

Pemanfaatan Nanokitosan Sebagai Adsorben Merkuri (Hg) pada Limbah Pengolahan Bijih Emas

Utilization of Nanochitosan as Adsorbent of Mercury (Hg) in Gold Ore Processing Waste

Nadhifa Aliyya Himawana, Handoko Darmokoesoemo^{a1}, Tokok Adiarto^{a1}, A. Budi Prasetya^a, Badrut Tamam Ibnu Ali^b

^aProgram Studi Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Mulyorejo, Surabaya, 60115, Indonesia.

^bDepartemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 60111, Indonesia.

Artikel histori :

Diterima 28 Maret 2022
Diterima dalam revisi 05 Mei 2022
Diterima 20 Mei 2022
Online 31 Juli 2022

ABSTRAK: Pencemaran logam Hg dalam air limbah yang berasal dari pengolahan bijih emas dapat menyebabkan masalah lingkungan dan kesehatan. Pencemaran merkuri dalam kadar yang besar mengakibatkan penyakit syaraf, lumpuh, kehilangan indra perasa, bicara tidak teratur, dan kematian. Salah satu metode yang efektif untuk mengurangi kadar Hg yaitu metode adsorpsi. Kinerja adsorpsi dipengaruhi oleh luas permukaan material, derajat deasetilasi (DD), dan kondisi adsorpsi yang meliputi waktu kontak dan konsentrasi limbah Hg. Penelitian ini menggunakan kitosan yang berukuran nano. Pengaruh derajat deasetilasi (85%, 87%, dan 95%), waktu kontak (30, 60, 90, dan 120 menit), dan variasi konsentrasi limbah Hg (5, 10, 15, 20, 25, dan 30 ppm) terhadap kinerja adsorpsi dipelajari. Karakterisasi nanokitosan pada penelitian ini menggunakan FTIR, SEM-EDX, BET-BJH, dan pH PZC serta kinerja adsorpsi nanokitosan diukur menggunakan AAS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nanokitosan yang memiliki kinerja optimum dalam mengadsorpsi logam Hg yaitu nanokitosan DD 95% pada waktu kontak 60 menit dan konsentrasi Hg 15 ppm.

Kata kunci: Air limbah, Nanokitosan, Adsorpsi Merkuri.

ABSTRACT: Mercury pollution in gold ore processing wastewater can cause environmental and health problems. A large amount of mercury pollution causes neurological disease, paralysis, loss of sense of taste, irregular speech, and death. One effective method to reduce mercury amount in the environment is adsorption. Adsorption performance is affected by several factors such as surface area of material, deacetylation degree (DD), and adsorption condition, which is indicated by contact time and mercury concentration. Nanochitosan is used in this research. Effect of deacetylation degree (85%, 87%, and 95%), contact time (30, 60, 90, and 120 minutes), and variation of mercury concentration (5, 10, 15, 20, 25, and 30 ppm) on adsorption performance was investigated in this research. Nanochitosan in this research is characterized by FTIR, SEM-EDX, BET-BJH, and pH PZC. AAS measures adsorption performance in this research. The result shows that nanochitosan, which has the best adsorption performance, is nanochitosan with a deacetylation degree of 95%, at a contact time of 60 minutes, and mercury concentration is 15 ppm.

Keywords: Wastewater, Nanochitosan, Mercury Adsorption.

1. Pendahuluan

Penggunaan merkuri dalam pengolahan bijih emas masih banyak digunakan dalam pertambangan. Merkuri digunakan untuk mengekstrak emas dari bijihnya dengan membentuk amalgam (campuran antara merkuri dan emas). Merkuri banyak digunakan pada pertambangan emas ilegal karena dianggap murah, mudah, dan cepat dalam prosesnya (Kwon et al., 2020). Penggunaan merkuri dalam kadar yang besar mengakibatkan dampak buruk terhadap lingkungan dan manusia. Salah satu kasus pencemaran merkuri yang

paling terkenal di dunia yaitu *Minamata Disease* yang terjadi di Teluk Minamata, Jepang pada tahun 1932-1968. Selama bertahun-tahun, tidak ada yang menyadari bahwa ikan, kerang, dan sumber daya laut lainnya dalam teluk tersebut telah terkontaminasi merkuri. Pada saat itu, setidaknya 50.000 penduduk sekitar teluk Minamata menjadi korban. Masyarakat Minamata yang mengonsumsi makanan laut yang tercemar tersebut terserang penyakit syaraf, lumpuh, kehilangan indra perasa, bicara tidak teratur, dan bahkan banyak yang meninggal dunia (Sommar et al., 2020).

¹ Corresponding Author: handokodarmokoesoemo@gmail.com
tokokadiarto@fst.unair.ac.id

Metode yang efektif diperlukan untuk mengurangi kadar merkuri di lingkungan. Beberapa metode untuk mengurangi kadar merkuri (Hg) diantaranya metode pengendapan kapur (*lime*), metode resin penukar ion, filtrasi membran osmosis dan adsorpsi (Pawłowska-Kozińska et al., 2002). Metode pengendapan kapur merupakan metode untuk mengurangi kadar logam berat pada perairan dengan cara mengendapkan Hg menggunakan kapur (CaO dan Ca(OH)₂). (El-Dib et al., 2020) melaporkan bahwa efektivitas metode pengendapan kapur dalam mengurangi kadar merkuri sebesar 98%. Kekurangan dari metode pengendapan kapur beresiko membentuk nanopartikel yang menghambat adsorpsi. Efektivitas metode resin penukar ion untuk mengurangi kadar merkuri sebesar 64,10%. Kelemahan metode resin penukar ion membutuhkan waktu yang sangat lama, larutan ionik seringkali korosif sehingga menyebabkan kerusakan pada alat dan sampel, dan hanya terbatas pada pH dibawah 7,0 (Moghimi et al., 2020). Efektivitas metode filtrasi membran osmosis balik dalam mengurangi kadar merkuri sebesar 30-50%. Kekurangan metode ini membutuhkan peralatan yang mahal dan sulit didapatkan serta beresiko terjadi pengendapan material yang tidak diinginkan sehingga mengakibatkan tidak berfungsinya membran (Soliman dan Moustafa, 2020). Metode adsorpsi banyak digunakan untuk mengurangi kadar logam berat dilingkungan. Kelebihan metode adsorpsi antara lain bahan yang digunakan mudah didapatkan dan murah, ramah lingkungan, metodenya relatif sederhana, efektivitas dan efisiensinya tinggi, prosesnya berlangsung cepat dan adsorbennya dapat digunakan secara berulang-ulang (Lu dan Astruc, 2018). Sehingga pada penelitian ini, dipilih metode adsorpsi untuk mengurangi kadar merkuri pada limbah pengolahan bijih emas.

