



Adsorpsi Fenol pada Membran Komposit Khitosan Berikatan Silang

Rahmi

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Syiah Kuala
Jl. T. Tanoh Abbe No.3, Darussalam Banda Aceh
e-mail: mimirahmi@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan penelitian pembuatan membran komposit khitosan-PVP (polivinil pirolidon) berikatan silang dengan variasi komposisi. Khitosan yang digunakan adalah hasil deasetilasi khitin dari kulit udang. Pembuatan membran komposit khitosan berikatan silang dilakukan dengan variasi komposisi PVP:khitosan dan variasi konsentrasi asam sulfat yang digunakan sebagai pembentuk ikatan silang. Hasil penelitian menunjukkan komposisi PVP:khitosan optimum adalah 0,1:2 (b/b) dengan persen penyerapan sebesar 88,62% dan konsentrasi optimum H_2SO_4 adalah 0,5 N. Waktu kontak dan pH optimum diperoleh pada 15 menit dan pH 4. Kinetika adsorpsi dipelajari berdasarkan persen adsorpsi pada pH yang berbeda dan mekanisme adsorpsi yang terjadi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi H^+ dan gugus amino yang ada pada khitosan mempengaruhi laju adsorpsi, dimana semakin besar konsentrasi H^+ dan gugus amino semakin besar laju adsorpsi, sehingga kinetika adsorpsi fenol merupakan orde 2. Isoterm adsorpsi fenol pada membran komposit khitosan berikatan silang mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir dengan nilai kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 0,071 mg/g.

Kata kunci: khitosan, membran, polivinil pirolidon

1. Pendahuluan

Perairan Indonesia memiliki potensi yang cukup besar dengan berbagai jenis invertebrata. Salah satu komoditi yang menjadi primadona adalah udang. Udang di Indonesia biasanya disimpan setelah dilakukan pembuangan bagian kepala, ekor dan kulit. Hasil buangan ini dianggap sebagai limbah yang dapat mencemari lingkungan disekitar pabrik/areal pembuangan limbah. Untuk menghindari pencemaran lingkungan maka hasil buangan tersebut perlu diproses lebih lanjut, sehingga menjadi suatu produk yang dapat dimanfaatkan. Selama ini kulit udang dimanfaatkan sebagai bahan pembuat krupuk, terasi dan suplemen bahan makanan ternak, padahal 25 % dari limbah tersebut mengandung senyawa khitin yang dapat diproses menjadi khitosan.

Khitosan adalah suatu biopolimer yang dihasilkan dari N-deasetilasi khitin. Khitin dapat diperoleh dari kulit udang yang tersedia cukup banyak pada limbah proses pengolahan makanan laut. Khitosan telah dapat digunakan pada pembuatan beberapa produk biomedis dan adsorpsi asam humat (Zhang dan Bay, 2003). Besarnya proporsi gugus amino pada khitosan menyebabkan khitosan dapat membentuk ikatan dengan beberapa ion logam dan beberapa peneliti telah melaporkan studi tentang penggunaan

membran atau butiran hidrogel khitosan untuk penghilangan logam berat dari limbah. Sejauh ini penggunaan khitosan sebagai bahan untuk menghilangkan pengotor organik dari air jarang dilakukan, padahal gugus amino pada khitosan dapat diprotonasi dan sifat polikationik polimer dapat menyumbangkan interaksi muatan dengan anion seperti fenol.

Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) merupakan monohidroksida turunan benzen dan bersifat anionik didalam larutan air. Keberadaan fenol dalam air dapat menyebabkan pencemaran, karena jika dikonsumsi fenol dapat terakumulasi didalam tubuh dan bersifat racun. Selain itu fenol juga dapat terdegradasi menjadi senyawa lain yang bahkan lebih reaktif. Konsentrasi standar maksimal yang ditetapkan oleh Departemen Kesehatan RI untuk fenol adalah 0,001 mg/L.

