

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI MEMBRAN HIBRIDA KITOSAN-SILIKA- PEG

F. Widhi Mahatmanti, Sri Wahyuni

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Email: widhimahatmanti@rocketmail.com

Abstrak. Membran kitosan mempunyai efektivitas pemisahan relatif tinggi tetapi kestabilan mekanik rendah. Untuk meningkatkan kestabilan perlu ditambahkan silika sehingga dihasilkan membran kitosan-silika. Sebagai bahan dasar silika digunakan natrium silikat yang diisolasi dari abu sekam padi. Dalam pembuatan membran kitosan-silika, *plasticizer* (polietilen glikol/PEG) digunakan untuk meningkatkan kestabilan mekanik membran secara signifikan. Pembuatan membran kitosan-silika-PEG dilakukan dengan cara penguapan larutan dan pencetakan. Membran kitosan-silika-PEG dikarakterisasi sifat mekaniknya dengan menguji kekuatan tarik, persen perpanjangan dan *Modulus Young*, perubahan gugus fungsi, morfologi, sifat kristalinitas, kestabilan terhadap suhu, sifat hidrofilitas, dan uji terhadap fluks air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran kitosan-silika dengan komposisi kitosan/silika 1:0,8 mempunyai harga kuat tarik optimum. Penambahan PEG akan meningkatkan harga persen perpanjangan, tidak menunjukkan perubahan yang signifikan pada hasil uji FTIR dan XRD, tetapi meningkatkan sifat hidrofil seiring dengan meningkatnya konsentrasi PEG dan pH. Nilai Fluks air menurun dengan meningkatnya konsentrasi PEG, dimungkinkan PEG terjebak secara fisik dalam padatan komposit.

Kata kunci : kitosan, silika, poli etilen glikol, membran,

PENDAHULUAN

Pada permulaan abad 20, untuk pemisahan ion logam telah banyak dikembangkan penggunaan membran yang memiliki kestabilan termal dan mekanik tinggi. Beberapa bahan polimer telah dikembangkan untuk membuat membran tersebut, seperti turunan selulosa, polisulfon, polipropilen dan polivinildifluorida. Membran polimer organik memiliki beberapa kelemahan seperti tidak stabil pada suhu tinggi dan pH yang ekstrim, serta terdekomposisi dalam pelarut organik. Untuk mengatasi kelemahan tersebut, bahan-bahan anorganik digunakan sebagai alternatif. Bahan-bahan anorganik lebih stabil pada suhu tinggi dan pH ekstrim serta dapat bertahan dalam pelarut organik. Meskipun demikian, bahan-bahan anorganik juga memiliki beberapa

kelemahan, diantaranya rapuh dan permukaannya kurang rata. Untuk mengatasi kelemahan kedua jenis bahan tersebut, para peneliti mengembangkan membran dengan menggabungkan polimer organik dengan bahan-bahan anorganik (Chen., *et al* 2007, Enescu., *et al* 2009).

Kitosan menarik untuk dimanfaatkan sebagai bahan dasar membran karena memiliki gugus fungsi $-NH_2$ dan $-OH$ yang mudah untuk dimodifikasi. Membran kitosan bersifat hidrofil, non toksik, biodegradabel, luas permukaan besar dan reaktif terhadap ion logam karena memiliki gugus aktif $-NH_2$ dan $-OH$. Membran kitosan juga memiliki kelemahan yaitu sifat mekanik rendah yang ditunjukkan dengan harga *tensile strength* (kuat tarik), *percent elongation* (persen perpanjangan), dan *Modulus Young* yang rendah (Liu *et al.*, 2004; Yeh *et al.*, 2007). Bahan dasar senyawa anorganik adalah silika yang bertujuan untuk meningkatkan kestabilan membran kitosan melalui pembentukan ikat silang dengan silika melalui terbentuknya ikatan hidrogen antara struktur kitosan dengan silika (Yeh *et al.*, 2007).

Dalam pembuatan membran, *plasticizer* digunakan untuk memperbaiki sifat mekanik, menjaga keutuhan dan menghindari lubang serta keretakan. Dalam matrik membran, penambahan *plasticizer* diharapkan akan mengurangi ikatan intermolekul antar molekul kitosan sehingga memperlemah gaya intermolekul. Salah satu *plasticizer* yang sering digunakan dalam pembuatan membran adalah polietilen glikol (PEG) (Zhang *et al.*, 2002; He *et al.*, 2009).

Pada pembuatan membran kitosan-silika-PEG perlu komposisi kitosan, silika dan PEG yang tepat agar kestabilan membran kitosan-silika-PEG meningkat secara signifikan. Dengan demikian permasalahan yang akan diteliti dapat dirumuskan sebagai berikut: mempelajari pengaruh komposisi kitosan/silika/PEG yang tepat terhadap sifat mekanik, fisik dan kimia membran.

METODE

Peralatan yang diperlukan untuk sintesis membran meliputi: alat pengering, neraca analitik dengan ketelitian 0,001 gram, pH meter, kertas saring Whatman 42, plat kaca dengan ukuran 20 cm x 20 cm, dan alat pendukung lain seperti botol polietilen dan peralatan gelas.