Material yang digunakan sebagai adsorben sangat berpengaruh terhadap kinerja adsorpsi. Salah satu material adsorben yang mampu mengadsorpsi logam berat yaitu kitosan. Kitosan mempunyai gugus amino bebas (-NH₂) dan hidroksil (-OH) yang berfungsi sebagai situs *chelation* (situs ikatan koordinasi) dengan ion logam untuk membentuk *chelate* sehingga dapat mengikat logam berat. Berdasarkan hasil penelitian oleh (Valencia et al., 2021) menunjukkan bahwa kitosan efektif mengadsorpsi Pb(II) dan Cr(VI) pada konsentrasi maksimum 374,4 dan 441,2 mg/g. Kitosan berukuran nanopartikel memiliki efektivitas adsorpsi yang tinggi karena memiliki luas permukaan yang spesifik, ukuran kecil, dan efek ukuran kuantum yang optimum (Goyal et al., 2020).

Derajat deasetilasi suatu material mempengaruhi kinerja adsorpsi. Nilai derajat deasetilasi (DD) menunjukkan banyaknya gugus amino bebas dalam polisakarida kitosan. Nilai DD suatu kitosan mempengaruhi efisiensi adsorpsinya. Menurut (Sukul et al., 2021), kitosan yang memiliki derajat deasetilasi (DD) rentang 76-90% memiliki kinerja adsorpsi dan regenerasi situs adsorben yang tinggi pada saat mengadsorpsi zat pencemar di lingkungan, nanokitosan dengan nilai derajat deasetilasi lebih tinggi dari 90% memiliki kinerja adsorpsi yang tinggi dikarenakan telah melewati proses deasetilasi kitin yang kompleks.

Pengaruh waktu kontak mempengaruhi kinerja adsorpsi nanokitosan. Nanokitosan mengadsorpsi logam berat secara optimum pada saat mencapai waktu kontak tertentu, waktu kontak menentukan menentukan jenis isoterm adsorpsi kitosan pada saat mengadsorpsi logam berat. Menurut hasil penelitian oleh (Sutirman et al., 2020), kitosan optimum mengadsorpsi Cu(II) pada waktu 100 menit. Selain itu, menunjukkan bahwa nanokitosan efektif mengadsorpsi Pb(II) dan Cd(II) pada waktu 20 menit (Parastar et al., 2021). Nanopartikel kitosan merupakan kitosan dalam bentuk nanopartikel yang dapat mencapai ukuran hingga 1000 nm dan memiliki zeta potensial positif berkisar antara +20mV hingga +60mV (Tavares et al., 2020). Dalam bentuk nanopartikel, kitosan memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik karena memiliki permukaan yang spesifik, ukuran kecil, dan efek ukuran kuantum, sehingga efisiensi dalam menyerap ion logam menjadi lebih tinggi. Berdasarkan latar belakang diatas, maka dilakukan penelitian menggunakan nanokitosan untuk adsorpsi logam Hg dengan memvariasikan derajat deasetilasi (85%, 87% dan 95%), dan waktu kontak (30, 60, 90, dan 120 menit). Pada penelitian ini digunakan metode pengendapan untuk sintesis nanokitosan dengan menggunakan pelarut asam asetat dan penambahan *Sodium Tripolyphosphate* (STPP).

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain kitosan (C₆H₉NO₃, 99%), serbuk *sodiumtripolyphosphate* (Na₅P₃O₁₀, Merck), padatan NaOH (Merck, 99%, grade p.a), larutan CH₃COOH 98% (Merck, 100%), akuades, dan padatan HgCl₂ (grade p.a).

2.2 Preparasi Larutan

Preparasi larutan dalam penelitian ini meliputi pembuatan larutan NaOH 0,1 N, CH₃COOH 1%, STPP 0,25%, dan larutan merkuri.

2.2.1 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 N

Serbuk NaOH seberat 0,4 gram dilarutkan dalam 100 mL aquades kemudian dimasukkan kedalam labu ukur. hingga tanda batas dan dihomogenkan. Larutan NaOH berfungsi untuk memberi suasana basa.

2.2.2 Pembuatan Larutan CH₃COOH 1%

CH₃COOH 98% dipipet sebanyak 5 mL dari larutan CH₃COOH 98%. Kemudian dilarutkan dalam 100 mL aquades selanjutnya dihomogenkan hingga tanda batas.

2.2.3 Pembuatan Larutan STPP 0,25%

Serbuk STPP ditimbang seberat 0,25 gram kemudian dilarutkan dalam 100 mL aquades. Kemudian larutan diambil dan dihomogenkan hingga tanda batas.

2.2.4 Pembuatan Larutan Merkuri (Hg)

Pembuatan larutan Standar Hg²⁺ dibuat dengan cara menimbang 0,25 gram HgCl₂ anhidrat, dilarutkan dengan

aquades dan diencerkan hingga tanda batas. Larutan tersebut diencerkan hingga konsentrasinya mencapai 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 ppm.

2.3 Sintesis Nanokitosan

Kitosan ditimbang seberat 1,5 gram dan dilarutkan dalam 300 mL CH_3COOH 1%. NaOH 0,1 N ditambahkan tetes demi tetes sampai pH larutan kitosan mencapai antara 8-10 dalam labu erlenmeyer. Labu erlemeyer ditutup dengan *aluminium foil* dan didiamkan selama 24 jam. Larutan STPP 0,25% sebanyak 10 mL larutan STPP 0,25% ditambahkan kedalam larutan kitosan dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada kecepatan 800 rpm selama 15 menit secara terus-menerus hingga volume mencapai 90 mL. Larutan disimpan dalam *freezer* selama 24 jam. Larutan kitosan dikeluarkan dari *freezer* setelah 24 jam dan didiamkan sampai mencair. Larutan kitosan disentrifugasi dengan kecepatan 800 rpm selama 20 menit. Larutan dikumpulkan dan dikeringkan dengan menggunakan alat *spray dryer* (Buchi Mini Spray Dryer B290) pada diameter ukuran *nozzle* sebesar $3\mu\text{m}$, suhu 180°C , tekanan 2 bar, dan skala 3.

