

Modifikasi Kitosan sebagai Komposit Biopolimer untuk Pemisahan Pb(II) dan Cd(II) secara Simultan pada Sistem Multikomponen (*Systemmatic Review*)

Layta Dinira^{1*}

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang

Abstrak

Biopolimer diketahui jumlahnya melimpah dan memiliki toksisitas rendah. Hal tersebut sesuai dengan kebutuhan adsorben saat ini, yaitu murah, ramah lingkungan, dan efisiensi tinggi. Biopolimer berbasis polisakarida seperti kitosan, potensial untuk dijadikan adsorben karena karakteristik fisiko-kimianya masih dapat terus dieksplorasi. Metode yang digunakan dalam penulisan artikel ini adalah *systemmatic review* yang dilakukan dengan cara mengumpulkan sumber data yaitu jurnal ilmiah 10 tahun terakhir yang terkait dengan pemanfaatan kitosan untuk pemisahan analit secara simultan. Berdasarkan *systemmatic review* yang telah dilakukan, upaya peningkatan ketahanan dan adsorpsi kitosan dilakukan dengan cara menambahkan nanopartikel, partikel magnetik, bahan alam anorganik, atau material lain. Komposit kitosan yang digunakan untuk pemisahan kation Pb(II) dan Cd(II) secara simultan pada sistem multikomponen menunjukkan ion lain yang berada pada sistem biner, tersier, maupun kuaterner menurunkan kapasitas adsorpsi. Adsorpsi pada sistem multikomponen lebih banyak bersifat antagonis dibanding non-interaksi dan sinergi. Selektivitas kitosan termodifikasi untuk ion Pb(II) dan Cd(II) dalam sistem multikomponen bergantung pada penggunaan material untuk modifikasi kitosan dan karakteristik ion logam seperti jari-jari dan elektronegativitas. Oleh sebab jumlah kitosan yang melimpah dan meningkatnya volume limbah cair industri yang mengandung logam berat, kitosan termodifikasi untuk adsorpsi ion logam multikomponen potensial dikembangkan di Indonesia.

Kata kunci: kitosan termodifikasi, pemisahan, ion logam, multikomponen, simultan

Abstract

Biopolymers are known to be abundant and have low toxicity. The use of biopolymers as adsorbent materials in line with the current needs for cheap, environmentally friendly, and high-efficiency adsorbents. The physicochemical properties of biopolymers based on polysaccharide like chitosan as adsorbents can still be explored. This article was written using a *systemmatic review* conducted by collecting scientific journals from the last ten years related to the use of chitosan for simultaneous analyte separation. According to the *systemmatic review*, nanoparticles, magnetic particles, inorganic natural materials, and other materials are used to strengthen the robustness and adsorption of chitosan. The chitosan composite used to separate Pb(II) and Cd(II) simultaneously in a multicomponent system showed that other ions in the binary, tertiary, and quaternary systems decreased the adsorption capacity. Adsorption in multicomponent systems is more antagonistic than non-interactional and synergistic. In a multicomponent system, the selectivity of modified chitosan for Pb(II) and Cd(II) ions is determined by the material used for chitosan modification and metal ion properties such as radius and electronegativity. Due to the abundance of chitosan and the increasing amount of industrial wastewater containing heavy metals, modified chitosan for multi-metal adsorption has the potential to be developed in Indonesia.

Keywords: modified chitosan, separation, metal ions, multicomponent, simultaneous

PENDAHULUAN

Aktivitas industri untuk memenuhi perkembangan global membuat jumlah air limbah meningkat. Air limbah pembuangan industri dapat mengandung logam berat seperti Pb(II) dan Cd(II). Ion Pb(II) dan Cd(II) bersifat karsinogenik, *non-biodegradable*, dan sering muncul bersama-sama dalam air limbah [1].

Tingginya konsentrasi ion Pb(II) dan Cd(II) dalam air berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan makhluk hidup di saat pertumbuhan populasi manusia membutuhkan air bersih dalam jumlah besar. Oleh sebab itu, air limbah yang telah terkontaminasi ion logam perlu pengolahan lebih lanjut sebelum dapat digunakan oleh manusia.

Metode pengolahan limbah telah banyak dilakukan untuk memisahkan ion logam berat dari larutan seperti pengendapan, koagulasi, pertukaran ion, oksidasi kimia, dan pemisahan menggunakan membran. Metode-metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang

Alamat Korespondensi Penulis:

Layta Dinira

Email : laytadinira@ub.ac.id

Alamat : Dept. Kimia FMIPA Universitas Brawijaya

tinggi namun hasil tidak efektif, khususnya untuk pemisahan ion logam berat dengan konsentrasi rendah. Metode adsorpsi menjadi salah satu pilihan yang banyak digunakan karena murah, mudah, tidak menghasilkan *sludge*, dan efisiensi tinggi [2, 3].

Penelitian pengembangan adsorben telah banyak dilakukan. Karbon aktif dan adsorben komersial lain seperti resin penukar kation dan alumina teraktivasi penggunaannya terbatas karena biaya operasional tinggi [4]. Oleh sebab itu, pencarian adsorben yang melimpah, mudah terurai, biokompatibel, dan bioaktif masih menjadi tantangan dan perhatian utama dalam beberapa tahun ini. Berdasarkan karakteristik tersebut, kitosan merupakan biosorben yang potensial karena mempunyai banyak gugus hidroksil dan amino sehingga dapat menyerap ion logam [5]. Pemanfaatan kitosan murni pada proses adsorpsi terbatas karena luas permukaan rendah, mudah larut air dalam suasana asam, mudah *swelling*, dan memiliki kecenderungan untuk menggumpal [6]. Kitosan murni perlu dimodifikasi untuk meningkatkan kemampuannya sebagai adsorben. Modifikasi kitosan biasanya dilakukan secara kimia.

Modifikasi kitosan untuk menyerap polutan tunggal dari larutan telah banyak dilaporkan. Akan tetapi, jumlah penelitian yang melaporkan adsorpsi multikomponen ion logam untuk kitosan termodifikasi masih rendah. Kenyataan di lapangan menunjukkan sampel nyata seperti air sungai, air laut, dan air limbah mengandung ion-ion logam yang bervariasi sehingga adsorpsi polutan lebih bersifat multikomponen dibanding tunggal. Selain itu, keberadaan ion logam secara tunggal jarang terjadi dalam sampel nyata.

Artikel ini membahas modifikasi yang telah dilakukan pada kitosan untuk menyerap ion logam dalam suatu sistem multikomponen. Kapasitas adsorpsi sistem multikomponen dibandingkan dengan sistem tunggal untuk mengetahui pengaruh ion lain dalam proses pemisahan dan menguraikan fenomena yang terjadi. Artikel juga membahas tentang selektivitas adsorben yang terbuat dari kitosan termodifikasi terhadap ion logam pada sistem multikomponen.