Peralatan untuk karakterisasi membran kitosan-silika-PEG meliputi: Spektrofotometer IR (Shimadzu FTIR-8201PC) dengan ketelitian persen transmansi 1/1000, seperangkat alat SEM (JEOL JSM-6360 LA), seperangkat alat uji sifat mekanik membran (Pearson Panke Equipment Ltd), seperangkat alat X-Ray Difraktometer Shimadzu 6000, seperangkat alat DSC-7 Perkin Elmer.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah (a) kitosan yang dibeli di CV Ocean Fresh Bandung (b) bahan kimia yang digunakan asam asetat, NaOH, PEG 400 semuanya berkualifikasi p.a, natrium silikat yang diisolasi dari abu sekam padi, dan akuades.

Pembuatan larutan natrium silikat dari abu sekam padi. Abu sekam padi digerus dan diayak

sehingga diperoleh serbuk abu sekam padi yang lolos pada ayakan 200 *mesh*. Selanjutnya sebanyak 20 g sampel abu sekam padi dicuci dengan 150 mL HCl 6 M dan dinetralkan dengan akuabides. Hasil pencucian dikeringkan dalam oven. Abu sekam padi bersih kemudian ditambahkan dengan 158 mL NaOH 4M kemudian dididihkan sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah agak kering, larutan dituangkan ke dalam cawan porselin dan dilebur pada temperatur 500° C selama 30 menit. Setelah dingin ditambahkan 200 ml akuademin dan dibiarkan semalam.

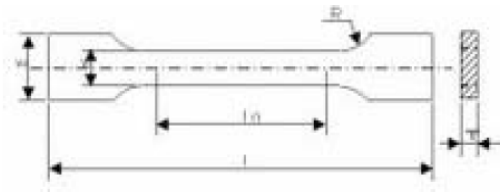
Larutan disaring dengan kertas saring Whatman 42, filtrat merupakan larutan natrium silikat (Mujiyanti *et al.*, 2010). Larutan natrium silikat diuji kadar Si nya dengan menggunakan spektroskopi serapan atom. Hasil perhitungan kadar Si digunakan untuk menghitung jumlah volume natrium silikat yang diperlukan pada saat pembuatan membran kitosan-silika-PEG dengan bahan dasar natrium silikat dari abu sekam padi.

Pembuatan membran dengan natrium silikat sebagai bahan dasar silika dilakukan sesuai dengan prosedur yang digunakan Kalapathy *et al.* (2000) dan Mujiyanti *et al.* (2010) dengan beberapa modifikasi. Sol silika dibuat dengan cara mencampurkan larutan natrium silikat dan HCl 3 M secara bertetes-tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnetik.

Berat natrium silikat yang berasal dari isolasi abu sekam padi divariasi untuk mempelajari pengaruh rasio silika-kitosan terhadap kualitas membran yang dihasilkan. Variasi dilakukan dengan perbandingan berat kitosan/natrium silikat 1:0,1 – 1:1. Sol silika tersebut kemudian dicampurkan ke dalam larutan kitosan 1% (satu gram kitosan dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 2% (v/v), campuran diaduk konstan selama 24 jam pada suhu kamar sampai dihasilkan larutan yang homogen). Campuran larutan kitosan dan sol silika kemudian diaduk selama 5 menit pada suhu kamar sampai dihasilkan larutan yang homogen. Campuran larutan kitosan-silika tersebut ditambah dengan PEG-400 dengan konsentrasi 0,05 0,10 , 0,20 , 0,25, dan 0,50 gram. Campuran diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik sampai homogen kemudian larutan dituangkan secara perlahan di atas pelat kaca dan diratakan dengan menggunakan batang pengaduk.

Membran kitosan-silika-PEG yang dihasilkan dimasukkan dalam pengering dengan suhu 30° C dan kelembaban udara 80% untuk menguapkan pelarutnya. Setelah membran kering, membran dicelupkan dalam NaOH 5% selama 2 jam kemudian dicuci dengan menggunakan akuades untuk menghilangkan sisa pelarut. Membran yang dihasilkan kemudian disimpan dalam desikator.

Uji kuat tarik, persen perpanjangan dan *Modulus Young* membran kitosan-silika dengan dengan metode standar ASTM D638-03 menggunakan Pearson Panke Panke Equipment Ltd. Sampel kering dipotong sesuai Gambar 1.



Gambar1. Desain sampel untuk uji mekanik sesuai ASTM D638-03

Keterangan: panjang sampel 110 mm, lebar 75 mm. Kecepatan penarikan sampel 10 mm/menit, uji dilakukan kali pengulangan untuk sampel yang sama. Pada pengukuran kuat tarik akan didapatkan harga persen perpanjangan. *Modulus Young* merupakan perbandingan harga kuat tarik dengan persen perpanjangan.

Uji gugus fungsi pada membran yang didasarkan pada hasil uji kualitatif menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR). Sampel dipotong kecil-kecil kemudian dibuat pellet KBr kemudian diuji pada bilangan gelombang 300-4000 cm^{-1} .