Liu (2003) telah melaporkan tentang pembuatan membran khitosan sebagai adsorben karena khitosan dalam bentuk membran mempunyai luas permukaan yang lebih besar dan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Namun demikian membran yang dihasilkan mempunyai sifat mekanik yang kurang bagus sehingga perlu dilakukan modifikasi yaitu dengan cara menambahkan polimer lain yang mempunyai sifat mekanik lebih baik seperti polivinil pirolidon (PVP) menjadi membran komposit

(Marchesea, 2002). Silva (2006) melaporkan penambahan *crosslinking agent* (pembentuk ikatan silang) juga dapat meningkatkan kapasitas penyerapan membran khitosan.

Dalam rangka mengembangkan membran khitosan dengan sifat mekanik yang lebih baik dan kapasitas penyerapan yang lebih besar maka pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran komposit khitosan berikatan silang dan mempelajari kinetika adsorpsinya terhadap fenol. Khitosan yang digunakan pada penelitian ini adalah khitosan yang diperoleh dari hasil deasetilasi khitin dari kulit udang karena khitosan komersil harganya cukup mahal, sementara diketahui bahwa limbah industri pengolahan udang yang berupa kulit udang banyak terdapat di daerah Aceh. *Crosslinking agent* yang digunakan adalah H_2SO_4 dan polivinil porilidon (PVP) sebagai polimer dalam pembuatan membran komposit. Pada pembentukan membran komposit khitosan berikatan silang ini, PVP hanya berfungsi sebagai matriks, dan tidak ikut bereaksi pada saat pembentukan ikatan silang. Adsorpsi dilakukan dengan variasi waktu dan pH dan konsentrasi.

2. Metodologi

2.1 Pembuatan Khitosan

Isolasi Khitin

Kulit udang dicuci dengan air mengalir untuk menghilangkan kotoran yang melekat, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 24 jam. Kulit udang yang telah kering digiling hingga ukuran kulit kepala udang menjadi 3 mm (antara 6-7 mesh). Kulit udang yang telah digiling lalu diproses untuk mendapatkan khitin.

a. Penghilangan protein

Kulit udang yang telah digiling ditambahkan NaOH 3% dengan perbandingan 1 : 6 (b/v) dan dipanaskan pada suhu 80-85°C selama 30 menit. Pencucian dengan NaOH dilakukan dua kali, kemudian larutan didinginkan dan disaring sehingga didapat padatan, setelah itu dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam.

b. Penghilangan mineral

Kulit yang telah mengalami penghilangan protein dicampur dengan asam klorida 1,25N dengan perbandingan 1 : 20 (b/v), lalu dipanaskan pada suhu 70 – 75°C selama 1 jam. Pencucian memakai asam klorida dilakukan dua kali, kemudian larutan didinginkan dan disaring sehingga

didapatkan padatan. Padatan tersebut dicuci dengan air sampai pH netral, kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam. Produk yang dihasilkan ini merupakan khitin. Khitin yang dihasilkan dianalisis dengan FT-IR.

Deasetilasi Khitin menjadi Khitosan

Khitin ditambah dengan NaOH 50 % dengan perbandingan 1 : 20 (b/v) lalu dipanaskan pada suhu 120°C dengan waktu pemanasan 120 menit, padatan yang diperoleh dicuci dengan air sampai pH netral lalu dikeringkan dengan oven pada suhu 80°C selama 24 jam. Produk ini dinamakan khitosan. Khitosan yang dihasilkan dianalisis dengan FT-IR.

2.2 Pembuatan Membran Komposit Khitosan Berikatan Silang

Khitosan 2 gram dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 1 % (v/v) dan diaduk secara kontinyu selama 2 jam. Kemudian PVP dimasukkan kedalam larutan khitosan pada suhu kamar dengan variasi komposisi PVP:khitosan (0,0:2,0; 0,1:2,0; 0,2:2,0; 0,3:2,0; 0,4:2,0; 0,5:2,0) (b/b) dan diaduk kurang lebih selama 1 jam. Kemudian larutan dituangkan pada pelat kaca dan dibiarkan mengering pada suhu kamar. Setelah membran kering, kemudian di celupkan pada larutan NaOH 5% (b/v) dan dibiarkan selama 2 jam pada 80°C. Kemudian membran dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa NaOH, dan dikeringkan. Membran komposit yang dihasilkan diuji daya serapnya terhadap fenol untuk memperoleh komposisi PVP:khitosan yang optimum.