METODE PENELITIAN

Metode yang digunakan dalam penulisan artikel adalah *systematic review* yang dituliskan secara deskriptif. Pencarian data dilakukan pada jurnal ilmiah selama 10 tahun terakhir (2011 – 2021) yang terkait dengan pemanfaatan kitosan

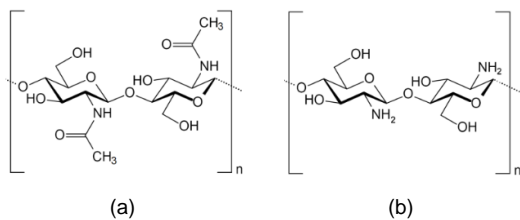
untuk pemisahan analit secara simultan. Judul dan abstrak artikel yang relevan dibaca lalu dilakukan *screening* untuk menentukan artikel yang lebih cocok dengan topik yang diambil. Artikel secara lengkap dibaca lalu poin-poin penting dari setiap sumber dicatat. Hasil pengumpulan data diklasifikasikan dan dikategorikan lalu dituliskan secara logis dan sistematis.

Topik yang dibahas dalam tinjauan ini meliputi pengembangan adsorben berbahan dasar kitosan termodifikasi (1) nanopartikel; (2) partikel magnetik; (3) bahan alam anorganik; (4) material lain untuk pemisahan Pb(II) dan Cd(II) secara simultan pada sistem multikomponen; dan (5) potensi penerapan kitosan termodifikasi untuk penyerapan ion logam secara simultan pada sistem multikomponen di Indonesia. Hasil dan pembahasan mencakup ringkasan perkembangan terkini dan hasil pembahasan penulis.

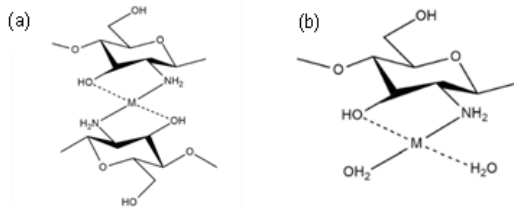
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kitosan merupakan material semi-sintetis yang dibuat dengan cara deasetilasi kitin. Kitosan bersifat non-toksik, antimikroba, biokompatibel, dan mudah terurai sehingga banyak diaplikasikan pada pengolahan air limbah. Pada proses pembuatan kitosan, beberapa bagian gugus N-asetil glukosamin pada kitin terkonversi menjadi glukosamin [7, 8]. Struktur kimia kitosan seperti terlihat pada Gambar 1.

Kitosan memiliki kemampuan berikatan dengan ion logam karena adanya gugus amina dan hidroksil dalam rantai kitosan. Gugus amina memiliki andil utama dalam pembentukan khelat dengan ion logam karena adanya pasangan elektron bebas pada atom nitrogen. Mekanisme pembentukan khelat ion logam dengan kitosan dapat diklasifikasikan menjadi dua model, yaitu model jembatan dan model liontin. Khelat model jembatan akan terbentuk ketika ion logam berikatan dengan beberapa gugus amina secara kompleksasi inter- atau intramolekul sementara model liontin akan terbentuk ketika ion logam hanya berikatan dengan satu gugus amina seperti terlihat pada Gambar 2 [10].



Gambar 1. Struktur kimia (a) kitin dan (b) kitosan [9]



Gambar 2. Interaksi yang terjadi antara gugus amina kitosan dengan ion logam (a) model jembatan dan (b) model liontin [10]

Namun demikian, kitosan memiliki ketahanan mekanik dan stabilitas rendah sehingga perlu ditingkatkan performanya dalam mengikat ion logam, khususnya penyerapan ion logam secara simultan. Peningkatan performa kitosan dalam adsorpsi simultan Pb(II) dan Cd(II) dilakukan dengan cara mengombinasikan kitosan dengan material lain. Kitosan dicampur dengan nanopartikel, partikel magnetik, bahan alam anorganik, atau material lain seperti pengikat silang ganda, senyawa pengompleks, biochar, polimer, dan asam dimerkaptosuksinat. Pengikatan silang selalu dilakukan saat memodifikasi kitosan. Bahan yang sering digunakan untuk mengikat silang kitosan adalah glutaraldehid dan epiklorohidrin.

Adsorpsi ion logam pada sistem multikomponen bisa bersifat sinergi, antagonis, dan non-interaksi. Interaksi antara ion logam selama adsorpsi multikomponen dapat berupa kompetisi atau sinergi. Efek sinergi, antagonis, atau non-interaksi dapat dijelaskan dengan menghitung rasio kapasitas adsorpsi sebagai berikut [11]:

$$R_{q,i} = q_{\text{mix},i} / q_{0,i} \quad (1)$$

(a) Sinergi ($q_{\text{mix},i} / q_{0,i} > 1$): pengaruh campuran komponen dalam larutan lebih besar dibanding pengaruh ion secara individu

(b) antagonis ($q_{\text{mix},i} / q_{0,i} < 1$): pengaruh campuran lebih rendah dibanding pengaruh ion secara individu

(c) non-interaksi ($q_{\text{mix},i} / q_{0,i} = 1$): pengaruh campuran tidak lebih dan tidak kurang dari pengaruh ion secara individu

Keterangan: q_{mix} = kapasitas adsorpsi dalam larutan campuran; q_0 = kapasitas adsorpsi larutan tunggal; i = ion

Kitosan termodifikasi nanopartikel

Penambahan nanopartikel seperti nanopartikel oksida logam (titanium oksida, magnesium oksida, besi oksida, dan seng oksida) pada kitosan ditujukan untuk meningkatkan luas permukaan komposit kitosan karena nanopartikel memiliki luas permukaan yang besar sehingga dapat menyerap ion logam lebih banyak. Nanopartikel menyebabkan adanya interaksi tarikan elektrostatis dan pertukaran ligan antara kation logam berat dengan nanopartikel oksida logam sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi. Peningkatan kapasitas adsorpsi kitosan termodifikasi nanopartikel juga dapat dilakukan dengan cara fungsionalisasi nanopartikel oksida dengan gugus fungsi seperti $-NH_2$, $-SH$, dan $-S-$.

Bozorgi, *et.al* [12] melakukan modifikasi terhadap kitosan dengan mencampurkan kitosan, seng oksida terfungsionalisasi gugus NH_2 , dan polivinil alkohol (PVA). PVA ditambahkan untuk meningkatkan sifat mekanik dan *swelling degree* kitosan. Adsorpsi sistem biner larutan Cd(II) dan Ni(II) menunjukkan kapasitas penyerapan Cd(II) lebih rendah dibanding sistem tunggal. Hal tersebut mengindikasikan adanya kompetisi antara Cd(II) dan Ni(II) dalam menempati situs aktif adsorben.

Dari hasil perhitungan adsorpsi isothermal, didapatkan Cd(II) berperan sebagai ion logam utama atau diserap terlebih dahulu dibanding Ni(II) pada sistem biner Cd(II)-Ni(II). Fenomena tersebut menunjukkan adsorben PVA/kitosan/ZnO- NH_2 lebih menyukai penyerapan Cd(II) dibanding Ni(II). Ion Cd(II) diketahui memiliki radius ion terhidrasi sebesar 0,426 nm dengan energi bebas hidrasi sebesar -1979 kJ/mol sementara radius ion terhidrasi Ni(II) sebesar 0,404 nm dengan energi bebas hidrasi sebesar -2106 kJ/mol. Nilai radius ion dan energi bebas hidrasi Ni(II) lebih rendah dibanding Cd(II) yang artinya Ni(II) cenderung lebih suka berada dalam keadaan terhidrasi dengan air dibanding Cd(II). Nilai radius ion dan energi bebas hidrasi Cd(II) menunjukkan ion Cd(II) lebih mudah melepaskan molekul air sehingga lebih mudah berikatan dengan permukaan adsorben [12].