Uji morfologi pada permukaan dan penampang lintang pada membran menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM). Sampel sebelum diuji dilapisi dengan emas, sampel discan dengan pembesaran 2500 kali dan 5000 kali.

Uji kristalinitas pada membran dengan menggunakan X-Ray Diffractometer. Sampel diuji pada suhu 25°C, sumber sinar Cu yang difilter Ni dengan radiasi $K\alpha$ (40 KV dan 30 mA). Sampel diuji pada kecepatan 5,0 ($^{\circ}$)/menit dari 5 $^{\circ}$ sampai 40 $^{\circ}$ (2 Θ).

Uji kestabilan suhu pada membran dengan menggunakan Differential Scanning Calorimetry (DSC) pada 10 mg sampel pada suhu ruang sampai 350°C dengan kecepatan pemanasan 10°C/menit menggunakan DSC-7 Perkin Elmer.

Pengukuran Swelling Ratio (SR): membran dengan ukuran tertentu direndam dalam 50 mL pada media larutan buffer yang bervariasi yaitu 2,2 ; 3,2 ; 4,2 ; 6,0 ; 7,0 ; 8,0 ; dan 11,0 selama 24 jam kemudian dihitung harga SR menggunakan rumus sebagai berikut :

$$SR (\%) = \frac{w_w - w_d}{w_d} \times 100$$

Keterangan : W_w = berat setelah direndam
 W_d = berat awal

(Zheng dan Fang, 2004)

Pengukuran fluks air: membran yang diperoleh kemudian dipotong berbentuk lingkaran sesuai dengan disain alat filtrasi dan ditimbang dengan berat W. Penentuan fluks air diperoleh dengan mengukur banyaknya volume air yang melewati tiap satuan luas permukaan membran per satuan waktu. Fluks volume dinyatakan sebagai berikut:

$$J = \frac{V}{A \times t}$$

Keterangan :

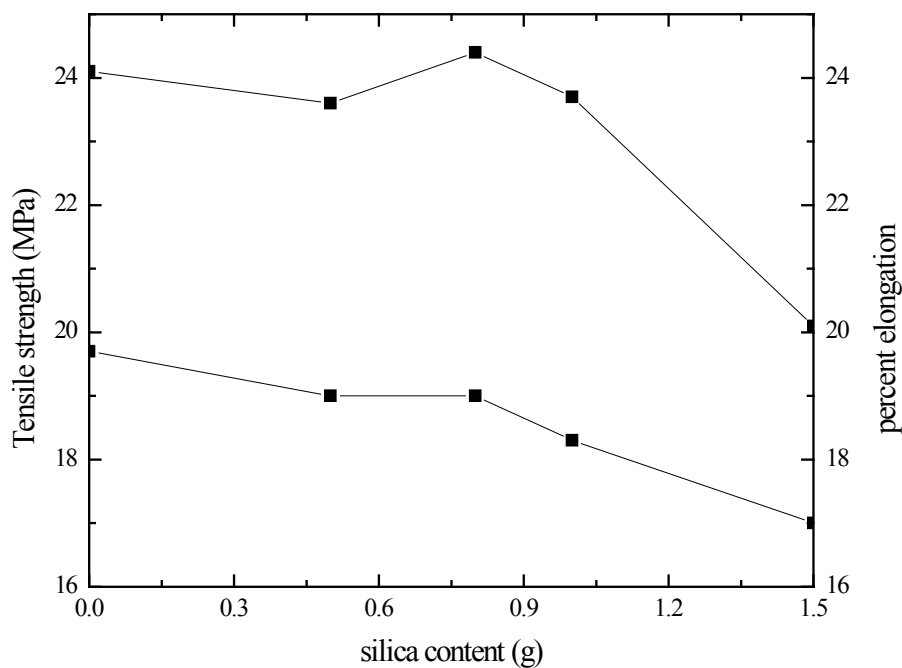
J = fluks volume (L/m².jam)

A = luas permukaan (m²)

t = waktu (jam) (Lebrun *et al.*, 2007., Ortega *et al.*, 2008)

Sebelum uji fluks air, terlebih dahulu dilakukan kompaksi terhadap membran yang akan diuji. Kompaksi dilakukan dengan mengalirkan 50 mL air melewati membran sehingga diperoleh fluks air yang konstan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