Membran komposit khitosan dengan komposisi optimum dipotong menjadi potongan-potongan kecil (1,6 cm x 5,0 cm) dan direndam dalam larutan asam sulfat dengan variasi konsentrasi (0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 N) selama 10 menit pada suhu ruang, kemudian dicuci dengan aquades dan dikeringkan. Membran komposit khitosan berikatan silang yang dihasilkan diuji daya serapnya terhadap fenol untuk memperoleh konsentrasi asam sulfat optimum.

2.3 Kajian Adsorpsi

1) Penentuan waktu optimum

Adsorpsi dilakukan dengan menyiapkan 0,05 gram membran komposit khitosan berikatan silang dalam 5 labu Erlenmeyer 150 mL yang berbeda yang berisikan 10 mL larutan fenol 5 ppm. Campuran dalam labu erlenmeyer dikocok pada suhu kamar dengan kecepatan *shaker* 100 rpm masing-masing selama 5

menit, 10 menit, 15 menit, 20 menit dan 25. Setelah proses adsorpsi sesuai dengan waktu yang diinginkan, membran dipisahkan dari larutan dan konsentrasi larutan fenol setelah adsorpsi ditentukan dengan spektrofotometer.

2) Penentuan pH optimum

Membran komposit khitosan berikatan silang sebanyak 0,05 g dimasukkan dalam 5 labu erlenmeyer 150 mL yang berisi 10 mL larutan fenol 5 ppm dengan variasi pH (4, 5, 6, 7 dan 8). Campuran dikocok pada suhu kamar dengan kecepatan *shaker* 100 rpm. Setelah proses adsorpsi, membran dipisahkan dari larutan dan konsentrasi larutan fenol setelah proses adsorpsi ditentukan dengan spektrofotometer.

3) Adsorpsi fenol dengan variasi konsentrasi pada waktu dan pH optimum

Membran komposit khitosan berikatan silang sebanyak 0,05 g dimasukkan dalam 5 labu erlenmeyer 150 mL yang berisi 10 mL larutan fenol dengan konsentrasi yang berbeda-beda (1, 2, 3, 4 dan 5 ppm). Campuran tersebut diaduk dengan kecepatan *shaker* 100 rpm pada waktu dan pH optimum. Setelah proses adsorpsi, membran dipisahkan dari larutan dan konsentrasi larutan fenol setelah proses adsorpsi ditentukan dengan spektrofotometer.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Isolasi Khitin

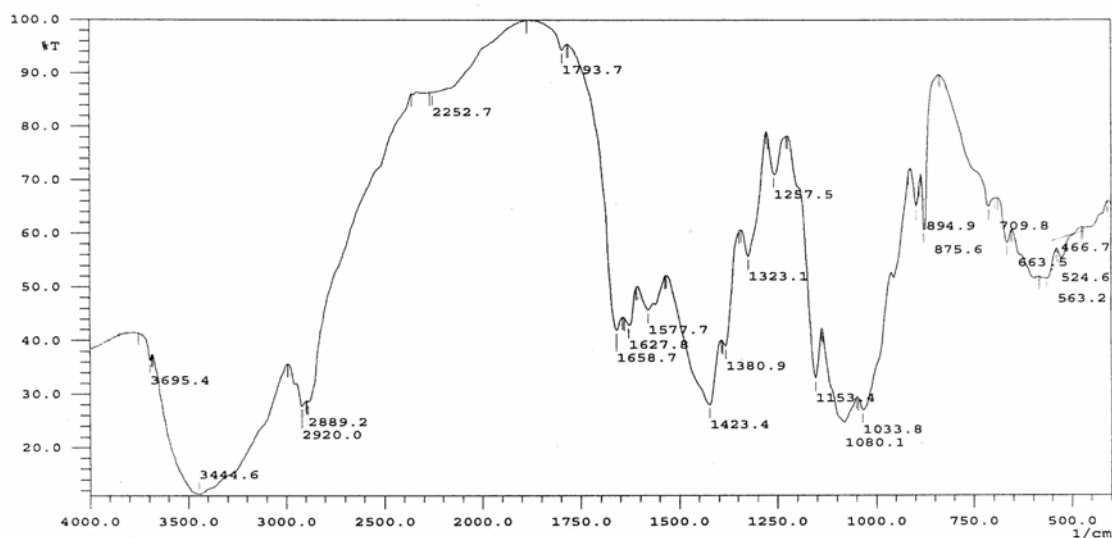
Proses isolasi khitin terdiri dari dua tahap, yaitu tahap pemisahan protein dan tahap