Jafarnejad, *et.al* [13] juga melakukan sintesis nanopartikel Fe_3O_4 termodifikasi gugus $-NH_2$ dan SH dikombinasikan dengan kitosan yang menghasilkan nanofiber dengan tujuan adsorpsi

sistem biner Pb(II) dan Ni(II) pada larutan. Hasil penelitian menunjukkan penambahan nanopartikel terfungsionalisasi gugus fungsi pada kitosan meningkatkan adsorpsi dibandingkan dengan kitosan murni. Kapasitas adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) pada sistem biner lebih rendah dibanding sistem tunggal. Hal tersebut menunjukkan ion Pb(II) berkompetisi dengan Ni(II) untuk menempati situs aktif adsorben.

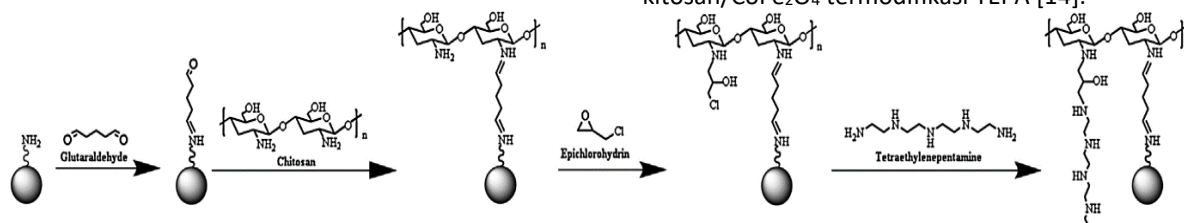
Adanya ion Pb(II) dalam larutan lebih mengganggu penyerapan ion Ni(II) dibanding ion Ni(II) sebagai pengganggu pada penyerapan Pb(II). Hal tersebut mengindikasikan nanofiber kitosan/Fe₃O₄-NH₂-SH lebih selektif terhadap Pb(II) dibandingkan Ni(II). Hasil perhitungan energi bebas hidrasi menunjukkan Pb(II) sebesar -1904 kJ/mol dan Ni(II) sebesar -2242 kJ/mol. Nilai energi bebas hidrasi Ni(II) lebih rendah dari Pb(II) artinya Ni(II) lebih suka berada dalam larutan dibanding Pb(II) yang cenderung lebih suka bermigrasi dari larutan ke permukaan nanofiber. Kecenderungan Pb(II) tersebut dikonfirmasi oleh indeks kovalen Pb(II) (510,6) yang lebih besar dari Ni(II) (452,4) [13].

Kitosan termodifikasi partikel magnetik

Kitosan dikombinasikan dengan material magnetik banyak diteliti karena memiliki performa yang baik dalam penyerapan dan *recovery*. Material magnetik mudah dipisahkan dengan menggunakan medan magnet. Zhu, Hu, dan Wang [5] meneliti tentang adsorpsi simultan ion Pb(II), Cu(II), dan Zn(II) pada kitosan magnetik (Fe₃O₄) yang termodifikasi *xanthate*. Kitosan-Fe₃O₄-*xanthate* memiliki kapasitas adsorpsi Pb(II), Cu(II), dan Zn(II) yang lebih tinggi dibanding magnetik kitosan tanpa modifikasi. Afinitas adsorben terhadap ion logam sesuai urutan adalah Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) pada sistem tunggal. Pada sistem tersier, afinitas adsorben masih mengikuti sistem tunggal.

Selektivitas tersebut dapat dijelaskan dengan indeks kovalen, yaitu X_m^{2r} , yang mana X_m adalah elektronegativitas dan r jari-jari ion. Nilai indeks kovalen yang semakin tinggi mengindikasikan ion logam tersebut semakin dekat dengan karakteristik asam lunak pada teori HSAB. Ion logam berinteraksi dengan gugus fungsi adsorben urutan S > N > O. Hasil perhitungan indeks kovalen menunjukkan Pb (6,41) > Cu (2,64) > Zn (2,04) yang artinya ion Pb(II) memiliki tarikan lebih kuat pada elektron bebas atom sulfur dan nitrogen dibanding Cu(II) dan Zn(II). Kapasitas adsorpsi sistem tunggal dan tersier jika dibandingkan menghasilkan nilai Pb(II), Cu(II), dan Zn(II) masing-masing sebesar 0,381; 0,739; dan 0,333. Nilai $R_{q,i}$ seluruh ion logam kurang dari 1 yang menunjukkan adsorpsi ion logam bersifat antagonis / adsorpsi ion logam menurun karena adanya ion lain dalam larutan [5].

Upaya untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi dan selektivitas adsorben terhadap ion logam telah dilakukan dengan memodifikasi kitosan magnetik dengan tetra etilen pentamin (TEPA). Kapasitas adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) pada sistem biner menunjukkan penyerapan ion Cu(II) dan Pb(II) lebih rendah dibanding sistem tunggal. Hal tersebut menunjukkan ada kompetisi antara Cu(II) dan Pb(II) untuk diserap situs aktif adsorben. Peningkatan konsentrasi salah satu ion seperti Cu(II) atau Pb(II) menyebabkan kapasitas adsorpsi Cu(II) atau Pb(II) meningkat namun menurunkan kapasitas adsorpsi *ion counter*. Hal tersebut disebabkan pada sistem biner ion logam dengan konsentrasi lebih tinggi lebih punya kesempatan untuk kontak dengan adsorben. Adanya ion lain dalam larutan seperti Ca²⁺ dan Mg²⁺ juga menurunkan adsorpsi Cu(II) dan Pb(II). Hal tersebut mengindikasikan ion logam alkali tanah divalen memiliki kompetisi lebih tinggi dibanding Cu(II) dan Pb(II) untuk situs adsorpsi kitosan/CoFe₂O₄ termodifikasi TEPA [14].



Gambar 3. Kitosan magnetik terfungsionalisasi TEPA [14]

Partikel magnetik seperti Fe₃O₄ juga telah dimanfaatkan untuk meningkatkan kemampuan penyerapan adsorben kombinasi antara grafen oksida terfungsionalisasi EDTA dan kitosan. Adsorben kemudian digunakan untuk menyerap ion Cd(II) dan Pb(II) pada sistem tunggal dan

biner. Kapasitas penyerapan adsorben untuk ion Cd(II) pada sistem tunggal sebesar 1,05 mmol/g sementara ion Pb(II) sebesar 2,32 mmol/g. Adanya ion Pb(II) dengan konsentrasi awal yang sama dengan ion Cd(II) pada sistem biner membuat kapasitas adsorpsi Cd(II) menurun

menjadi 0,66 mmol/g. Kapasitas adsorpsi Pb(II) menurun menjadi 1,77 mmol/g [11].