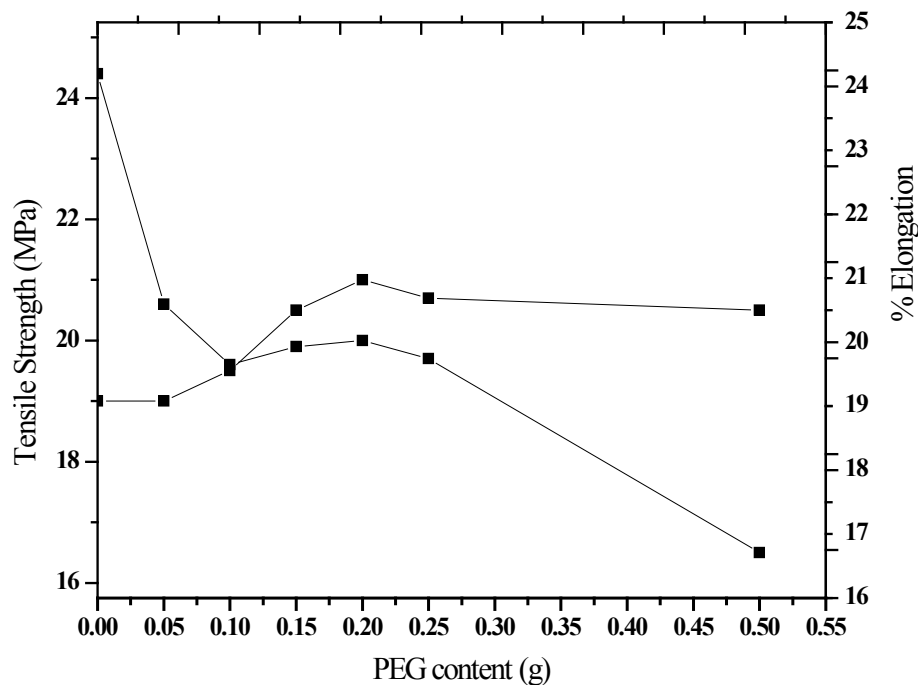


Gambar 2. Nilai kuat tarik dan % perpanjangan pada berbagai variasi berat silika

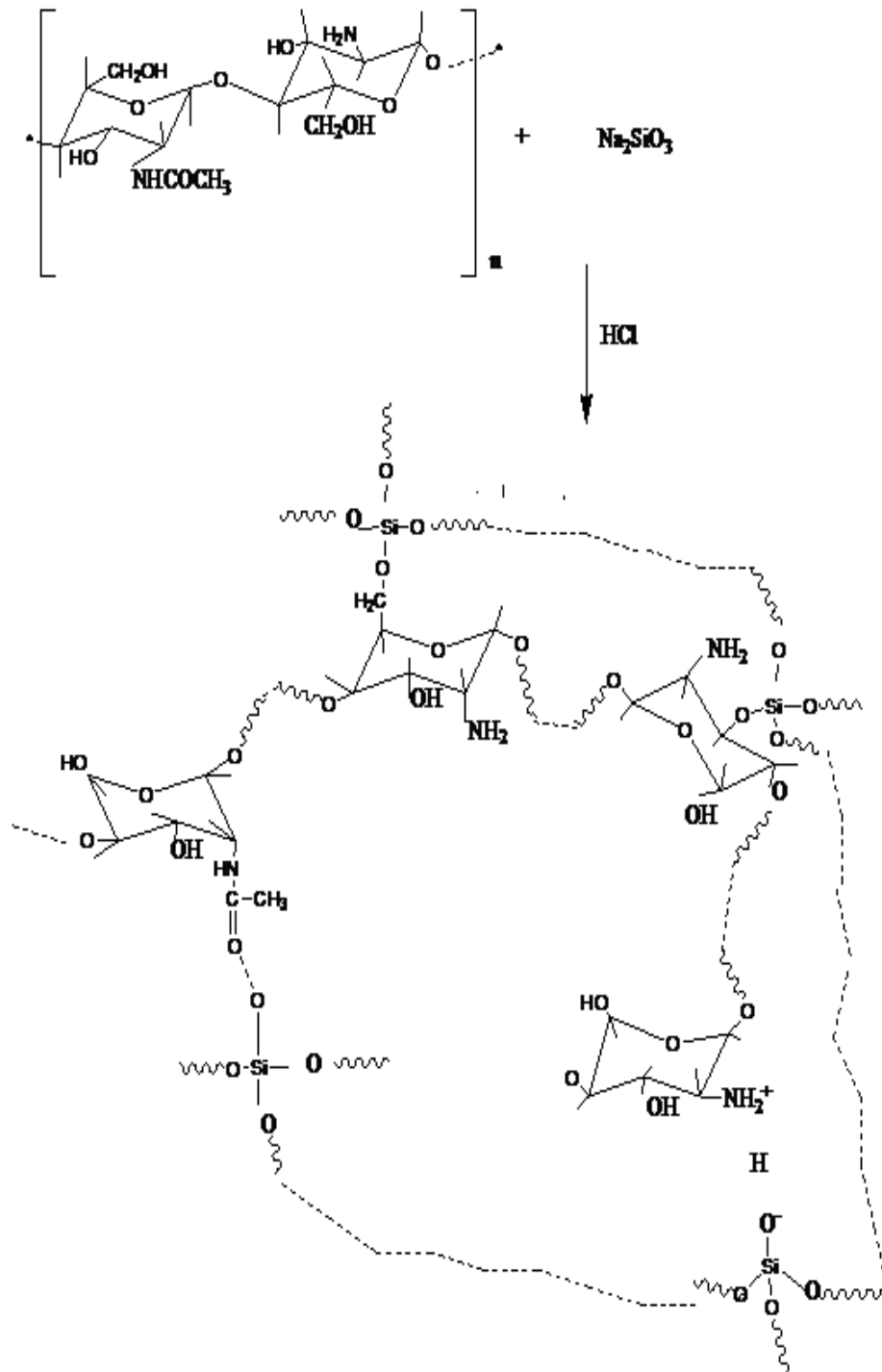
Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa penambahan konsentrasi silika akan meningkatkan harga uji kuat tarik membran, pada penambahan silika 0,8 g harga kuat tarik menurun secara signifikan. Secara umum penambahan silika akan menurunkan harga persen perpanjangan. Hasil ini sesuai dengan penelitian Yeh *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2007; Enescu *et al.*, 2009. Pembuatan membran kitosan-silika dengan menggunakan proses sol-gel diperoleh hasil bahwa semakin banyak silika