pemisahan mineral. Pemisahan protein bertujuan untuk menghilangkan protein yang ada pada limbah kulit kepala udang. Keefektifan proses ini tergantung pada kekuatan larutan basa dan tinggi suhu yang digunakan. Kondisi optimum proses ini adalah dengan menggunakan larutan NaOH 3 % pada suhu 80-85 °C selama 30 menit dan perbandingan antara bobot serbuk (kulit kepala udang) dan volume NaOH sebesar 1: 6 (w/v).

Pemisahan mineral dilakukan untuk menghilangkan senyawa-senyawa anorganik (mineral) pada limbah udang. Mineral yang ada pada kulit kepala udang adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Kondisi optimum proses ini adalah dengan menggunakan HCl 1.25 N pada suhu 70-75 °C selama 1 jam dengan perbandingan antara bobot residu dengan HCl sebesar 1 : 10 (w/v). Proses pencucian dilakukan untuk menghilangkan HCl yang masih tertinggal pada hasil isolasi. Pencucian ini sangat penting untuk mencegah timbulnya degradasi produk selama proses pengeringan.

3.2 Deasetilasi Khitin

Khitosan dapat diperoleh dengan proses deasetilasi senyawa khitin. Proses tersebut bertujuan untuk memutuskan ikatan antara gugus karboksil dengan gugus amino. Kondisi optimum proses ini adalah dengan menggunakan larutan NaOH 50 %, dengan perbandingan 1 : 20 (w/v) pada suhu 120 °C selama 120 menit. Penggunaan larutan basa dengan konsentrasi tinggi karena pada kondisi ini khitin semakin banyak mengalami deasetilasi sehingga khitosan yang dihasilkan



Gambar 1. Spektrum FT-IR Khitosan hasil deasetilasi khitin dari kulit udang

semakin baik (derajat deasetilasi khitosan besar). Selanjutnya dilakukan pencucian untuk menghilangkan NaOH yang masih tertinggal pada hasil isolasi. Pencucian ini sangat penting untuk mencegah timbulnya degradasi produk selama pengeringan. Pengeringan yang dilakukan pada pembuatan khitosan bertujuan untuk menghindari pertumbuhan mikroorganisme dan reaksi kimia yang bersifat merusak seperti pencoklatan (*browning*), hidrolisis dan juga untuk mengurangi terjadinya oksidasi lemak pada khitosan sehingga khitosan mempunyai kestabilan yang optimum. Pada penelitian ini rendemen khitosan yang diperoleh dari hasil deasetilasi khitin adalah 34,4% yaitu 60 gram dari 175 gram khitin.

Derajat deasetilasi khitosan dapat ditentukan dengan spektrum FT-IR seperti yang terdapat pada Gambar 1.

Penentuan derajat deasetilasi khitosan dapat dilakukan dengan membandingkan absorbansi C=O (karbonil) dari gugus asetil dan absorbansi N-H dari gugus amina (Robert, 1992).