Saat rasio ion Pb(II)/Cd(II) pada sistem biner adalah 1:1, berdasarkan hasil perhitungan persamaan (1) nilai $q_{mix,i}/q_{0,i}$ Cd(II) sebesar 0,99. Nilai tersebut menunjukkan interaksi antara ion Pb(II) dan Cd(II) mengarah pada antagonis hingga non-interaksi. Sebaliknya, nilai $q_{mix,i}/q_{0,i}$ Pb(II) sebesar 2,32 yang menunjukkan adanya efek sinergisitas antar ion. Hal tersebut mengindikasikan pada rasio Pb(II) dan Cd(II) yang sama, Pb(II) dapat menempati situs adsorpsi karena elektronegativitas lebih tinggi, laju adsorpsi lebih tinggi, sifat difusi lebih tinggi, dan afinitas adsorpsi lebih tinggi dibanding Cd(II) [11].

Kitosan termodifikasi bahan alam anorganik

Senyawa anorganik banyak tersedia pada tanah dan sedimen. Modifikasi kitosan dengan bahan alam anorganik ditujukan untuk meningkatkan adsorpsi karena bahan alam anorganik diketahui memiliki kapasitas tukar kation yang baik [15]. Futralan, *et.al* [16] telah melakukan modifikasi kitosan dengan bentonit dalam rangka meningkatkan stabilitas mekanik, ketahanan terhadap asam, dan aksesibilitas situs ikatan kitosan. Adsorben digunakan untuk menyerap ion logam sistem biner, yaitu Pb(II)-Ni(II), Pb(II)-Cu(II), dan Cu(II)-Ni(II). Kapasitas adsorpsi pada sistem biner lebih rendah dibanding sistem tunggal yang mengindikasikan adanya kompetisi kuat antar ion logam untuk berikatan dengan gugus fungsi kitosan-bentonit. Berdasarkan hasil pengamatan terhadap ketiga sistem biner, Pb(II) lebih disukai untuk diserap dibanding Cu(II) dan Ni(II).

Hal tersebut disebabkan oleh elektronegativitas ion logam dengan urutan Pb(II) (2,33) > Cu(II) (1,95) > Ni(II) (1,91) yang membuat ada tarikan lebih pada situs aktif adsorben, yaitu gugus hidroksil dan amina. Nitrogen pada gugus amina dan oksigen pada gugus hidroksil memiliki pasangan elektron bebas yang dapat membentuk ikatan kovalen dengan kation logam. Hasil perhitungan menunjukkan peningkatan temperatur menurunkan kapasitas adsorpsi yang menandakan proses adsorpsi bersifat eksotermik [16].

Mineral *rectorite* dimanfaatkan untuk meningkatkan performa kitosan sebagai adsorben karena memiliki luas permukaan dan kapasitas penukar kation yang tinggi. Adsorben digunakan untuk mengamati penyerapan pada sistem tersier Cd(II), Cu(II), dan Ni(II). Hasil menunjukkan adsorpsi setiap ion tunggal

berkurang dengan adanya ion lain karena adanya kompetisi untuk situs aktif yang sama pada permukaan adsorben. Persentase pemisahan Cu(II) lebih tinggi dibanding ion logam lain. Hal tersebut dapat dijelaskan dengan koefisien adsorpsi kompetitif. Koefisien tersebut mendeskripsikan fenomena adsorpsi kompetitif antara dua logam dari sistem biner. Hasil perhitungan menunjukkan koefisien adsorpsi Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) yang mengindikasikan Cu(II) tertarik lebih kuat ke adsorben dibanding Cd(II) dan Ni(II) [17].

Senyawa anorganik lain yang dapat digunakan untuk membantu kitosan menyerap ion logam dari air limbah adalah tanah diatom. Kapasitas adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) pada sistem tunggal yaitu masing-masing 175,22 mg/g dan 149,64 mg/g. Kapasitas adsorpsi kedua ion pada sistem biner lebih rendah dibanding adsorpsi sistem tunggal, yaitu Pb(II) sebesar 141 mg/g dan Ni(II) sebesar 93,8 mg/g. Kapasitas adsorpsi kedua ion pada sistem biner lebih rendah dibanding adsorpsi sistem tunggal disebabkan oleh kompetisi antar ion untuk berikatan dengan situs aktif adsorben. Adsorben menyerap Pb(II) lebih banyak dibanding Ni(II) yang mengindikasikan kitosan/tanah diatom lebih selektif dan memiliki afinitas lebih tinggi terhadap Pb(II). Namun demikian, jika kapasitas adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) pada sistem biner dijumlahkan maka sebenarnya adsorben mampu menyerap total ion logam sebesar 234,8 mg/g. Nilai tersebut lebih tinggi dibanding kapasitas adsorpsi kitosan/tanah diatom per ion pada sistem tunggal [18].

Sellaoui, *et.al* [19] mencoba mengombinasikan kitosan dengan bentonit untuk adsorpsi sistem biner. Komposit menyerap Cd(II) dan Pb(II) lebih banyak untuk semua temperatur pada sistem tunggal dibanding sistem biner. Namun demikian, peningkatan temperatur meningkatkan kapasitas adsorpsi kedua ion logam pada sistem biner. Hal tersebut mengindikasikan proses endotermis terjadi pada sistem tunggal dan biner. Peningkatan temperatur membuat terbentuknya situs aktif baru pada permukaan adsorben yang dapat berpartisipasi pada penyerapan ion dan menyumbang ikatan. Kapasitas adsorpsi pada sistem biner lebih rendah dari sistem tunggal yang menunjukkan bahwa fenomena yang terjadi adalah antagonis.

Untuk mendapatkan informasi lebih jauh dari data hasil eksperimen, Sellaoui, *et.al* [19] mengembangkan satu set model analitik yang menggunakan teori fisika statistik. Pada model

adsorpsi biner, diasumsikan serapan Cd(II) dan Pb(II) terjadi pada situs aktif yang sama di permukaan komposit bentonit – kitosan. Dari hasil permodelan, kapasitas Cd(II) lebih tinggi dari Pb(II). Hal tersebut disebabkan karena jari-jari ion Cd(II) lebih kecil dari ion Pb(II) ($0,97 < 1,20 \text{ \AA}$). Ion dengan ukuran lebih kecil memiliki afinitas lebih besar ke situs aktif adsorben karena dapat memfasilitasi difusi yang lebih cepat dan menurunkan fenomena *steric hindrance*. Selain itu, dari data energi adsorpsi terlihat energi adsorpsi tiap ion pada sistem biner lebih kecil dibanding sistem tunggal. Kedua ion logam menunjukkan kecenderungan lebih terserap pada situs yang memiliki energi tinggi seperti gugus -OH.

Mineral *halloysite* juga telah dicoba dikombinasikan dengan kitosan untuk pemisahan ion Pb(II) dan Cd(II) pada sistem biner. Kitosan dan *halloysite* bersifat hidrofilik sehingga komposit mengalami *swelling*. Pada sistem biner, persentase pemisahan Pb(II) dan Cd(II) lebih rendah dibanding sistem tunggal sehingga dapat diindikasikan ada efek antagonis pada sistem biner. Terjadi adsorpsi kompetitif pada situs aktif yang sama. Namun demikian, persentase pemisahan Pb(II) lebih tinggi dari Cd(II). Hal tersebut disebabkan nilai potensial standar reduksi, berat atom, dan elektronegativitas Pb(II) lebih tinggi dari Cd(II) [20].