2.4 Karakterisasi Nanokitosan

2.4.1 FTIR (Fourier Transform Infra-Red)

Sampel dikarakterisasi menggunakan alat FTIR (8400S Shimadzu) ditumbuk sampai halus dan dicampur dengan KBr hingga terbentuk pelet. Pelet KBr yang diperoleh dimasukkan kedalam tube dan dikarakterisasi spektrum serapan inframerahnya pada bilangan gelombang $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Hasil karakterisasi berupa gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam sampel (Nandiyanto et al., 2019).

2.4.2 SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray)

Sampel dikarakterisasi menggunakan alat SEM-EDX (JSM-IT300 InTouchScope) dengan cara meletakkan sampel pada *carbon tape* yang menempel pada plat kemudian dimasukkan dalam alat dan ditembakkan elektron untuk penggambaran dengan perbesaran sesuai kebutuhan. Hasil analisis berupa topografi permukaan sampel dan unsur yang terkandung di dalamnya (Kahraman, 2017).

2.4.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen (N_2)

Sampel dikarakterisasi menggunakan metode Braunaeur Emmet Teller-Barret Joyner Halenda (BET-BJH, Micromeritics-TriStar II) dengan cara sampel ditimbang seberat 0,5 gram divakum selama 1 jam pada suhu 90°C . Sampel dikeringkan menggunakan gas N_2 pada suhu 77 K dibawah tekanan vakum. Luas permukaan sampel diukur berdasarkan jumlah molekul yang teradsorpsi pada lapisan tunggal nanokitosan. Luas permukaan spesifik nanokitosan dihitung menggunakan metode Braunaeur-Emmet-Teller (BET) sedangkan distribusi ukuran pori dan volume pori dihitung menggunakan metode Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Caldas et al., 2021).

2.4.4 pH PZC (pH Point Zero Charge)

Nanokitosan seberat 0,5 gram ditambahkan kedalam 12 labu Erlenmeyer yang berisi 25 mL larutan NaCl 0,01 M. Setiap larutan pada labu Erlenmeyer diatur pH nya pada rentang 1-13 menggunakan larutan HCl 0,1 M dan NaOH 0,1 M, kemudian semua larutan diagitasi menggunakan *rotary shaker* pada kecepatan 250 rpm selama delapan jam. Titik pH PZC ditentukan dengan cara membuat grafik dengan sumbu X sebagai pH dan sumbu Y sebagai ΔpH . Titik perpotongan sumbu X pada garis 0 disebut sebagai pH PZC (Weißpflog et al., 2021).

2.4.5 CV-AAS (Cold Vapour-Atomic Absorption Spectroscopy)

Larutan merkuri yang telah diadsorpsi diuji konsentrasinya menggunakan alat CV-AAS (Agilent VGA 77) dengan cara di destruksi basah dengan cara menambahkan larutan HNO_3 dan *aquaregia* sampai bersih dari pengotor dan zat pengganggu lain dan diuji konsentrasi akhir setelah proses adsorpsi oleh nanokitosan menggunakan CV-AAS (Morsi et al., 2018).

3. Hasil dan Pembahasan

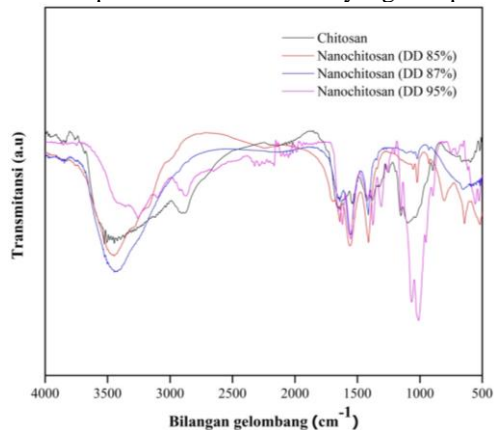
3.1 Karakterisasi Nanokitosan

3.1.1 Analisa Gugus Fungsi

Gambar 1. menunjukkan hasil spektra gugus fungsi kitosan dan nanokitosan. Perbedaan gugus fungsi terletak pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} (vibrasi $-\text{OH stretching}$), sekitar $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH sp}^3 stretching$), sekitar $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (N-H amina primer dan COO^-), sekitar $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (C-N amida). Penurunan intensitas vibrasi $-\text{OH stretching}$ pada nanokitosan dibandingkan kitosan disebabkan oleh terjadinya proses *crosslinked* dengan STPP (*sodium tripolyphosphate*) (Ali et al., 2018), selanjutnya intensitas $-\text{CH sp}^3 stretching$ terlihat pada kitosan dan tidak nampak pada nanokitosan yang disebabkan oleh proses deasetilasi. Selain itu, terjadi penurunan intensitas N-H amina primer, $-\text{COO}^-$, dan $-\text{CN}$ pada nanokitosan dibandingkan dengan kitosan yang disebabkan oleh proses deasetilasi. Derajat deasetilasi pada kitosan dan nanokitosan mempengaruhi intensitas puncak serapan FTIR, semakin tinggi nilai derajat deasetilasi kitosan, maka intensitas puncak serapannya semakin menurun (Pooladi and Bazargan-Lari, 2020).