yang ditambahkan, interaksi antara kitosan dengan silika pada membran belum kompatibel yang ditunjukkan dengan nilai kuat tarik, persen perpanjangan, yang belum meningkat secara signifikan. Uji kuat tarik, persen perpanjangan dan *Modulus Young* digunakan untuk mengevaluasi sifat dan kestabilan mekanik membran (Zou *et al.*, 2008). Untuk meningkatkan kesesuaian pada interaksi antara kitosan dengan silika maka pada pembuatannya perlu ditambahkan pelembut atau *plasticizer* (Nadaradjah, 2005). Dalam pembuatan membran, *plasticizer* digunakan untuk memperbaiki sifat mekanik, menjaga keutuhan dan menghindari lubang serta keretakan. Dalam matrik membran, penambahan *plasticizer* diharapkan akan mengurangi ikatan intermolekul antar molekul kitosan sehingga memperlemah gaya intermolekul. Salah satu *plasticizer* yang sering digunakan dalam pembuatan membran adalah polietilen glikol (PEG) (Zhang *et al.*, 2002; He *et al.*, 2009). Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa penambahan konsentrasi PEG akan meningkatkan harga persen perpanjangan, tetapi harga kuat tarik membran menurun secara tidak signifikan.

Sebuah model diusulkan untuk melihat reaksi antara kitosan dengan natrium silikat. Model reaksi yang diusulkan dapat dilihat pada Gambar 4.

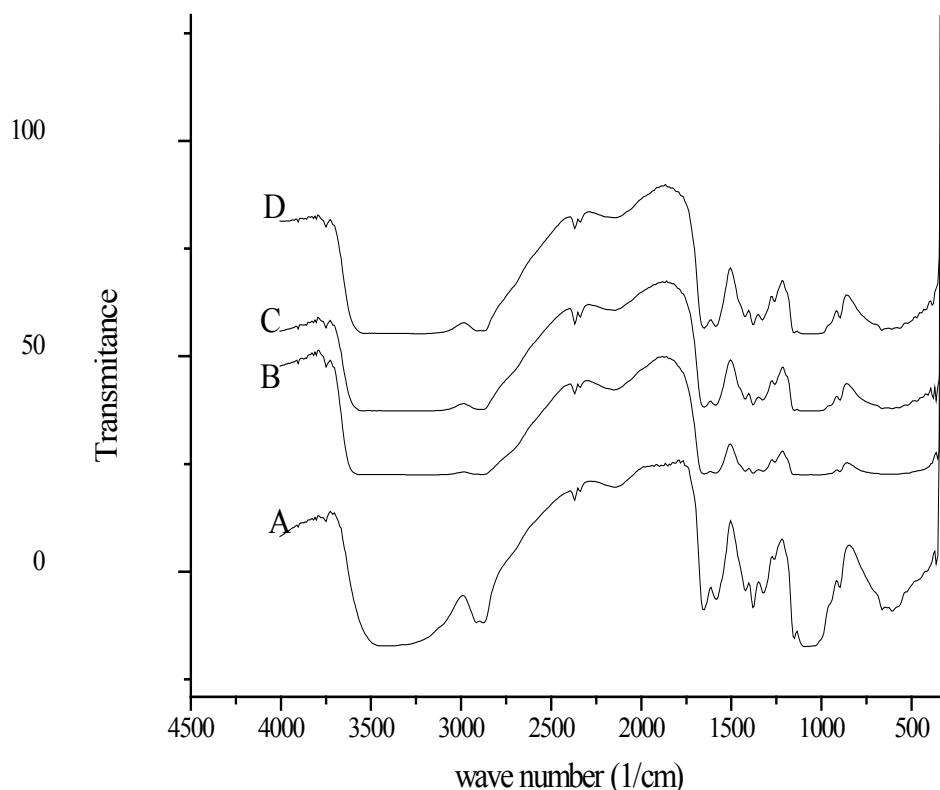


Gambar 3. Nilai kuat tarik dan % perpanjangan pada berbagai variasi berat PEG



Gambar 4. Ilustrasi model reaksi ikatan silang antara kitosan dengan natrium silikat (Rashidova *et al.*, 2004 yang dimodifikasi)

Uji terhadap perubahan gugus fungsi dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR. Hasil spektra yang dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Spektra FTIR membran A (kitosan), B (kitosan:silika = 1:0,8), C (kitosan:silika: PEG = 1:0,8: 0,20) dan D (kitosan:silika:PEG = 1:0,8:0,50)