Mineral tanah seperti *vermiculite* (VMT) yang terdiri atas silika tetrahedral berikatan dengan magnesium oktahedral digunakan sebagai bahan penyusun adsorben komposit kitosan dengan tujuan meningkatkan luas permukaan. VMT diketahui memiliki luas area yang besar. Untuk dapat meningkatkan kemampuan komposit adsorben dalam penyerapan ion logam, Chen, *et.al* [20] memodifikasi VMT dengan ion Fe(III) kemudian dicampur dengan kitosan. Adsorben tersebut digunakan untuk memisahkan Cd(II) dan Cr(VI) secara simultan.

Adanya ion Fe(III) pada komposit adsorben CTS-Fe-VMT menunjukkan peningkatan kapasitas adsorpsi Cd(II) tiga kali lebih tinggi pada sistem biner Cd(II) dan Cr(VI) dalam bentuk HCrO_4^- atau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Kapasitas adsorpsi anion Cr(VI) meningkat dari sistem tunggal sebesar 0,576 mg/g menjadi 0,991 mg/g pada sistem biner. Peningkatan kapasitas adsorpsi kedua ion menunjukkan adanya fenomena sinergisitas serapan. Peningkatan kapasitas adsorpsi ion Cd(II) dan anion Cr(VI) melibatkan beberapa proses, yaitu [21]:

(1) Ion Cd(II) berikatan dengan gugus amino dan hidroksil pada kitosan,

(2) Ada dorongan dari anion Cr(VI) pada ion Cd(II) (*anion shielding effect*) sehingga Cd(II) berikatan pada gugus amino sementara HCrO_4^- diadsorpsi melalui gaya elektrostatis pada VMT, dan

(3) Ada dorongan dari ion Cd(II) pada anion Cr(VI) sehingga HCrO_4^- membentuk khelat dengan Fe(III) sementara Cd(II) diadsorpsi oleh tarikan elektrostatis pada VMT.

Kitosan termodifikasi material lain

a. Pengikat silang ganda (epiklorohidrin-tripolifosfat)

Kitosan terikat silang ganda oleh epiklorohidrin (ECH) dan tripolifosfat (TPP) digunakan untuk mengamati adsorpsi Cu(II) dan Cd(II) pada sistem biner. Hasil penelitian menunjukkan penambahan konsentrasi ion Cd(II) menyebabkan penurunan adsorpsi Cu(II) dibanding sistem tunggal. Hal yang sama juga terjadi ketika meningkatkan konsentrasi ion Cu(II). Namun demikian, adanya ion Cu(II) dalam larutan lebih berpengaruh terhadap penyerapan Cd(II) dibanding ion Cd(II) untuk penyerapan Cu(II) yang menandakan afinitas adsorben terhadap $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$ [22].

Berdasarkan teori HSAB, atom oksigen pada gugus tripolifosfat yang ditambahkan pada kitosan dapat dikategorikan sebagai basa keras. Atom ini berkoordinasi dengan baik dengan ion logam yang bersifat asam keras. Cu(II) tergolong asam *intermediate* sementara Cd(II) termasuk asam lunak karena nilai polarisabilitasnya tinggi dan memiliki jari-jari atom lebih besar. Jari-jari ion Cu ($0,73 \text{ \AA}$) < Cd ($0,95 \text{ \AA}$) dan jari-jari ion terhidrasi Cu ($4,19 \text{ \AA}$) < Cd ($4,26 \text{ \AA}$). Selain itu, nilai elektronegativitas Cu (1,9) > Cd (1,69). Hal-hal tersebut menjelaskan afinitas adsorben lebih tinggi terhadap Cu(II) dibanding Cd(II) [22].

b. Etilen glikol-bis(2-aminoetiler)-N,N',N'-asam tetraasetat (EGTA)

Hasil perhitungan menggunakan perangkat lunak MINEQL menunjukkan EGTA memiliki 8 situs pembentukan kompleks dengan ion logam sementara EGTA-kitosan memiliki 7 situs karena 1 gugus karboksil berikatan dengan kitosan. Adsorpsi sistem biner oleh kitosan termodifikasi EGTA menunjukkan kapasitas penyerapan Cd(II) saat rasio konsentrasi Cd(II):Pb(II) 2:1 memiliki nilai yang lebih tinggi dibanding kapasitas penyerapan Cd(II) sistem tunggal. Kapasitas adsorpsi Pb(II) juga lebih tinggi pada sistem dua komponen saat rasio konsentrasi Cd(II):Pb(II) 1:2 dibanding kapasitas adsorpsi Pb(II) sistem satu

komponen. Fenomena tersebut mengindikasikan adanya sinergi positif pembentukan khelat dan interaksi elektrostatis. Adsorben EGTA-kitosan memiliki selektivitas dan afinitas lebih tinggi untuk ion Cd(II) dibanding Pb(II). Hal tersebut kemungkinan disebabkan oleh konstanta stabilitas khelat Cd(II)-EGTA lebih tinggi dibanding Pb(II)-EGTA ($\lg K_1 \text{ Cd(II)} = 16,32 > \lg K_1 \text{ Pb(II)} = 14,69$) [4].

c. Biochar

Biochar merupakan biomassa yang dipanaskan sehingga menghasilkan karbon yang memiliki luas permukaan besar, berpori, serta banyak gugus fungsi. Biochar dikombinasikan dengan kitosan sebagai adsorben pada sistem multi-ion yaitu Pb(II), Cd(II), dan Cu(II) telah dicoba oleh Deng, *et.al* [23]. Biochar dan kitosan dicampur lalu dimodifikasi dengan *pyromellitic dianhydride* (PMDA). Penambahan PMDA dimaksudkan untuk meningkatkan jumlah gugus fungsi karboksil sehingga diharapkan dapat meningkatkan penyerapan ion logam.

Penambahan kitosan dan modifikasi dengan PMDA mengubah struktur dan komposisi fasa biochar. Luas permukaan komposit meningkat dua kali lipat dan volume pori meningkat tiga kali dibanding biochar saja. Namun demikian pada sistem multi-ion logam ada penurunan kapasitas adsorpsi oleh komposit. Kapasitas adsorpsi ion Cu(II), Cd(II), dan Pb(II) menurun dengan nilai masing-masing sebesar 13,78%, 48,2%, dan 68,05%. Penurunan Cu(II) yang lebih sedikit dibanding Cd(II) dan Pb(II) mengindikasikan komposit lebih selektif terhadap Cu(II) daripada Cd(II) dan Pb(II). Penyerapan terjadi melalui mekanisme adsorpsi secara fisik, pengendapan,