Derajat deasetilasi (DD) suatu nanokitosan mempengaruhi intensitas puncak serapan FTIR nya (Guimarães et al., 2020). Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan, maka intensitas puncak serapannya semakin menurun (Vinodhini et al., 2017). Pada daerah serapan sekitar 3400 cm^{-1} ($-\text{OH stretching}$), sekitar 2900 cm^{-1} ($-\text{CH sp}^3 stretching$), sekitar $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (N-H amina primer *bending* dan $\text{COO}^- stretching$), sekitar $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C stretching) menunjukkan terjadinya penurunan intensitas pada DD 87% dibandingkan dengan DD 85%. Penurunan intensitas tersebut disebabkan oleh berkurangnya jumlah gugus asetil ($-\text{CH}_3\text{COO}$) dibandingkan dengan gugus amina ($-\text{NH}_2$) yang diakibatkan oleh penambahan basa alkali pada proses sintesis. Berbeda dengan nanokitosan DD 95%

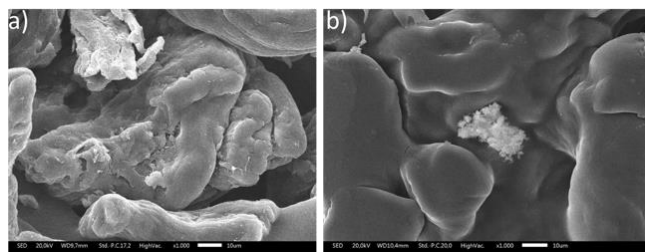
yang mengalami kenaikan intensitas yang cukup signifikan, dikarenakan nanokitosan DD 95% telah mengalami proses deasetilasi yang kompleks. Hal yang sama juga dilaporkan oleh (Sukul et al., 2021) bahwa kitosan yang memiliki derajat deasetilasi (DD) lebih tinggi dari 90% intensitas serapan gugus fungsinya pada FTIR lebih tinggi dikarenakan telah melewati proses deasetilasi kitin yang kompleks.



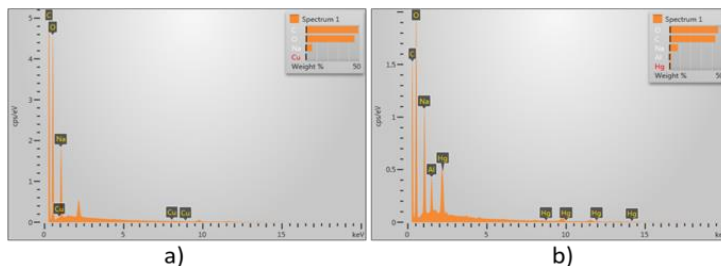
Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan dan Nanokitosan DD 95%.

3.1.2 Karakterisasi SEM-EDX

Gambar 2. menunjukkan hasil analisis SEM kitosan sebelum adsorpsi Hg dan nanokitosan sesudah adsorpsi Hg. Penampang permukaan kitosan sebelum mengadsorpsi Hg terlihat lebih kasar dan bentuknya beraturan, sedangkan nanokitosan sesudah mengadsorpsi Hg penampangnya terlihat lebih halus, bentuknya lebih teratur, dan muncul titik putih yang menunjukkan Hg yang terikat pada nanokitosan. Gambar 3. menunjukkan hasil analisis unsur kitosan sebelum adsorpsi Hg dan nanokitosan sesudah adsorpsi Hg. Hasil analisis unsur EDX menunjukkan intensitas unsur C lebih tinggi pada kitosan dibandingkan dengan nanokitosan, sedangkan intensitas unsur O dan Na lebih tinggi pada kitosan dibandingkan dengan kitosan hal ini menunjukkan bahwa nanokitosan telah mengalami penambahan basa NaOH berlebih sehingga terjadi pengurangan intensitas unsur C dan meningkatnya intensitas unsur Na dan O. Hasil analisis EDX pada kitosan tidak muncul unsur Hg sedangkan pada nanokitosan muncul unsur Hg, hal ini menunjukkan bahwa nanokitosan telah mengikat Hg.



Gambar 2. Hasil SEM: a) kitosan sebelum adsorpsi Hg, b) nanokitosan setelah adsorpsi Hg.



Gambar 3. Analisis hasil SEM-EDX: a) kitosan sebelum adsorpsi Hg, b) nanokitosan setelah adsorpsi Hg.

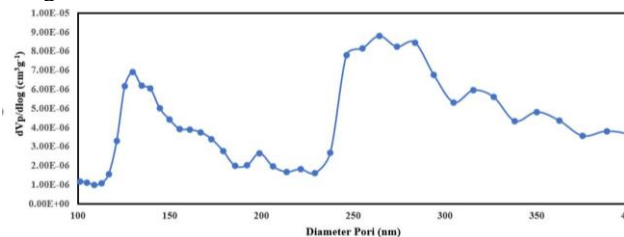
3.1.3 Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi N₂

Tabel 1. menunjukkan hasil uji adsorpsi-desorpsi N₂ nanokitosan derajat deasetilasi (DD) 95%. Nanokitosan dengan DD 95% diuji pada penelitian ini karena berdasarkan hasil uji kinerja adsorpsi, nanokitosan DD 95% merupakan nanokitosan yang paling optimum untuk mengadsorpsi limbah merkuri pada penelitian ini. Berdasarkan hasil uji kinerja adsorpsi, nanokitosan DD 95% pada penelitian ini kinerja adsorpsinya bersesuaian dengan isoterm adsorpsi Langmuir, dimana nanokitosan pada penelitian ini proses adsorpsinya berlangsung pada satu lapisan nanokitosan ini. Hasil uji adsorpsi-desorpsi N₂ menunjukkan, nanokitosan pada penelitian ini optimum mengadsorpsi merkuri karena memiliki luas permukaan sebesar 0,3333 m²/g, ukuran pori sebesar 28,89046 nm, dan volume pori sebesar 0,002407 cm³/g.

Tabel 1. Hasil adsorpsi-Desorpsi N₂

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Ukuran pori (nm)	Volume pori (cm ³ /g)
Nanokitosan DD 95%	0,3333	28,89046	0,002407

Uji adsorpsi-desorpsi N₂ menunjukkan, nanokitosan pada penelitian ini masuk pada kategori mesopori karena ukurannya berada pada rentang ukuran mesopore (2-50 nm). Hal yang sama juga dilaporkan oleh (Sukul et al., 2021) bahwa nanokitosan DD 95% memiliki ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan kitosan. Gambar 4 menunjukkan distribusi ukuran pori NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) nanokitosan DD 95%. Berdasarkan hasil uji adsorpsi-desorpsi N₂, nanokitosan pada penelitian ini, optimum untuk digunakan sebagai adsorben merkuri.

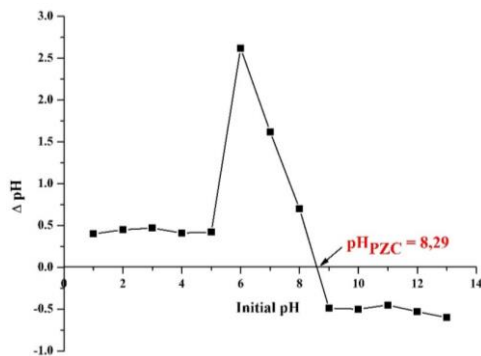


Gambar 4. Distribusi ukuran pori NLDFT nanokitosan DD 95%.