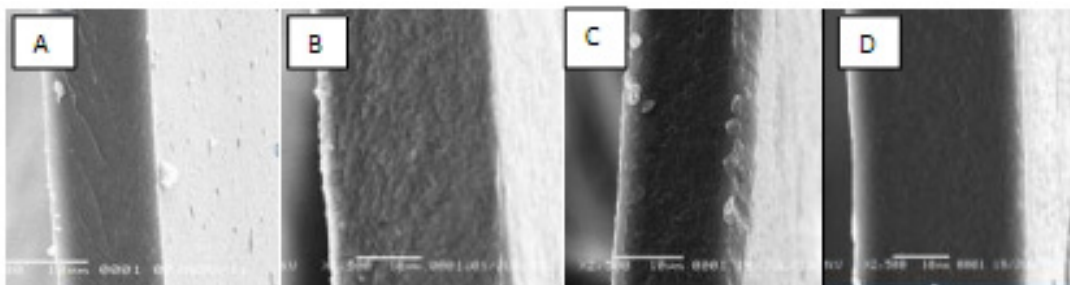
Pita ulur O-H dan N-H pada kitosan overlap pada daerah 3000 -3600 cm^{-1} . Serapan C=O dan CONH terdapat pada bilangan gelombang 1631 cm^{-1} dan 1547 cm^{-1} . Serapan pada C-OH juga ditemukan pada 1631 cm^{-1} dan 1030 cm^{-1} dan serapan C-O-C pada 1150 cm^{-1} , yang mengindikasikan keberadaan kitosan. Pita serapan pada 3278 cm^{-1} merupakan interaksi gugus karbonil pada kitosan dengan silika pada natrium silikat. Secara spesifik ditunjukkan pada daerah 1000 – 1250 cm^{-1} untuk serapan Si-O-Si dan Si-O-C pada serapan 1069 cm^{-1} dan 795 cm^{-1} . Serapan ini ditemukan pada membran kitosan-silika. Interaksi antar gugus fungsi pada membran teramati dengan adanya perubahan intensitas serapan khas gugus –OH dan –NH. Secara umum spektra infra merah membran kitosan-silika menunjukkan peningkatan serapan gugus –OH pada bilangan gelombang sekitar 1080 cm^{-1} .

Hasil analisa XRD pada kitosan dan komposit kitosan-silika membran menunjukkan bahwa puncak $2\theta = 9.26^\circ$, 20.37° , 22.06° menunjukkan adanya kitosan, sedangkan puncak $2\theta = 10.10^\circ$,

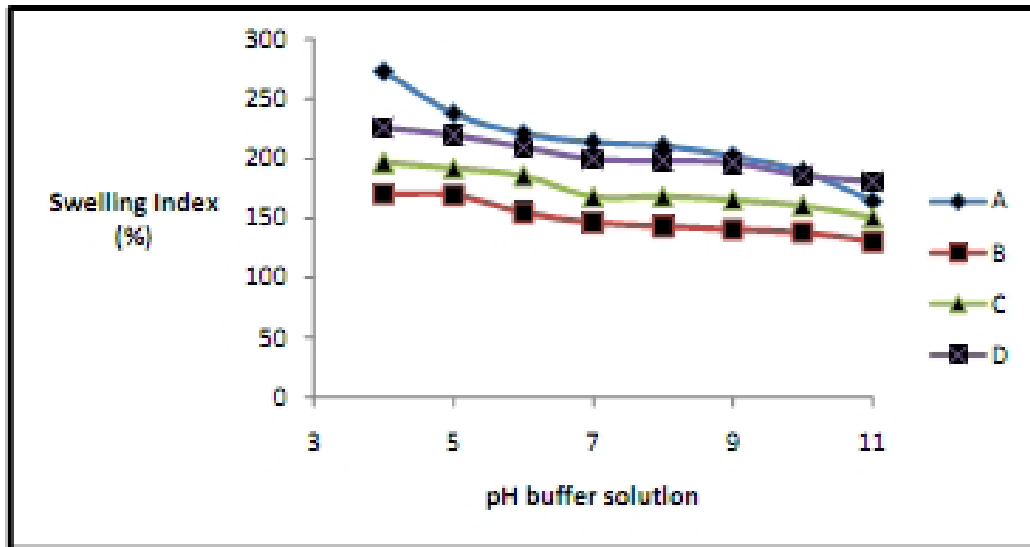
20.33^o, 21.90^o menunjukkan adanya kitosan-silika. Pada penambahan PEG, puncak 2 θ = 10.10^o dan 20.37^o pada komposit kitosan-silika mengalami penurunan intensitas dan memiliki puncak yang melebar yang mengindikasikan bahwa kristalinitas membran kitosan-silika menurun menjadi bersifat amorph. Secara umum membran yang dihasilkan mempunyai karakter amorph.