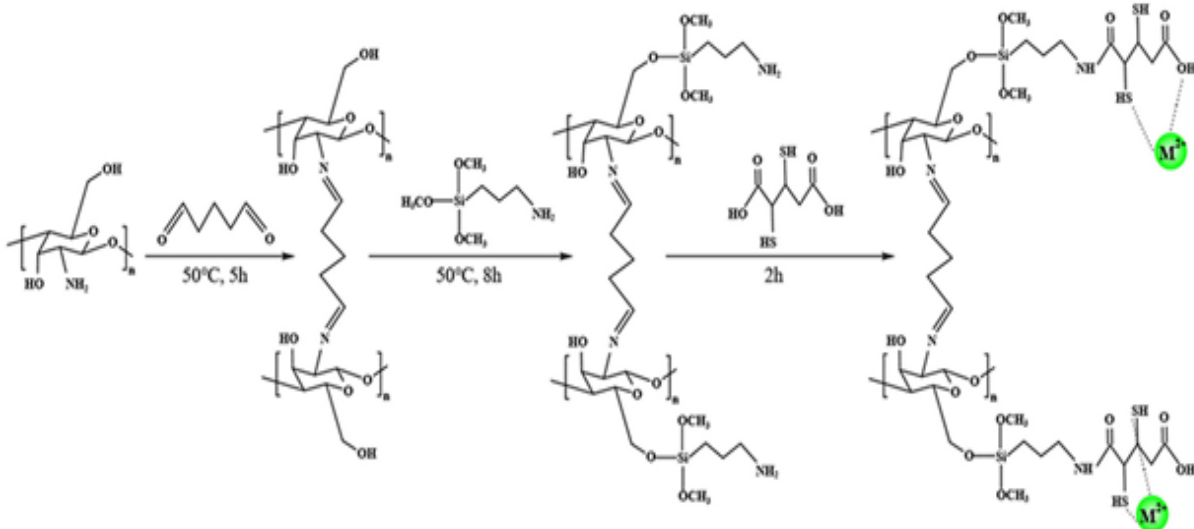
pertukaran ion, dan pembentukan kompleks pada permukaan adsorben, serta terjadi oksidoreduksi [23].

d. Polimer

Sharma, *et.al* [24] melakukan penelitian adsorpsi sistem kuaterner ion Pb(II), Cu(II), Fe(II), dan Cr(VI) pada pH 7, temperatur 25 °C dan waktu kontak 6 jam untuk kitosan yang terikat silang pada polimer akrilamid dan asam akrilat. Kitosan terikat silang pada asam akrilat mampu menyerap Cu(II) sebesar 96,00%, Pb(II) 92,4%, Fe(II) 81,60%, dan Cr(VI) 73,20%. Kitosan terikat silang pada akrilamid menyerap Cu(II) sebesar 93,2%, Pb(II) 91,4%, Fe(II) 84,8%, dan Cr(VI) 75,20%. Hal tersebut menunjukkan pada sistem kuaterner seluruh kitosan termodifikasi polimer lebih menyerap Cu(II) dibanding ion logam lain dengan urutan selektivitas Cu(II) > Pb(II) > Fe(II) > Cr(VI).

e. Asam dimerkaptosuksinat (DMSA)

DMSA memiliki dua gugus fungsi sulfhidril dan karboksil sehingga gugus fungsi tersebut dapat berinteraksi dengan ion logam untuk membentuk kompleks non-toksik. Larutan kitosan terikat silang glutaraldehid dibuat menjadi padatan manik kitosan lalu dimodifikasi dengan aminopropil trimetoksi silan (APTES) dan DMSA. Adsorben kemudian dimasukkan ke dalam larutan sistem tersier, yaitu larutan yang mengandung Pb(II), Cu(II), dan Cd(II). Hasil penelitian menunjukkan jumlah adsorpsi ketiga ion tersebut menurun dibandingkan adsorpsi tiap ion pada sistem tunggal. Penyerapan Pb(II) paling terganggu karena jari-jari ion Pb(II) (0,119 nm) lebih besar dari Cu(II) (0,073 nm) dan Cd(II) (0,097 nm) [25].



Gambar 4. Mekanisme pembentukan kitosan terikat silang terlapisi APTES dan DMSA [25]

Hasil *review* menunjukkan fenomena yang terjadi pada adsorpsi ion logam multikomponen lebih banyak bersifat antagonis atau kompetitif antar ion yang bersifat mengurangi atau menekan penyerapan ion lain dalam sistem dibanding non-interaksi dan sinergi. Penyerapan Pb(II) dan Cd(II) dalam sistem multikomponen dipengaruhi oleh material yang digunakan untuk memodifikasi kitosan dan ion logam lain yang berada dalam sistem multikomponen. Untuk menyerap Pb(II) dan Cd(II) lebih baik, kitosan telah dimodifikasi dengan material yang mengandung gugus fungsi atom S, N, dan O. Selektivitas material yang digunakan pada kitosan cenderung bervariasi bergantung pada karakteristik ion logam.

Tabel 1. Karakteristik ion Pb(II), Cd(II), Cu(II), dan Ni(II)

Ion Logam	Jari-jari Ion (nm)	Elektronegativitas
Pb(II)	0,119	2,33
Cd(II)	0,095	1,69
Cu(II)	0,073	1,95
Ni(II)	0,069	1.91

Ion logam lain yang paling banyak digunakan dalam pengamatan adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) adalah ion-ion yang biasanya muncul bersama-sama ion tersebut dalam air alam dan air limbah, yaitu Cu(II) dan Ni(II). Setiap ion memiliki logam memiliki karakteristik seperti jari-jari dan elektronegativitas dengan nilai yang berbeda seperti terlihat pada Tabel 1. Jari-jari ion lebih berperan dalam penyerapan secara simultan untuk kitosan termodifikasi oleh material seperti pengikat silang ganda (epiklorohidrin-tripolifosfat) dan asam dimerkaptosuksinat. Cu(II) dan Cd(II) lebih mudah diserap oleh kedua adsorben tersebut dibanding Pb(II).

Namun demikian, ada pula material yang memiliki kecenderungan untuk mengikat ion logam bergantung pada elektronegativitas ion logam tersebut seperti kitosan-bentonit yang menghasilkan selektivitas Pb(II) > Cu(II) > Ni(II). Afinitas kitosan dalam mengikat ion Cu(II) lebih tinggi dibanding ion Ni(II) karena kombinasi kompleks khelat dan ikatan elektrostatik yang terbentuk antara kitosan termodifikasi dengan Cu(II) lebih stabil dibanding Ni(II) [26]. Kombinasi antara jari-jari dan elektronegativitas

menghasilkan indeks kovalen yang lebih berperan dalam penyerapan Pb(II) pada kitosan-Fe₃O₄ termodifikasi gugus fungsi. Selektivitas nanofiber kitosan/Fe₃O₄-NH₂-SH untuk Pb(II) > Ni(II) dan kitosan-Fe₃O₄-*xanthate* untuk Pb(II) > Cu(II). Kombinasi antara muatan dan jari-jari ion menghasilkan energi bebas hidrasi yang lebih berperan dalam selektivitas Cd(II) > Ni(II) pada nanofiber PVA/kitosan/ZnO-NH₂.