3.1.4 Karakterisasi pH PZC

Nilai pH PZC merupakan nilai pH larutan di mana muatan permukaan nanokitosan adalah netral dan nilai pH larutan di mana permukaannya bermuatan positif ($pH < pH_{PZC}$) atau negatif ($pH > pH_{PZC}$) (Morsy et al., 2019). Sifat ini penting untuk aplikasi adsorpsi nanokitosan pada fasa cair dari adsorbat dalam bentuk terionisasinya karena pH larutan dapat diatur untuk mencapai penghilangan kontaminan tertinggi (Foroutan et al., 2020). Nilai pH PZC pada penelitian ini divariasikan pada rentang pH 1-13. Jika pH larutan di kisaran 1-8 maka penghilangan anion lebih disukai, sedangkan jika pH larutan dikisaran 9-13 maka penghilangan kation lebih disukai (Samuel et al., 2019).

Hasil uji pH PZC pada penelitian ini menunjukkan nanokitosan bermuatan netral pada pH 8,29, artinya permukaan nanokitosan bermuatan positif pada pH yang lebih rendah dari 8,29 tetapi muatannya berubah menjadi negatif ketika pH nya lebih tinggi daripada 8,29. Semakin tinggi nilai pH PZC nanokitosan menunjukkan sifat permukaan yang bermuatan positif pada pH larutan di bawah nilai tersebut (Abdelbasir et al., 2021). Oleh karena itu, protonasi gugus amina pada nanokitosan dengan nilai pH PZC yang lebih rendah terjadi lebih mudah bahkan pada pH larutan yang tinggi, yang menyebabkan pelepasan ion hidroksida secara terus-menerus ke media berair (Gokila et al., 2017). Gambar 5 menunjukkan grafik pH PZC nanokitosan DD 95%.



Gambar 5. Grafik pH PZC nanokitosan DD 95%.

3.2 Kinerja Adsorpsi Nanokitosan

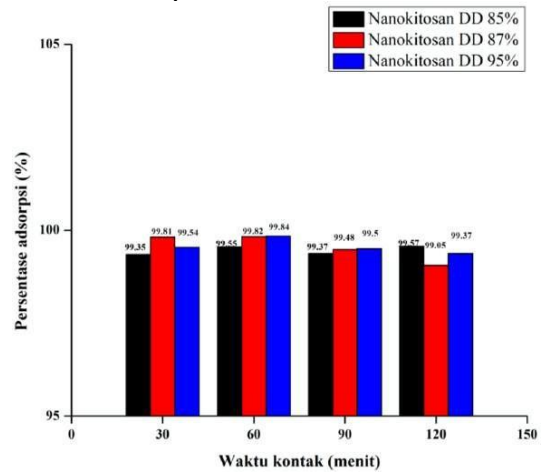
3.2.1 Pengaruh Waktu Kontak

Hasil uji pengaruh waktu kontak terhadap kinerja adsorpsi menunjukkan perbedaan kinerja adsorpsi nanokitosan. Uji waktu kontak pada penelitian ini diuji pada rentang waktu 30-120 menit, dengan kecepatan pengadukan 300 rpm, konsentrasi awal limbah 10 ppm dan volume limbah merkuri sebanyak 250 mL.

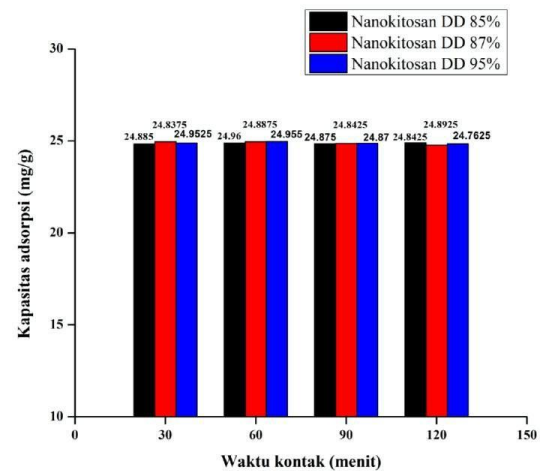
Hasil uji pengaruh waktu kontak menunjukkan bahwa nanokitosan pada penelitian ini optimum mengadsorpsi merkuri saat mencapai waktu kontak 60 menit, namun setelah waktu kontak melewati 60 menit nanokitosan mengalami jenuh sehingga kinerja adsorpsinya menurun.

Gambar 6. menunjukkan persentase adsorpsi nanokitosan DD 85%, 87% dan 95%. Berdasarkan grafik, nanokitosan yang memiliki kinerja optimum yaitu

nanokitosan DD 95% pada waktu kontak 60 menit dengan persentase adsorpsi sebesar 99,84%. Gambar 7. menunjukkan kapasitas adsorpsi nanokitosan DD 85%, 87% dan 95%. Berdasarkan grafik, nanokitosan dengan kapasitas adsorpsi tertinggi yaitu nanokitosan DD 95% pada waktu kontak 60 menit sebesar 24,9525 mg/g. Hasil uji kinerja adsorpsi berdasarkan pengaruh waktu kontak menunjukkan bahwa nanokitosan optimum mengadsorpsi pada waktu kontak tertentu, selanjutnya nanokitosan akan mengalami jenuh setelah mencapai waktu kontak tertentu.



Gambar 6. Grafik persentase adsorpsi pada variasi waktu kontak dan derajat deasetilasi.