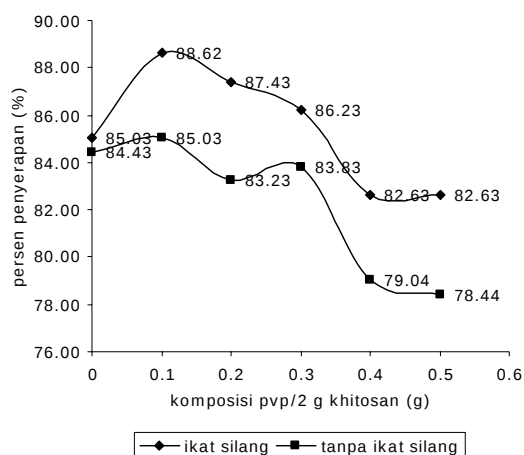
Amina (N-H) menunjukkan serapan yang jelas pada $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ dari absorpsi CH. Karbonil menunjukkan serapan yang kuat pada $1640-1820\text{ cm}^{-1}$. Nilai absorbansi dapat diketahui dengan menggunakan persamaan $A = 2 - \log \%T$. Serapan N-H terdapat pada panjang gelombang (λ) $3444,6\text{ cm}^{-1}$ dengan transmitan (% T) sebesar 11% sehingga diperoleh absorbansi sebesar 0,96, sedangkan serapan untuk C=O terdapat pada panjang gelombang $1658,7\text{ cm}^{-1}$ dengan transmitan sebesar 42% sehingga diperoleh absorbansi sebesar 0,38. Berdasarkan data di atas diperoleh derajat deasetilasi khitosan sebesar 70,23%.

3.3 Kajian Adsorpsi

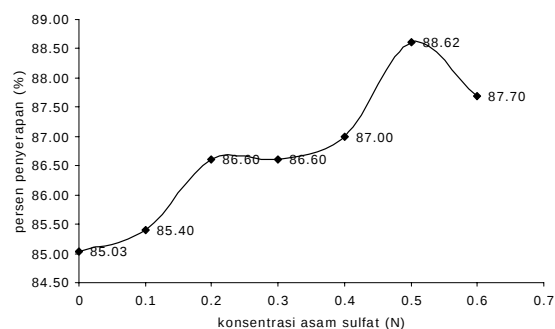
Sebelum mempelajari adsorpsi fenol pada membran komposit khitosan berikatan silang terlebih dahulu ditentukan kondisi optimum pembuatan membran, baik komposisi, waktu dan pH. Berdasarkan hasil penelitian diperoleh bahwa komposisi PVP:khitosan optimum pada pembuatan membran komposit adalah 0,1:2,0 (g/g) dengan persen penyerapan 88,62% dengan adanya ikatan silang dan 85,03% tanpa ikatan silang seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 2.

Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa penambahan PVP dan adanya ikatan silang pada membran khitosan dapat meningkatkan

daya serap membran khitosan, hal ini disebabkan oleh sifat PVP yang hidrofilik, dan penambahan pori akibat terbentuknya ikatan silang, namun ketika komposisi melebihi 0,1:2 (g/g) daya serap membran menjadi turun. Hal ini disebabkan karena komposisi PVP menjadi lebih besar sehingga mengganggu interaksi antara khitosan dengan fenol, karena yang sangat berperan pada adsorpsi adalah khitosan.



Gambar 2. Pengaruh komposisi dan ikatan silang terhadap persen adsorpsi fenol pada membran komposit khitosan dengan waktu kontak 10 menit.