Potensi Penerapan Kitosan Termodifikasi untuk Penyerapan Ion Logam secara Simultan pada Sistem Multikomponen di Indonesia

Potensi penerapan adsorben berupa kitosan termodifikasi untuk penyerapan ion logam secara simultan multikomponen seperti air sungai dan air limbah dapat ditinjau dari dua aspek. Aspek pertama adalah bahan baku utama kitosan yang mudah didapatkan di Indonesia, yaitu kulit udang dan cangkang kepiting. Tingginya produksi udang dan kepiting menghasilkan peningkatan limbah kulit udang dan cangkang kepiting. Pada negara berkembang seperti Indonesia, kulit udang dan cangkang kepiting sering dibuang begitu saja ke tempat pembuangan atau laut. Porsi limbah kulit udang dari hasil produksi mencapai 30 – 70% sementara proporsi cangkang dari bagian tubuh kepiting setelah pengupasan adalah 52,59% [27, 28].

Limbah kulit udang mengandung kitin sebanyak 20 – 36,61% yang terdapat pada kepala, kulit, dan ekor dari udang. Kitosan sebanyak minimal 50% bisa didapatkan dari kitin [29]. Produksi udang nasional mencapai 856.753 ton [30]. Dari uraian data tersebut, Apabila limbah kulit udang hasil produksi minimal 30% maka perkiraan minimal kitosan yang dapat diproduksi di Indonesia sebanyak 25.703 ton per tahun.

Cangkang kepiting yang diolah lebih lanjut dengan proses deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi, dan deasetilasi bisa mendapatkan kitosan sebesar 22,66% [31]. Produksi kepiting pada tahun 2020 mencapai 14.000 ton [32] sehingga limbah cangkang kepiting yang dihasilkan minimal 7.362 ton. Dari jumlah tersebut, perkiraan minimal kitosan dari cangkang kepiting sebesar 1.668 ton per tahun sehingga perkiraan total kitosan yang dapat dihasilkan dari limbah kulit udang dan cangkang kepiting sebanyak 27.371 ton per tahun. Hal tersebut menunjukkan bahwa ketersediaan

kitosan di Indonesia melimpah.

Aspek kedua yang menunjang aplikasi kitosan termodifikasi untuk penyerapan ion logam secara simultan pada sistem multikomponen di Indonesia adalah aktivitas industri yang menghasilkan limbah cair mengandung logam berat. Limbah cair industri dibuang pada air sungai yang digunakan untuk berbagai aktivitas kehidupan. Beberapa perairan di wilayah Sumatera, Jawa, Kalimantan, dan Sulawesi menunjukkan kandungan logam berat seperti Hg, Cd, Pb, dan Cu. Salah satu contoh perairan Sumatera berupa muara sungai di Kota Padang menunjukkan nilai Cd di atas nilai baku mutu air. Contoh lain pada perairan pulau Jawa seperti air sungai di daerah Jogjakarta mengandung Pb yang melebihi ambang batas. Selain itu, kandungan logam dalam sedimen air sungai menunjukkan tren melebihi nilai baku mutu [33, 34, 35].

Berdasarkan kajian terhadap potensi bahan baku dengan ketersediaan melimpah dan meningkatnya volume limbah cair akibat aktivitas industri yang berpotensi mengandung logam berat untuk perairan, penelitian tentang kitosan dan kitosan termodifikasi di Indonesia untuk mengoptimasi fungsi kitosan sebagai adsorben ion logam pada air dan air limbah telah banyak dilakukan. Kitosan dapat dimodifikasi dengan silika murni maupun silika yang berasal dari sekam padi untuk adsorpsi Cd(II) maupun Pb(II) [36,37]. Kitosan juga dapat difungsionalisasi dengan asam benzoat maupun alumina untuk penyerapan kromium [38, 39]. Oleh sebab itu, kitosan termodifikasi untuk penyerapan ion logam secara simultan pada sistem multikomponen seperti air sungai dan air limbah di Indonesia potensial untuk dikembangkan.

KESIMPULAN

Penelitian-penelitian pengembangan kitosan untuk adsorpsi ion logam multikomponen telah dilakukan dalam 10 tahun terakhir. Kitosan telah dimodifikasi dengan nanopartikel, partikel magnetik, bahan alam anorganik, atau material lain untuk meningkatkan performa kitosan dalam adsorpsi dan ketahanan kitosan secara mekanik. Adanya ion lain berupa sistem biner, tersier, maupun kuarter di dalam sistem menurunkan kapasitas adsorpsi kitosan termodifikasi sehingga cenderung bersifat antagonis dibanding non-interaksi dan sinergi. Hal tersebut disebabkan jumlah situs yang tersedia pada permukaan adsorben terbatas dan interaksi tolak menolak antara ion logam dalam larutan. Selektivitas kitosan termodifikasi untuk ion Pb(II) dan Cd(II)

dalam sistem multikomponen bergantung pada penggunaan material untuk modifikasi kitosan dan karakteristik ion logam seperti jari-jari dan elektronegativitas.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada reviewer dan editor yang telah memberikan saran dan masukan serta membantu menelaah naskah untuk dapat diterbitkan di *The Indonesian Green Technology Journal*.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Misra, RK., Jain, SK., and Khatri, PK. 2011. Iminodiacetic Acid Functionalized Cation Exchange Resin for Adsorptive Removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from Their Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 185(2–3). 1508–1512
- [2]. Chen, C., and Wang, J. 2008. Removal of Pb²⁺, Ag⁺, Cs⁺ and Sr²⁺ from Aqueous Solution by Brewery's Waste Biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 151(1). 65–70
- [3]. Wang, J., and Chen, C. 2009. Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnology Advances*. 27(2). 195–226
- [4]. Zhao, F., Repo, E., Yin, D., and Sillanpää, MET. 2013. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by A Novel EGTA-Modified Chitosan Material: Kinetics and Isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*. 409. 174–182
- [5]. Zhu, Y., Hu, J., and Wang, J. 2012. Competitive Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto Xanthate-Modified Magnetic Chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 221–222. 155–161
- [6]. Jayasanthi Kumari, H., Krishnamoorthy, P., Arumugam, TK., Radhakrishnan, S., and Vasudevan, D. 2017. An Efficient Removal of Crystal Violet Dye from Wastewater by Adsorption onto TLAC/Chitosan Composite: A Novel Low-Cost Adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*. 96. 324–333
- [7]. Aizat, MA., and Aziz, F. 2019. Chitosan Nanocomposite Application in Wastewater Treatments. In *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. Elsevier. Oxford
- [8]. Aranaz, I., Alcántara, AR., Civera, MC., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A., and Acosta, N. 2021. Chitosan: An Overview of