Peningkatan konsentrasi silika yang ditambahkan akan semakin meningkatkan pori pada membran. Hasil ini sesuai dengan sifat mekanik terutama harga kuat tarik, semakin tinggi konsentrasi silika yang ditambahkan harga kuat tarik semakin meningkat. Pada komposisi tertentu (perbandingan kitosan-silika = 1 :0,8) harga kuat tarik optimum, pada penambahan silika selanjutnya harga kuat tarik menurun dimungkinkan karena secara fisik silika akan membuat pori karena sifatnya sebagai pembuat porogen (Liu *et al.*, 2003). Pada penambahan PEG yang semakin meningkat, pori-pori akan semakin berkurang. Hal ini dimungkinkan pada penambahan PEG, PEG akan menempel dan masuk serta terjebak pada pori-pori membran secara fisik.

Sifat hidrofil dari membran yang dihasilkan diuji dengan cara merendam membran dalam larutan buffer dengan pH 2,0 , 3,0 , 4,0 , 5,0 , 6,0 , 7,0 , 8,0 9,0 , 10,0 dan 11,0 selama 24 jam. Pengujian dilakukan secara triplo dan hasilnya dirata-rata. Hasil pengujian terhadap hidrofilisitas membran pada Gambar 8, pada media asam harga Swelling Indeks yang tinggi menyebabkan larutnya membran pada pH 2,0 sampai pH 3,0. Hal ini disebabkan pada media asam, terjadi protonasi gugus -NH₂ pada kitosan berubah menjadi -NH₃⁺ yang bersifat sebagai basa lemah. Mekanisme pelarutan yang terjadi pada membran diduga akibat terjadinya reaksi asam pada pelarut dengan basa lemah pada gugus -NH₃⁺. Pada saat pH 4,0 semua membran tidak larut karena adanya silika pada membran. Pada media netral dan basa, harga Swelling Indeks menurun dengan kenaikan pH media. Protonasi gugus -NH₂ tidak terjadi pada sepanjang rantai kitosan, sehingga menyebabkan pelarut dengan mudah berdifusi pada membran. (Zheng dan Fang., 2004). Secara umum dapat disimpulkan bahwa peningkatan konsentrasi silika menurunkan sifat hidrofilisitas dan peningkatan konsentrasi PEG meningkatkan sifat hidrofil seiring dengan meningkatnya nilai pH.

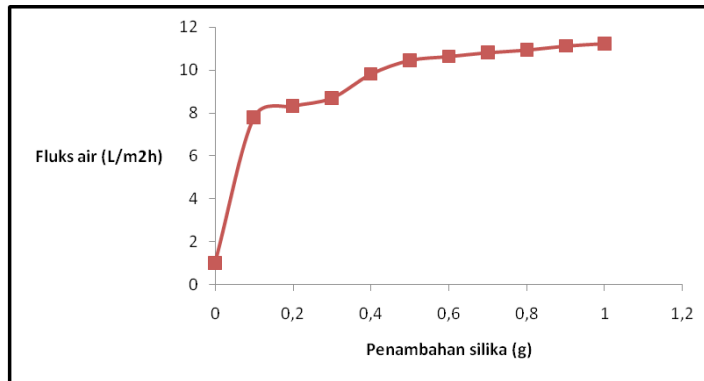


Gambar 8. Swelling Indeks (SI) pada berbagai variasi pH larutan buffer membran A (kitosan), B (kitosan:silika = 1:0,8), C (kitosan:silika:PEG = 1:0,8: 0,20) dan D (kitosan:silika:PEG = 1:0,8:0,50)

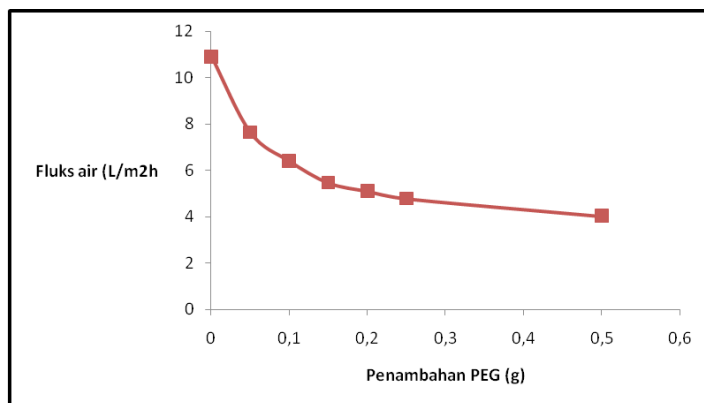


Gambar 9. Termogram DSC membran A (kitosan), B (kitosan:silika = 1:0,8), C (kitosan:silika: PEG = 1:0,8: 0,20) dan D (kitosan:silika:PEG = 1:0,8:0,50)