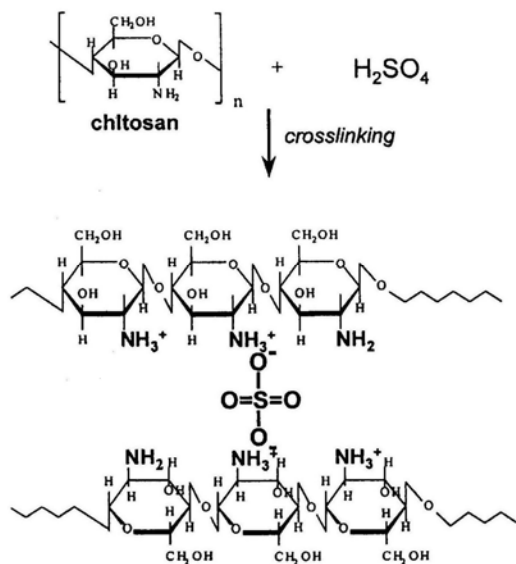


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi asam sulfat terhadap persen penyerapan fenol

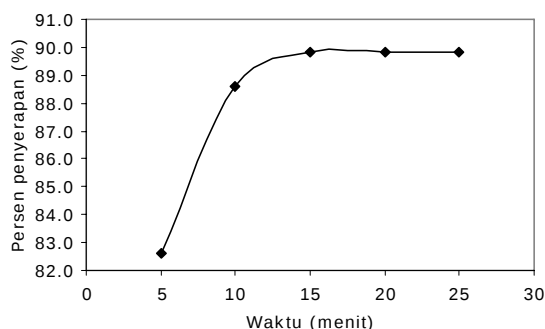
Setelah diperoleh komposisi optimum PVP:khitosan, membran komposit yang dihasilkan direndam dalam larutan asam sulfat dengan variasi konsentrasi asam sulfat dan diperoleh konsentrasi optimum 0,5 N seperti pada Gambar 3. Menurut Sang Yong Nam dan kawan-kawan (Nam, 1999) khitosan berikatan silang secara ionik dengan adanya asam sulfat. Seperti ditunjukkan pada Gambar 4.

Membran komposit khitosan berikatan silang dengan komposisi optimum diuji daya serapnya terhadap fenol dengan variasi

waktu dan pH untuk menentukan waktu kontak dan pH optimum serta mempelajari kinetika adsorpsinya. Berdasarkan penelitian diperoleh bahwa waktu kontak optimum diperoleh pada 15 menit, seperti pada Gambar 4 dan pH optimum 5, seperti pada Gambar 5.



Gambar 4. Struktur khitosan berikatan silang ionik (Nam, 1999)

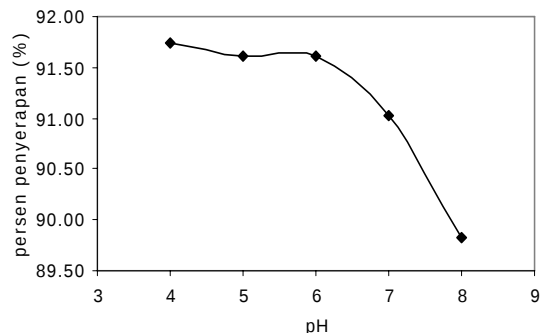


Gambar 5. Pengaruh waktu kontak terhadap daya serap membran komposit khitosan berikatan silang.

Gambar 5 menunjukkan bahwa kondisi optimum adsorpsi terjadi pada waktu kontak 15 menit dengan persen adsorpsi 89,8%. Setelah melewati waktu 15 menit persen adsorpsi cenderung konstan karena fenol yang teradsorpsi pada permukaan membran sudah jenuh, walaupun terjadi sedikit penurunan. Hal ini disebabkan oleh pengadukan yang terus menerus sehingga menyebabkan molekul fenol pada khitosan terlepas kembali.

Gambar 6 menunjukkan bahwa kondisi optimum adsorpsi fenol pada membran

komposit diperoleh pada pH 4 dengan persen adsorpsi 91,7%. Pada pH yang lebih tinggi persen adsorpsi fenol menurun. Zhang dan Bay (2003) melaporkan bahwa kapasitas adsorpsi pada permukaan khitosan meningkat pada pH yang rendah. Pada pH asam, gugus amino (NH_2) khitosan mengalami protonasi karena berinteraksi dengan H^+ dari pH larutan menjadi NH_3^+ .