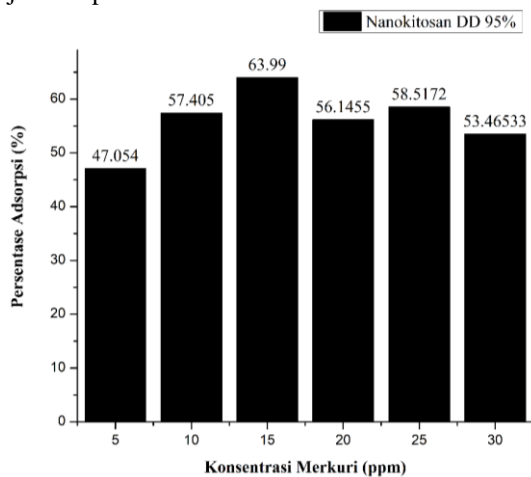
Gambar 7. Grafik kapasitas adsorpsi pada variasi waktu kontak dan derajat deasetilasi

3.2.2 Pengaruh Konsentrasi Merkuri (Hg)

Uji kinerja adsorpsi nanokitosan berdasarkan pengaruh konsentrasi merkuri diuji pada rentang konsentrasi 5-30 ppm. Hasil uji pengaruh konsentrasi limbah merkuri menunjukkan penurunan konsentrasi secara berturut-turut dimana konsentrasi awalnya 5 ppm; 10 ppm; 15 ppm; 20 ppm; 25 ppm; 30 ppm menjadi 2,64 ppm; 4,25 ppm; 5,40 ppm; 8,77 ppm; 10,37 ppm; dan 13,96 ppm. Gambar 7. menunjukkan kapasitas adsorpsi nanokitosan DD 95%.

Persentase efisiensi adsorpsi nanokitosan tertinggi yaitu pada saat nanokitosan mengadsorpsi limbah merkuri pada konsentrasi 15 ppm dimana persentasenya mencapai 63,99%. Hal ini disebabkan nanokitosan optimum

mengadsorpsi limbah merkuri pada konsentrasi 15-20 ppm, jika sudah melebihi konsentrasi tersebut maka nanokitosan akan mengalami kejenuhan sehingga kinerja adsorpsinya menurun, hal ini ditunjukkan pada grafik pada limbah merkuri konsentrasi 20 ppm terjadi penurunan efisiensi kinerja adsorpsi nanokitosan.



Gambar 8. Grafik kinerja adsorpsi nanokitosan variasi konsentrasi merkuri.

3.3 Penentuan Kinetika adsorpsi

Penentuan kinetika adsorpsi bertujuan untuk menentukan orde reaksi pada proses adsorpsi merkuri oleh nanokitosan pada penelitian ini. Penentuan kinetika reaksi adsorpsi didasarkan pada data yang diperoleh dari uji waktu kontak. Pengaruh waktu kontak terhadap proses adsorpsi dimodelkan menggunakan model kinetika orde satu semu dan orde dua semu. Kinetika reaksi orde satu semu didasarkan pada daya serap adsorben terhadap adsorbat berlebih jika dibandingkan dengan sisi aktif pada permukaan adsorben (Nisar et al., 2021). Kinetika reaksi orde dua semu mengasumsikan bahwa penentu laju reaksi adalah proses penyerapan kimia yang meliputi pertukaran elektron antara adsorben dan adsorbat (Ezzati, 2020).

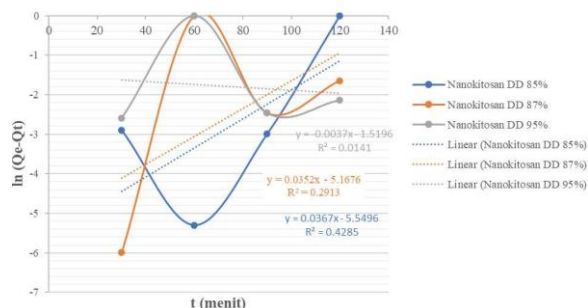
Kinetika adsorpsi ditentukan dengan cara diplotkan grafik antara waktu kontak dengan $\ln(q_e - q_t)$ (Persamaan 1) untuk orde satu semu, serta antara waktu kontak dengan t/Q_t (Persamaan 2) untuk orde dua semu (Jin et al., 2021). Hasil plot grafik menunjukkan regresi linier (R^2) untuk orde satu semu adalah 0,4285 (nanokitosan DD 85%); 0,2913 (nanokitosan DD 87%); 0,0141 (nanokitosan DD 95%) dan untuk orde dua semu untuk ketiga nanokitosan semua nilai regresi linier nya 0,99, sehingga kinetika adsorpsi pada penelitian ini mengikuti reaksi orde dua semu. Gambar grafik orde satu semu dan orde dua semu dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

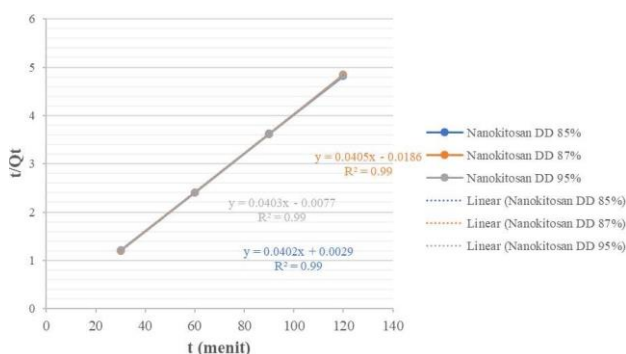
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Hasil uji menunjukkan bahwa, proses adsorpsi pada penelitian ini laju reaksinya ditentukan oleh proses yang terdiri dari penyerapan kimia-fisika, pertukaran ion, dan pengendapan atau pembentukan kompleks. Selain itu, proses

adsorpsi pada penelitian ini terjadi proses penyerapan kimia yang melibatkan gaya antar valensi antara adsorben (nanokitosan) dan adsorbat (ion Hg^{2+}).



Gambar 9. Grafik orde satu semu.



Gambar 10. Grafik orde dua semu.