- Its Properties and Applications. *Polymers*. 13(19). 3256
- [9]. Younes, I., and Rinaudo, M. 2015. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*. 13(3). 1133–1174
- [10]. Azeman, NH., Arsad, N., and A Bakar, AA. 2020. Polysaccharides as the Sensing Material for Metal Ion Detection-Based Optical Sensor Applications. *Sensors*. 20(14). 3924
- [11]. Shahbazi, A., Marnani, NN., and Salahshoor, Z. 2019. Synergistic and Antagonistic Effects in Simultaneous Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions onto Chitosan Functionalized EDTA-Silane/mGO. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 22. 101398
- [12]. Bozorgi, M., Abbasizadeh, S., Samani, F., and Mousavi, SE. 2018. Performance of Synthesized Cast and Electrospun PVA/chitosan/ZnO-NH₂ Nano-adsorbents in Single and Simultaneous Adsorption of Cadmium and Nickel Ions from Wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 25(18). 17457–17472
- [13]. Jafarnejad, M., Asli, MD., Taromi, FA., and Manoochehri, M. 2020. Synthesis of Multi-functionalized Fe₃O₄-NH₂-SH Nanofiber Based on Chitosan for Single and Simultaneous Adsorption of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous System. *International Journal of Biological Macromolecules*. 148. 201–217
- [14]. Fan, C., Li, K., Li, J., Ying, D., Wang, Y., and Jia, J. 2017. Comparative and Competitive Adsorption of Pb(II) and Cu(II) using Tetraethylenepentamine Modified chitosan/CoFe₂O₄ Particles. *Journal of Hazardous Materials*. 326. 211–220
- [15]. He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, RL., Theng, BKG., and Bergaya, F. 2014. Synthesis of Organoclays: A Critical Review and Some Unresolved Issues. *Applied Clay Science*. 100. 22–28
- [16]. Futralan, CM., Kan, C.-C., Dalida, ML., Hsien, K.-J., Pascua, C., and Wan, M.-W. 2011. Comparative and Competitive Adsorption of Copper, Lead, and Nickel using Chitosan Immobilized on Bentonite. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 528–536
- [17]. Zeng, L., Chen, Y., Zhang, Q., Guo, X., Peng, Y., Xiao, H., Chen, X., and Luo, J. 2015. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) Ions by Cross-linking Chitosan/Rectorite Nano-hybrid Composite Microspheres. *Carbohydrate Polymers*. 130. 333–343
- [18]. Salih, SS., and Ghosh, TK. 2018. Highly Efficient Competitive Removal of Pb(II) and Ni(II) by Chitosan/Diatomaceous Earth Composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6(1). 435–443
- [19]. Sellaoui, L., Soetaredjo, FE., Ismadji, S., Bonilla-Petriciolet, A., Belver, C., Bedia, J., Ben Lamine, A., and Erto, A. 2018. Insights on the Statistical Physics Modeling of the Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions on Bentonite-Chitosan Composite in Single and Binary Systems. *Chemical Engineering Journal*. 354. 569–576
- [20]. Maity, J., and Ray, SK. 2018. Chitosan Based Nano Composite Adsorbent—Synthesis, Characterization and Application for Adsorption of Binary mixtures of Pb(II) and Cd(II) from Water. *Carbohydrate Polymers*. 182. 159–171
- [21]. Chen, M., Guo, Q., Pei, F., Chen, L., Rehman, S., Liang, S., Dang, Z., and Wu, P. 2020. The role of Fe(III) in Enhancement of Interaction Between Chitosan and Vermiculite for Synergistic Co-removal of Cr(VI) and Cd(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 606. 125356
- [22]. Laus, R., and de Fávère, VT. 2011. Competitive Adsorption of Cu(II) and Cd(II) Ions by Chitosan Crosslinked with Epichlorohydrin–Triphosphate. *Bioresource Technology*. 102(19). 8769–8776
- [23]. Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., and Yan, Z. 2017. Competitive Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto Chitosan-pyromellitic Dianhydride Modified Biochar. *Journal of Colloid and Interface Science*. 506. 355–364
- [24]. Sharma, RKr., Lalita, and Singh, AP. 2017. Sorption of Pb(II), Cu(II), Fe(II) and Cr(VI) Metal Ions onto Cross-linked Graft Copolymers of Chitosan with Binary Vinyl Monomer Mixtures. *Reactive and Functional Polymers*. 121. 32–44
- [25]. Yang, Y., Zeng, L., Lin, Z., Jiang, H., and Zhang, A. 2021. Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ by Sulfhydryl Modified Chitosan Beads. *Carbohydrate Polymers*. 274. 118622
- [26]. Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., and Zarghan, A. 2012. Adsorption of Copper and Nickel Ions on Macroporous Chitosan Membrane: Equilibrium Study. *Applied Surface Science*. 258(19). 7732–7743

- [27]. Suptijah, P., Jacob, AM., and Mursid, S. 2010. Teknik Peranan Kitosan dalam Peningkatan Pertumbuhan Tomat (*Lycopersicum esculentum*) selama Fase Vegetatif. *Akuatik-Jurnal Sumberdaya Perairan*. 4(1). 9 -14
- [28]. Amalia, KP., Ekayani, M., and Nurjanah. 2021. Pemetaan dan Alternatif Pemanfaatan Limbah Cangkang Rajungan di Indonesia. *JPHPI*. 24(3). 310 – 218
- [29]. Nurhikmawati, F., Manurung, M., and Laksmiwati, AAIA. 2014. Penggunaan Kitosan dari Limbah Kulit Udang sebagai Inhibitor Keasaman Tuak. *Jurnal Kimia*. 8(2). 191 – 197
- [30]. Kementerian Kelautan dan Perikanan Republik Indonesia. 2021. Terobosan KKP Genjot Produksi Budidaya Udang Nasional. <https://kkp.go.id/artikel/33929-terobosan-kkp-genjot-produksi-budidaya-udang-nasional>. Diakses pada tanggal 7 April 2022
- [31]. Tanasale, MFJDP., Killay, A., and Laratmase, MS. 2012. Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena. *Jurnal Natur Indonesia*. 14(2). 165 – 171
- [32]. Syukro, R. 2021. 2024 Nilai Produksi Perikanan Budidaya Naik Capai Rp 250 Triliun. <https://www.beritasatu.com/ekonomi/841135/2024-nilai-produksi-perikanan-budidaya-naik-capai-rp-250-triliun>. Diakses pada tanggal 8 April 2022
- [33]. Siregar, TH., and Murtini, JT. 2008. Kandungan Logam Berat pada Beberapa Lokasi Perairan Indonesia pada Tahun 2001 sampai dengan 2005. *Squalen*. 3(1). 7 – 15
- [34]. Siswoyo, E., and Habibi, GF. 2018. Sebaran Logam Berat Kadmium(Cd) dan Timbal (Pb) pada Air Sungai dan Sumur di Daerah Sekitar Tempat Pembuangan Akhir (TPA) Wukirsari Gunung Kidul, Yogyakarta. *Jurnal Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan*. 8(1). 1 – 6
- [35]. Roza, SY., and Muhelni, L. 2019. Analisis Kandungan Cd, Cu, dan Pb pada Air Permukaan dan Sedimen Permukaan di Muara-muara Sungai Kota Padang. *Jurnal Akuatika Indonesia*. 4(1). 1 – 5
- [36]. Ali, M., Mulyasuryani, A., and Sabarudin, A. 2013. Adsorption of Cadmium by Silica Chitosan. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2(2). 62 – 66
- [37]. Widwastuti, H., Mulyasuryani, A., and Sabarudin, A. 2013. Extraction of Pb²⁺ using Silica from Rice Husks Ash (RHA)-Chitosan as Solid Phase. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2(1). 42 – 47
- [38]. Sabarudin, A., and Motomizu, S. 2013. Functionalization of Chitosan with 3,4,5-Trihydroxy Benzoic Acid Moeity for the Uptake of Chromium Species. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2(1). 48 – 54
- [39]. Darjito, D., Purwonugroho, D., and Ningsih, R. 2014. The Adsorption of Cr(VI) using Chitosan-Alumina Adsorbent. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 3(2).53 – 61