Gambar 6. Pengaruh pH terhadap daya serap membran komposit khitosan berikatan silang.

Protonasi gugus amino dapat menurunkan densitas elektron pada atom nitrogen sehingga menjadi NH_3^+ , kemudian gugus ini berinteraksi dengan A^- (fenol) yang berupa R-O^- membentuk $-\text{NH}_3^+ \dots \text{O-C}_6\text{H}_5$ sehingga terbentuk kompleks antara fenol dan khitosan. Peningkatan kapasitas adsorpsi terjadi apabila jumlah gugus amino yang terprotonasi meningkat seperti adsorpsi fenol pada pH 4 yang menunjukkan persen adsorpsi 91,7% dibandingkan dengan pH yang lebih tinggi. Pada pH yang lebih tinggi, persen adsorpsi semakin menurun karena peningkatan pH mengurangi konsentrasi H^+ dalam larutan, sehingga kesetimbangan kembali bergeser ke kiri dan persen adsorpsi fenol pada polimer komposit semakin rendah.

Kinetika adsorpsi fenol dapat dipelajari dengan menghitung orde reaksi yang dihasilkan pada mekanisme adsorpsi fenol. Orde suatu reaksi menggambarkan bentuk matematik suatu percobaan yang dihitung secara eksperimen dari mekanisme reaksi yang merupakan jumlah eksponen masing-masing reaktan.

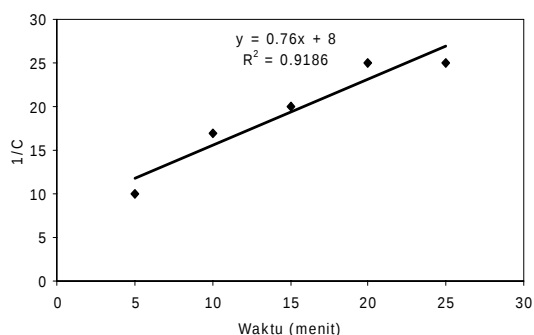
Berdasarkan Gambar 6, pH atau konsentrasi H^+ dalam larutan mempengaruhi laju adsorpsi dimana semakin kecil pH atau semakin besar konsentrasi H^+ dalam larutan maka semakin besar daya serap membran. Ini mengindikasikan bahwa konsentrasi H^+ dalam larutan mempengaruhi laju adsorpsi. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan oleh Zhang

dan Bay (2003) bahwa khitosan mengalami protonasi dari $-NH_2$ menjadi NH_3^+ untuk adsorpsi fenol, sehingga konsentrasi H^+ dalam larutan sangat mempengaruhi laju adsorpsi. Berdasarkan hal tersebut diatas, laju dari protonasi khitosan mengikuti Persamaan 1.

$$\frac{d(C)}{dt} = k_1 (A) (H^+) \quad (1)$$

Nilai (C) adalah konsentrasi gugus amino dan fenol yang berinteraksi, (H^+) merupakan konsentrasi ion H^+ yang memprotonasi khitosan, sedangkan (A) adalah konsentrasi gugus amino. Persamaan 1 menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi membran komposit termasuk reaksi orde ke-2 karena laju berbanding lurus terhadap reaktannya yaitu jumlah gugus amino dan jumlah H^+ dalam larutan.

Orde reaksi juga diuji secara eksperiment dengan membuat grafik $1/C$ terhadap waktu seperti terlihat pada Gambar 7. Berdasarkan eksperiment diperoleh kurva garis lurus yang membuktikan bahwa adsorpsi fenol oleh membran komposit berikatan silang mengikuti orde ke dua.