Pada penelitian ini hasil termogram DSC pada penambahan silika maupun PEG tidak menunjukkan perubahan yang signifikan, dapat dilihat pada Gambar 9. Temperatur *transisi glass* (T_g) biasanya dapat diperoleh dari hasil uji DSC, meskipun hal ini masih menjadi topik yang kontroversi. Alasan utamanya kemungkinan karena sifat alami dari kitosan seperti kristalinitas, berat molekul, derajat deasetilasi serta sumber kitosan dan metode ekstraksi kitosan akan berpengaruh pada harga T_g (Netto *et al.*; 2005). Pada penelitian ini hasil termogram DSC pada penambahan silika maupun PEG tidak menunjukkan perubahan yang signifikan, dapat dilihat pada Gambar 9. Hasil termogram DSC perlu diperbandingkan dengan harga termogram TGA (Termogravimetri Analisis) agar dapat diperoleh data tentang kestabilan membran terhadap suhu. Penambahan silika pada membran menyebabkan membran menjadi berpori (Gambar 10). Penambahan PEG yang semakin meningkat menyebabkan harga Fluks air yang semakin menurun dapat dilihat pada Gambar 11. Penambahan PEG yang dimungkinkan terjadi secara fisik, molekul PEG akan mengisi pori-pori yang telah dibuat oleh silika. Hasil ini didukung oleh hasil pencitraan foto SEM yang memperlihatkan bahwa penambahan konsentrasi silika akan meningkatkan pori pada membran kitosan-silika yang dihasilkan (Liu *et al.*, 2005), sedangkan penambahan PEG menyebabkan pori-pori tertutup secara fisik oleh adanya PEG.



Gambar 10. Nilai Fluks air pada berbagai variasi penambahan silika



Gambar 11. Nilai Fluks air pada berbagai variasi penambahan PEG

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Membran kitosan-silika-PEG dengan bahan dasar silika dari natrium silikat dari abu sekam padi berhasil disintesis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa: Membran hibrida kitosan-silika dengan komposisi kitosan : silika (1 : 0,8) mempunyai harga kuat tarik optimum. Penambahan PEG meningkatkan harga persen perpanjangan dan menurunkan harga *Modulus Young*. Penambahan PEG tidak menunjukkan perubahan yang signifikan pada hasil uji FTIR dan XRD, tetapi meningkatkan sifat hidrofil seiring dengan meningkatnya konsentrasi PEG dan pH. Nilai Fluks air menurun dengan meningkatnya konsentrasi PEG, dimungkinkan PEG terjebak secara fisik dalam padatan komposit.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, J.H., Liu, Q.L., Zhang, X. H., dan Zhang, Q.G., 2007, Pervaporation and characterization of chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Membr. Sci.*, 292, 125-132.
- Enescu, D., Viorica, H., dan Rodinel, A., 2009, Polymethylsiloxane modified chitosan. Part III: Preparation and characterization of hybrid membranes, *Carbohydr. Polym.*, 76, 268-278.
- He, L-H., Xue, R., De-bin, Y., Liu, Y., dan Song, R., 2009, Effects of blending chitosan with PEG on surface morphology, crytallization and thermal properties, *Chinese J. Polym. Sci.*, 27(4), 501-510.
- Kalpathy, U., Proctor, A., dan Shultz, J., 2000, Production and properties of flexible sodium silicate films from rice hull ash silica, *Biores. Technol.*, 72, 99-106.
- Liu, Y-L., Yu-Huei, S., dan Juin-Yih, L., 2004, In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes using γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent, *J. Polym.*, 45, 6831-6837.
- Lebrun, L., Vallee, F., Alexandre, B., dan Nguyen, Q.T., 2007, Preparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solutions, *Desalination*, 207, 9-23.
- Liu, Y-L., Yu-Huei, S., Kuir-Rain, L., dan Juin-Yih, L., 2005, Crosslinked organic-inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixtures with a long-term stability, *J. Membr. Sci.*, 251, 233-238.
- Mujiyanti, D.R., Nuryono., dan Eko Sri Kunarti., 2010, Sintesis dan karakterisasi silika gel dari abu sekam padi yang diimmobilisasi dengan 3-(Trimetoksisilil)-1-propantriol, *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, Vol. 4, No. 2 (Juli 2010), 150-167.
- Nadarajah, K., 2005, Development and Characterization of Antimicrobial Edible Film from Crawfish Chitosan. *PhD dissertation*, Luisiana State University, Baton Rouge, LA.
- Netto, C.G.T., Giacometti, J.A., Job, A.E., Ferreira, F.C., Fonseca, J.L.C., and Pereira, M.R., 2005, Thermal Analysis of Chitosan Based Network, *Carbohydr. Polym.*, 62, 97-103.
- Ortega, L.M., Lebrun, R., Jean-Francois, B., dan Hausler, R., 2008, Removal of metal ions from an acidic leachate solution by nanofiltration membranes., *Desalination*, 227, 204-216.
- Rashidova, S.Sh., D.Sh. Shakarova., O.N. Ruzimudarov., and D.T. Satubaldieva., 2004, Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, B 800, 49-53.
- Yeh, J-T., Chin-Lai, C., dan Kuo-Shien, H., 2007, Synthesis and properties of chitosan/SiO₂ hybrid materials, *Mater. Lett.*, 61, 1292-1295.
- Zhang, M., Li, X.H., Gong, Y.D., Zhao, N.M., dan Zhang, X.F., 2002, Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG, *Biomaterials.*, 23, 2641-2648.