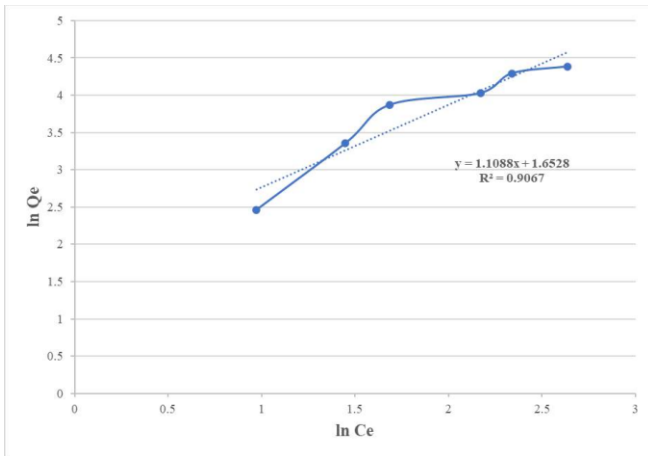
3.4 Penentuan Isoterm Adsorpsi

3.4.1 Isoterm adsorpsi Freundlich

Penentuan isoterm adsorpsi pada penelitian ini bertujuan untuk menentukan mekanisme adsorpsi yang sesuai dengan kinerja adsorpsi nanokitosan terhadap limbah merkuri pada penelitian ini. Kesesuaian tersebut ditentukan dengan cara memplotkan grafik antara $\ln C_e$ dan $\ln Q_e$ (Persamaan 3). Isoterm adsorpsi Freundlich mengasumsikan proses adsorpsi terjadi pada beberapa lapisan dan memiliki ikatan yang tidak kuat sehingga digambarkan sebagai proses adsorpsi fisik (Araújo et al., 2018). Gambar 11. menunjukkan grafik isoterm adsorpsi Freundlich dengan nilai regresi linier (R^2) sebesar 0,9067.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Nilai regresi linier ini lebih kecil daripada nilai regresi linier pada isoterm Langmuir. Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi nanokitosan pada penelitian ini tidak terlalu sesuai dengan isoterm Freundlich, artinya permukaan nanokitosan tidak bersifat heterogen, tidak ada perbedaan kemampuan adsorpsi pada setiap situs adsorben, dan hanya terdapat satu lapisan permukaan nanokitosan yang mengadsorpsi ion Hg^{2+} .



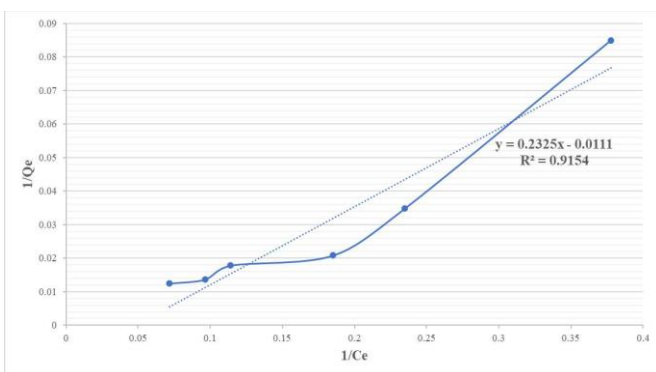
Gambar 11. Grafik isoterm adsorpsi Freundlich.

3.4.2 Isoterm adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir ditentukan dengan cara memplotkan grafik antara $1/C_e$ dengan $1/Q_e$ (Persamaan 4). Model isoterm adsorpsi Langmuir mengasumsikan bahwa proses adsorpsi terjadi pada saat lapisan tunggal terbentuk dan didasarkan asumsi bahwa kemampuan adsorpsi partikel tidak tergantung pada tempatnya (Nnadozie and Ajibade, 2020). Gambar 12 menunjukkan grafik isoterm adsorpsi Langmuir dengan nilai regresi linier (R^2) sebesar 0,9154. Nilai regresi pada isoterm adsorpsi ini lebih tinggi dibandingkan nilai regresi linier isoterm adsorpsi Freundlich.

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e \cdot K_L}{K_L \cdot C_e + 1} \quad (4)$$

Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi merkuri oleh nanokitosan pada penelitian ini mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir, artinya pada saat nanokitosan mengadsorpsi limbah merkuri proses adsorpsi berlangsung hanya pada satu lapisan nanokitosan dan permukaan nanokitosan homogen karena setiap sisi adsorben mengadsorpsi satu molekul Hg.



Gambar 12. Grafik isoterm Langmuir.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan pada penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi nilai derajat deasetilasi suatu nanokitosan maka kinerja adsorpsi nya semakin baik. Pada penelitian ini nanokitosan DD 95% merupakan nanokitosan yang paling optimum kinerjanya.

Kinerja nanokitosan saat mengadsorpsi logam berat optimum pada waktu kontak tertentu, waktu kontak adsorpsi yang paling optimum adalah 60 menit. Proses adsorpsi nanokitosan pada penelitian ini mengikuti reaksi orde dua semu dan isoterm adsorpsi Langmuir.

Daftar Pustaka

- Abdelbasir, S. M., El-Shewaikh, A. M., El-Sheikh, S. M., and Ali, O. I. (2021): Novel modified chitosan nanocomposites for Co(II) ions removal from industrial wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, **41**(March), 102008. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102008>
- Ali, M. E. A., Aboelfadl, M. M. S., Selim, A. M., Khalil, H. F., and Elkady, G. M. (2018): Chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells, application for removal of Fe(II) and Mn(II) from aqueous phases, *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, **53**(18), 2870–2881.
- Araújo, C. S. T., Almeida, I. L. S., Rezende, H. C., Marcionilio, S. M. L. O., Léon, J. J. L., and de Matos, T. N. (2018): Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms, *Microchemical Journal*, **137**, 348–354.
- Caldas, B. S., Nunes, C. S., Panice, M. R., Scariot, D. B., Nakamura, C. V., and Muniz, E. C. (2021): Manufacturing micro/nano chitosan/chondroitin sulfate curcumin-loaded hydrogel in ionic liquid: A new biomaterial effective against cancer cells, *International Journal of Biological Macromolecules*, **180**, 88–96.
- El-Dib, F. I., Mohamed, D. E., El-Shamy, O. A. A., and Mishrif, M. R. (2020): Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal, *Egyptian Journal of Petroleum*, **29**(1), 1–7.
- Ezzati, R. (2020): Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption, *Chemical Engineering Journal*, **392**(December), 123705.
- Foroutan, R., Peighambari, S. J., Mohammadi, R., Omidvar, M., Sorial, G. A., and Ramavandi, B. (2020): Influence of chitosan and magnetic iron nanoparticles on chromium adsorption behavior of natural clay: Adaptive neuro-fuzzy inference modeling, *International Journal of Biological Macromolecules*, **151**, 355–365.
- Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P. N., and Anil, S. (2017): Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, **104**, 1459–1468.
- Goyal, N., Gao, P., Wang, Z., Cheng, S., Ok, Y. S., Li, G., and Liu, L. (2020): Nanostructured chitosan/molecular sieve-4A an emergent material for