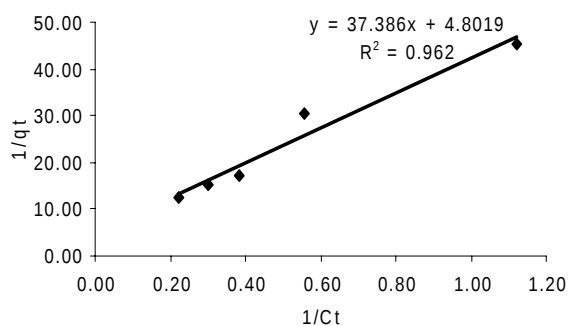
Gambar 7. Kurva adsorpsi fenol

Isoterm adsorpsi fenol dipelajari menggunakan persamaan Langmuir (persamaan 2) dan Freundlich (persamaan 3).

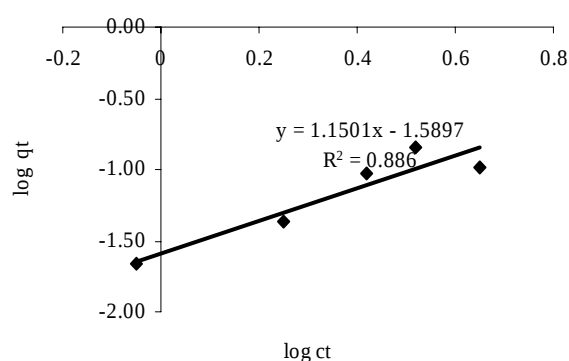
$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_a q_{\max} C_t} \quad (2)$$

$$\log q_t = \frac{1}{n} \log C_t + \log Kf \quad (3)$$

Berdasarkan persamaan 2, kurva isoterm adsorpsi Langmuir dibuat dengan memplotkan nilai $1/q_t$ terhadap $1/C_t$ seperti pada Gambar 8 dan berdasarkan persamaan 3, isoterm adsorpsi Freundlich dibuat dengan memplotkan $\log q_t$ terhadap $\log C_t$ seperti pada Gambar 9.



Gambar 8. Kurva isoterm Langmuir



Gambar 9. Kurva isoterm Freundlich

Berdasarkan Gambar 8 dan 9 dapat disimpulkan bahwa isoterm adsorpsi fenol pada membran komposit khitosan berikatan silang lebih mendekati isoterm adsorpsi Langmuir dibandingkan dengan isoterm adsorpsi Freundlich, karena nilai R^2 pada isoterm adsorpsi Langmuir lebih besar yaitu 0,962 sedangkan nilai R^2 pada isoterm adsorpsi Freundlich adalah 0,886. Maka besarnya kapasitas serapan maksimum ($q_{\max}$) berdasarkan persamaan 2 adalah 0,208 mg/g.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa:

1. Komposisi PVP:khitosan optimum pada pembuatan membran komposit khitosan berikatan silang adalah 0,1:2,0 (b/b).
2. Waktu kontak dan pH optimum adsorpsi fenol pada membran komposit khitosan berikatan silang berturut-turut adalah 15 menit dan 4.
3. Kinetika adsorpsi fenol terhadap membran komposit khitosan berikatan silang mengikuti orde 2.
4. Adsorpsi fenol pada membran komposit khitosan berikatan silang mendekati isoterm adsorpsi Langmuir.

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional yang telah mendanai penelitian ini dan rekan-rekan serta mahasiswa yang telah membantu penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Liu, J. (2003) Preparation and characterization of Chitosan/Cu(II) affinity membrane for urea adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1108-1112.
- Marchesea, M. (2002) Fouling behaviour of polyethersulfone UF membranes made with different PVP, *Journal of Membrane Science*, 221, 1.
- Nam, S. Y. (1999) Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants, *Journal of Membrane Science*, 157, 63-71.
- Robert, G. A. F. (1992) *Chitin chemistry*, The Mac Millan Press Ltd, Houndmille, Basingstore, Hampshire R 621, London.
- Silva, S. S. (2005) Physical properties and biocompatibility of chitosan/soy blended membranes, *Journal of Materials Science*, 16, 575-579.
- Zhang, X., Bay, R. (2003) Mechanism and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan coated granules, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 30-38.