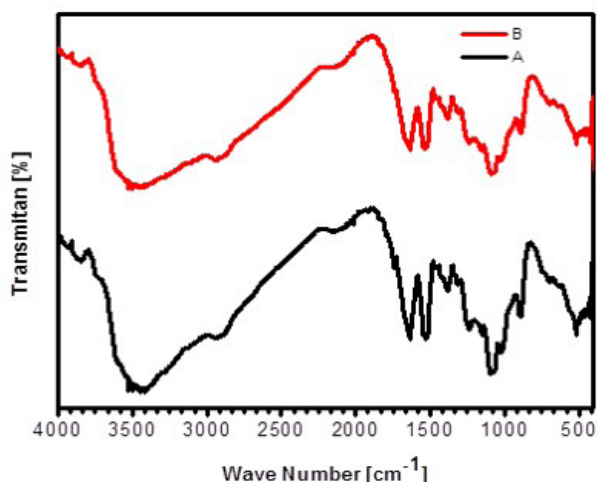
yang menyebabkan meningkatnya ukuran partikel kitosan termodifikasi.

Dari hasil analisa TG-DTA pada kitosan termodifikasi yang telah di *cross-linking* dengan natrium tripolifosfat menunjukkan adanya penurunan massa material ketika dipanaskan. Analisis TGA menunjukkan bahwa pada konsentrasi 0,5 mg/l dan 3 mg/l memiliki kemiripan. Penurunan massa pertama kali dimulai pada interval suhu antara 50 °C sampai dengan 200°C sekitar 15% dari berat awal kitosan. Penurunan massa pada suhu tersebut disebabkan adanya penguapan air pada molekul kitosan. Adanya proses penguapan tersebut dapat dideteksi dari munculnya *peak* pada suhu 100 °C. Pada suhu antara 210 °C hingga 600 °C terjadi penurunan massa kitosan hingga menjadi 50% dari



Gambar 2. TG-DTA partikel kitosan yang telah dicross linking dengan natrium tripolifosfat pada konsentrasi kitosan (a) 0,5 mg/l dan (b) 3 mg/l.

sampel awal akibat dekomposisi termal dari molekul kitosan. Pada suhu massa maksimum terjadi pada suhu 800 °C dimana massa yang hilang sebesar 55%. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan yang di *cross-linking* dengan gugus tripolifosfat memiliki ketahanan panas yang cukup baik hingga suhu



Gambar 3. FTIR partikel kitosan termodifikasi yang dicross linking dengan natrium tripolifosfat pada konsentrasi kitosan (A) 0,5 mg/l dan (B) 3 mg/l.

800 °C bila dibandingkan dengan kitosan murni yang terdegradasi hampir 70% pada suhu 800 °C (Sivakami *et al.*, 2013).

Gambar 3 menunjukkan hasil analisa FT-IR pada kitosan yang telah dimodifikasi dengan natrium tripolifosfat. Dari kedua grafik menunjukkan karakteristik yang hampir sama terutama pada panjang gelombang dimana *peak* terlihat secara signifikan. Bentuk *peak* secara umum mirip dengan hasil penelitian kitosan termodifikasi yang dilakukan oleh Sivakami *et al.* (2013). Pada panjang gelombang 1743 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O), ikatan C-H terlihat pada panjang gelombang 1419 cm^{-1} .

Peak yang muncul pada panjang gelombang 3454 cm^{-1} menunjukkan bahwa kitosan termodifikasi memiliki gugus N-H baik yang disintesis dengan konsentrasi awal 0,5 maupun 3 mg/l. Pada panjang gelombang 1639 cm^{-1} pada kedua kitosan terdeteksi *peak* yang menunjukkan adanya gugus amida kitosan termodifikasi hal ini menunjukkan bahwa bahan baku yang digunakan dalam sintesis kitosan termodifikasi memiliki derajat diasetilisasi kurang dari 100% sehingga masih tersisa gugus

amida pada struktur molekulnya. Modifikasi pada kitosan dengan penambahan natrium tripolifosfat menyebabkan munculnya *peak* pada panjang gelombang 1238 cm^{-1} yang mengindikasikan gugus P=O yang dikonfirmasi dengan *cross-linking* antara ion tripolifosfat yang bermuatan negatif dengan molekul kitosan yang bermuatan positif. *Cross-linking* antara natrium tripolifosfat dan kitosan menyebabkan jaringan polimer menjadi lebih kaku sehingga kitosan dengan modifikasi gugus fosfat cenderung memiliki ketahanan yang lebih tinggi terhadap kondisi larutan asam dibandingkan dengan kitosan alami (tanpa modifikasi) sehingga lebih cocok diaplikasikan sebagai bahan penyerap limbah pada kondisi asam.