- the synergistic adsorption of radioactive major pollutants cesium and strontium, *Journal of Hazardous Materials*, **392**(March), 122494.
- Guimarães, M. F., Pighinelli, L., Paz, R. L., Kmiec, M., Zehetmeyer, G., Becker, C. M., Escobar, C. F., and dos Santos, L. A. (2020): Chemical and physical properties of nanocrystalline chitosan by the method: Modified nanochitosan complex and process of obtaining modified nanochitosan, *Carbohydrate Research*, **493**(April), 108035.
- Jin, J., Sun, J., Lv, K., Huang, X., Wang, J., Liu, J., Bai, Y., Guo, X., Zhao, J., Liu, J., and Hou, Q. (2021): Magnetic-responsive CNT/chitosan composite as stabilizer and adsorbent for organic contaminants and heavy metal removal, *Journal of Molecular Liquids*, **334**, 116087.
- Kahraman, H. T. (2017): Development of an adsorbent via chitosan nano-organoclay assembly to remove hexavalent chromium from wastewater, *International Journal of Biological Macromolecules*, **94**, 202–209.
- Kwon, S. Y., Blum, J. D., Yin, R., Tsui, M. T. K., Yang, Y. H., and Choi, J. W. (2020): Mercury stable isotopes for monitoring the effectiveness of the Minamata Convention on Mercury, *Earth-Science Reviews*, **203**(August 2019), 103111.
- Lu, F., and Astruc, D. (2018): Nanomaterials for removal of toxic elements from water, *Coordination Chemistry Reviews*, **356**, 147–164.
- Moghimi, F., Jafari, A. H., Yoozbashizadeh, H., and Askari, M. (2020): Adsorption behavior of Sb(III) in single and binary Sb(III)—Fe(II) systems on cationic ion exchange resin: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, **30**(1), 236–248.
- Morsi, R. E., Al-Sabagh, A. M., Moustafa, Y. M., ElKholi, S. G., and Sayed, M. S. (2018): Polythiophene modified chitosan/magnetite nanocomposites for heavy metals and selective mercury removal, *Egyptian Journal of Petroleum*, **27**(4), 1077–1085.
- Morsy, M., Mostafa, K. M., Amyn, H. A. M., El-Ebissy, A. A. hameed, Salah, A. M., and Youssef, M. A. (2019): Synthesis and characterization of freeze dryer chitosan nanoparticles as multifunctional eco-friendly finish for fabricating easy care and antibacterial cotton textiles, *Egyptian Journal of Chemistry*, **62**(7), 1277–1293.
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., and Ragadhita, R. (2019): How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material, *Indonesian Journal of Science and Technology*, **4**(1), 97–118.
- Nisar, S., Pandit, A. H., Nadeem, M., Pandit, A. H., Rizvi, M. M. A., and Rattan, S. (2021): γ -Radiation induced L-glutamic acid grafted highly porous, pH-responsive chitosan hydrogel beads: A smart and biocompatible vehicle for controlled anti-cancer drug delivery, *International Journal of Biological Macromolecules*, **182**, 37–50.
- Nnadozie, E. C., and Ajibade, P. A. (2020): Data for experimental and calculated values of the adsorption of Pb(II) and Cr(VI) on APTES functionalized magnetite biochar using Langmuir, Freundlich and Temkin equations, *Data in Brief*, **32**, 106292.
- Parastar, M., Sheshmani, S., and Shokrollahzadeh, S. (2021): Cross-linked chitosan into graphene oxide-iron(III) oxide hydroxide as nano-biosorbent for Pd(II) and Cd(II) removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, **166**, 229–237.
- Pawłowska-Kozińska, D., Kijkowska, R., Kowalski, Z., and Wzorek, Z. (2002): Sodium tripolyphosphate and others condensed sodium phosphates production methods, *Polish Journal of Chemical Technology*, **4**(January), 27–33.
- Pooladi, A., and Bazargan-Lari, R. (2020): Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite composite, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**(6), 14841–14852.
- Samuel, M. S., Bhattacharya, J., Raj, S., Santhanam, N., Singh, H., and Pradeep Singh, N. D. (2019): Efficient removal of Chromium(VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, **121**(Vi), 285–292.
- Soliman, N. K., and Moustafa, A. F. (2020): Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**(5), 10235–10253.
- Sommar, J., Osterwalder, S., and Zhu, W. (2020): Recent advances in understanding and measurement of Hg in the environment: Surface-atmosphere exchange of gaseous elemental mercury (Hg⁰), *Science of the Total Environment*, **721**, 137648.
- Sukul, M., Sahariah, P., Lauzon, H. L., Borges, J., Másson, M., Mano, J. F., Haugen, H. J., and Reseland, J. E. (2021): In vitro biological response of human osteoblasts in 3D chitosan sponges with controlled degree of deacetylation and molecular weight, *Carbohydrate Polymers*, **254**(November 2020).
- Sutirman, Z. A., Rahim, E. A., Sanagi, M. M., Abd Karim, K. J., and Wan Ibrahim, W. A. (2020): New efficient chitosan derivative for Cu(II) ions removal: Characterization and adsorption performance, *International Journal of Biological Macromolecules*, **153**, 513–522.
- Tavares, L., Esparza Flores, E. E., Rodrigues, R. C., Hertz, P. F., and Noreña, C. P. Z. (2020): Effect of deacetylation degree of chitosan on rheological properties and physical chemical characteristics of genipin-crosslinked chitosan beads, *Food Hydrocolloids*, **106**(February).
- Valencia, M. S., Franco da Silva Júnior, M., Xavier Júnior, F. H., de Oliveira Veras, B., Fernanda de Oliveira Borba, E., Gonçalves da Silva, T., Xavier, V. L., Pessoa de Souza, M., and Carneiro-da-Cunha, M. das G. (2021): Bioactivity and cytotoxicity of quercetin-loaded, lecithin-chitosan nanoparticles, *Biocatalysis*

and Agricultural Biotechnology, **31**(May 2020), 101879.

- Vinodhini, P. A., Sangeetha, K., Thandapani, G., Sudha, P. N., Jayachandran, V., and Sukumaran, A. (2017): FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes, *International Journal of Biological Macromolecules*, **104**, 1721–1729.
- Weißpflog, J., Vehlou, D., Müller, M., Kohn, B., Scheler, U., Boye, S., and Schwarz, S. (2021): Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state – Insights by various complimentary methods, *International Journal of Biological Macromolecules*, **171**, 242–261.