Modifikasi kitosan dengan menggunakan natrium tripolifosfat mampu menghasilkan kitosan dengan struktur yang berukuran mikrometer sehingga diduga dapat meningkatkan kemampuan dalam mengadsorpsi kandungan logam berat yang ada di dalam air limbah. Selain itu kitosan termodifikasi dengan gugus fosfat bersifat ramah lingkungan bila dibandingkan kitosan termodifikasi dengan menggunakan glutaraldehid sebagai bahan *cross-linking* (Sano *et al.*, 2005). Hasil eksperimen dengan dua variasi konsentrasi kitosan 0,5mg/l dan 3 mg/l menghasilkan masing-masing partikel rata-rata dengan ukuran 5 μm dan 20 μm . Hal ini menunjukkan bahwa dengan menurunkan konsentrasi kitosan terlarut maka dihasilkan ukuran partikel yang lebih kecil. Menurunnya ukuran partikel menyebabkan luas permukaan kitosan akan meningkat sehingga meningkatkan interaksi elektrostatis antara ion logam dengan permukaan chitosan yang bermuatan positif sehingga berpotensi meningkatkan daya adsorpsi dari molekul kitosan terhadap logam berat (Sivakami *et al.*, 2013; Wong *et al.*, 2008).

Kesimpulan

Dari sintesis mikropartikel kitosan termodifikasi dengan natrium tripolifosfat menunjukkan bahwa konsentrasi kitosan yang terlarut berpengaruh terhadap ukuran partikel akhir hasil modifikasi. Dari hasil eksperimen menunjukkan bahwa sintesis dengan metode *ionic gelation* mampu menghasilkan partikel kitosan termodifikasi dengan ukuran mikrometer. Hasil SEM menunjukkan bahwa pada konsentrasi kitosan 0,5 mg/l dan 3 mg/l menghasilkan partikel dengan ukuran masing-masing 5 μm dan 20 μm dengan struktur berbentuk granula. Dengan

menurunnya ukuran kitosan dapat menyebabkan meningkatnya luas permukaan sehingga mengarah pada sifat adsorpsi yang lebih baik dari pada kitosan alami. Selain itu, hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa gugus fosfat yang *tercross-linking* dapat diamati pada panjang gelombang 1238 cm^{-1} . Kitosan dengan modifikasi menunjukkan ketahanan termal yang baik hingga suhu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ yang ditunjukkan dari analisis TG-DTA.

Daftar Pustaka

- Calvo, P., Remuñan-López, C., Vila-Jato, J.L. & Alonso, M.J. 1997. Chitosan and chitosan/ethylene oxide-propylene oxide block copolymer microparticles as novel carriers for proteins and vaccines. *Journal of Pharmaceutical Research*. 14 (10): 1431–1436
- Crini, G., Crini, N., Rouge, N., Deon, S. & Fievet, P. 2014. Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*. Article in Press
- Dima, J.B., Sequeiros, C. & Zaritzky, N.E. 2015. Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. *Journal of Chemosphere*. 141: 100-111
- Gharedaghi, E.E., Faramarzi, M.A., Amini, M.A., Najafabadi, A.R., Rezayat, S.M. & Amani, A. 2012. Effects of processing parameters on particle size of ultrasound prepared chitosan nanoparticles: An Artificial Neural Networks Study. *Journal of Pharmaceutical Development and Technology*. 17(5): 638–647
- Huang, R., Yang, B. & Liu, Q. 2013. Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions with protonated crosslinked chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*. 129 (2): 908–915
- Laus, R., Costa T.G., Szpoganicz, B. & Fávere, V.T. 2010. Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 183 (1): 233–241
- Liu, B., Wang, D., Yu, G. & Meng, X. 2013. Adsorption of Heavy Metal Ions, Dyes and Proteins by Chitosan Composites and Derivatives - A review. *Journal of Ocean University of China*. 12 (3): 500-508
- Sano, L., Krueger, A.M. & Landrum, P.F. 2005. Chronic toxicity of glutaraldehyde: differential sensitivity of three freshwater organisms. *Journal of Aquatic Toxicology*. 71 (3): 283–296
- Sivakami, M.S., Gomathi, T., Venkatesan, J., Jeong, H.S., Kim S.K. & Sudha P.N. 2013. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *International Journal of Biological Macromolecules*. 57: 204-212
- Tang Z.X., Qian J.Q. & Shi L.E. 2007. Preparation of chitosan nanoparticles as carrier for immobilized enzyme. *Journal Applied Biochemistry and Biotechnology* 136: 77–96
- Tao, Yi., Zhang, H.L., Hu, Y.M., Wan, Shuo. & Su, Z.Q. 2013. Preparation of chitosan and water-soluble chitosan microspheres via spray-drying method to lower blood lipids in rats fed with high-fat diets. *International Journal of Molecular Science*. 14: 4174-4184
- Wan Ngah, W.S. & Isa, I.M. 1998. Comparison study of copper ion adsorption on chitosan dowex A-1 and zeolit 225. *Journal of Applied Polymer Science*. 67 (6): 1067-1070
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C. & Hanafiah, M.K. 2010. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 83: 1446-1456
- Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H. & McKay, G. 2008. Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. *Journal of Adsorption*. 14: 11-20
- Wu, F.C., Tseng, R.L. & Juang, T.S. 2001. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 80 (1-2): 167-177
- Yang, Q., Dou, F., Lianga, B. & Qing, S. 2005. Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 59: 205–210